

# Untersuchung der Stabilität und Orientierung von organischen halbleitenden Polymeren

## Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Andreas Früh  
aus Herrenberg

Tübingen  
2020

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:	29.10.2020
Stellvertretender Dekan:	Prof. Dr. József Fortágh
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Thomas Chassé
2. Berichterstatter:	Apl. Prof. Dr. Dines Christen

## **Eigenständigkeitserklärung:**

Ich erkläre hiermit, dass ich die Arbeit selbstständig angefertigt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, die entsprechend als solche gekennzeichnet sind. Weiterhin versichere ich, dass die Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist. Die entsprechenden Teile dieser Arbeit, die bereits in wissenschaftlichen Verlagen veröffentlicht wurden, sind in der Publikationsliste aufgeführt. Die eingereichten Exemplare stimmen miteinander überein.

**Andreas Christian Früh, Tübingen den 04.07.2020**

# Publikationsliste

## Wissenschaftliche Publikationen

Andreas Früh, Hans-Joachim Egelhaaf, Holger Hintz, Dustin Quinonis, Heiko Peisert und Thomas Chassé, **PMMA as an effective protection layer against the oxidation of P3HT and MDMO-PPV by ozone**, *J Mater Res.* **2018**;33(13):1891-1901. DOI:10.1557/jmr.2018.74.

Ralf Einholz, Treliant Fang, Robert Berger, Peter Grüninger, Andreas Früh, Thomas Chassé, Reinhold F. Fink, Holger F. Bettinger, **Heptacene: Characterization in Solution, in the Solid State, and in Films**, *Journal of the American Chemical Society: J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 12, 4435-4442, DOI: 10.1021/jacs.6b13212.

„Wavelength dependend degradation of PCPDTBT and PDTSTzTz.“ Manuskript vor Publikation.

„Mechanisms of Ozonation in Protected and Unprotected Organic Semiconductor Films“ Manuskript vor Publikation.

## Posterpräsentationen

Andreas Früh, H. Hintz, H. Peisert, H.-J. Egelhaaf, T. Chassé, Bunsentagung 2018 – Hannover – Kinetics in the Real World, **Ozone degradation of P3HT and MDMO-PPV and the influence of protective polymer layers**, 10.05.2018 – 12.05.2018, (P 01.21).

Andreas Frueh, Ulf Dettinger, Heiko Peisert, Hans-Joachim Egelhaaf, Thomas Chassé, DPG Konferenz in Regensburg, **Pathways of polymer degradation of PCPDTBT and PDTSTzTz**, 31.03 – 5.04.2019, (DS 14.46, DS 117).

Andreas Früh, Sven Bölke, Florian Trilling, Ullrich Scherf, Thomas Chassé and Heiko Peisert, DPG Konferenz in Regensburg, **Molecular orientation of diketopyrrolopyrrole (DPP)-based donor-acceptor copolymers in thin films**, 31.03 – 5.04.2019, (CPP 37.39).

Andreas Frueh, Hans-Joachim Egelhaaf, Heiko Peisert, Thomas Chassé, DPG Konferenz in Berlin, **Influence of PMMA protection layers on Ozone degradation of P3HT and MDMO-PPV**, 11.03 – 16.03.2018, (CPP 383).

Andreas Frueh, Heiko Peisert, Hans-Joachim Egelhaaf Ulf Dettinger and Thomas Chassé, DPG Konferenz in Dresden, **Photo-Degradation studies of PDTSTzTz polymer and polymer:PC[60]BM blends for application in organic photovoltaics**, 19.03. – 24.03.2017, (DS 44.41, DS 185)

Ulf Dettinger, Hans Joachim Egelhaaf, Andreas Früh, Heiko Peisert, and Thomas Chassé, DPG Konferenz in Regensburg, **Impact of PC[60]BM on the Photo-Degradation of PCPDTBT**, 06.03 – 11.03.2016, (CPP 30.35 B2)

## Verwendete Abkürzungen

<b>(FT)IR</b>	(Fourier-Transformations) Infrarot Spektroskopie
<b>(PM-)IRRAS</b>	(Polarisations-Modulations-)Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
<b>µm</b>	Mikrometer
<b>AFM</b>	Atom-Kraft-Mikroskopie
<b>AM1.5</b>	Air mass 1.5 (Luftmasse: Einfallswinkel 48,2°, globale Bestrahlungsstärke ~1000 W/m <sup>2</sup> , Norm IEC 904-3 (1989) Teil III)
<b>ATR</b>	attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
<b>BBT</b>	[4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole
<b>BDT</b>	2,6-bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(octylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene
<b>BT</b>	2,1,3-benzothiadiazole
<b>CPDT</b>	Cyclopentadithiophen
<b>DFT</b>	Dichte Funktional Theorie
<b>DLα-TGS</b>	deutertem L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat
<b>DMPO</b>	5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide
<b>EA</b>	Elektronenakzeptor
<b>ED</b>	Elektronendonator
<b>EDPPF</b>	6,17-Dibromo-8,8,19,19-tetraoctyl-8H,19H-fluoreno[3'',2'':7',8']indolizino[2'1':3,4]pyrrolo[2,1-a]indeno[1,2-g]isoquinoline-10,21-dione
<b>EDPPT</b>	2,9-Dibromo-3,10-bisdodecylthieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizine-7,14-dione
<b>FF</b>	Füllfaktor (fill factor)
<b>FQ</b>	Fluoreszenz Quenching (Fluoreszenzlöschung)
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>IT-4F</b>	3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene
<b>ITO</b>	Indium-Zinnoxid
<b>KBr</b>	Kaliumbromid
<b>LED</b>	light-emitting diodes (Leuchtdioden)
<b>LN-MCT</b>	Liquid Nitrogen cooled mercury-cadmium-tellur (HgCdTe)
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>MDMO-PPV</b>	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
<b>MEH-PPV</b>	Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
<b>MFC</b>	mass flow controller (Massendurchflussregler)
<b>MIBK</b>	Methylisobutylketon
<b>nm</b>	Nanometer
<b>OFET</b>	Organischer Feldeffekttransistor
<b>OPV</b>	Organische Photovoltaik
<b>P3HT</b>	poly(3-hexyl-thiophene)
<b>PC60BM</b>	[6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> Buttersäuremethylester
<b>PCAI</b>	Polyvinylalkohol

<b>PCBM</b>	([6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> Buttersäuremethylester)
<b>PCPDTBBT</b>	(poly [2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,8-(benzobis[1,2-c;4,5-c']thiadiazole)])
<b>PCPDTBT</b>	poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]
<b>PCPDTQ</b>	poly-[2,6-(4,4-bis(2-ethyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-5,8-(2,3-dioctylquinoxaline)]
<b>PCPDTTBTT</b>	poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)4H-cyclopenta-[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,8-(bis(thiophene-2-yl)-benzobis[1,2-c;4,5-c']thiadiazole)]
<b>PCPDTTBTT</b>	poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7-(bis(thiophene-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole)]
<b>PCPDTzTBTT<sup>3</sup></b>	Poly[7,7-didodecyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-alt-4,7-(bis(thiophene-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole)]
<b>PCPDTzT<sub>H</sub>BT<sub>H</sub>T</b>	Poly[7,7-didodecyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-alt-4,7-(bis(3-hexyl-thiophene-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole)]
<b>PDTSTzTz</b>	poly[4,4'-bis(2-ethylhexyl) dithieno[3,2-b:2',3'-d] silole) -2,6-diyl-alt-[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl) thiazole[5,4-d] thiazole) -1,8-diyl]
<b>PE</b>	Polyethylen
<b>PEDOT:PSS</b>	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonic acid)
<b>PEDPPFBDT<sup>1,2</sup></b>	Copolymer aus 6,17-Dibromo-8,8,19,19-tetraoctyl-8H,19H-fluoreno[3'',2'':7',8']indolizino[2'1':3,4]pyrrolo[2,1-a]indeno[1,2-g]isoquinoline-10,21-dione und 2,6-bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(octylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene
<b>PEDPPFCPDT<sup>1,2</sup></b>	Copolymer aus 6,17-Dibromo-8,8,19,19-tetraoctyl-8H,19H-fluoreno[3'',2'':7',8']indolizino[2'1':3,4]pyrrolo[2,1-a]indeno[1,2-g]isoquinoline-10,21-dione und 4,4-bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene
<b>PEDPPTBDT<sup>1</sup></b>	Copolymer aus 2,9-Dibromo-3,10-bisdodecylthieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizine-7,14-dione und 2,6-bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(octylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene
<b>PEDPPTCPDT<sup>1</sup></b>	Copolymer aus 2,9-Dibromo-3,10-bisdodecylthieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizine-7,14-dione und 4,4-bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene
<b>PEDPPTDTP<sup>1</sup></b>	Und 2,6-bis(trimethylstannyl)-4-(2-octyldodecyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>PS</b>	Polystyrol
<b>PVAc</b>	Polyvinylacetat
<b>PVDF</b>	Polyvinylidenfluorid
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>REM</b>	Rastersondenmikroskopie
<b>RMS</b>	Root Mean Square (Quadratisches Mittel)
<b>ÜDM</b>	Übergangsdipolmoment
<b>UV/VIS</b>	Ultraviolett sichtbar
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
<b>ZnO</b>	Zinkoxid

# Inhaltsverzeichnis

1	Einführung.....	1
1.1	Motivation und Hintergründe.....	1
1.2	Resümee der organischen Elektronik im Bezug dieser Arbeit.....	2
1.3	Stabilität von organischen Solarzellen.....	2
2	Theorie und Grundlagen.....	3
2.1	Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie.....	3
2.2	Schwingungsspektroskopie.....	5
2.2.1	FTIR-Spektroskopie.....	5
2.2.2	Raman Spektroskopie.....	7
2.3	UV/VIS Spektroskopie.....	8
2.4	Photolumineszenz-Spektroskopie und Fluoreszenzlöschung.....	11
2.5	Quantenmechanische Methoden.....	12
2.6	Atomkraftmikroskopie.....	13
2.7	Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Spektroskopie.....	14
2.8	Analyse der molekularen Orientierung.....	16
2.8.1	PMIRRAS.....	16
2.8.2	Koordinatensysteme und Eulersche Winkel.....	19
2.8.3	Orientierungsbestimmung mit der Relativmethode von Debe <sup>88</sup> .....	21
2.9	Organische Elektronik.....	22
2.9.1	Aufbau und Funktionsweise organischer Solarzellen.....	22
2.9.2	Stabilität organischer Halbleiter.....	26
3	Experimenteller Teil.....	31
3.1	Materialien.....	31
3.2	Probenpräparation.....	34
3.2.1	Reinigung der Substrate und Arbeitsmittel.....	34
3.2.2	Schichtherstellung.....	35
3.3	Analytik.....	36
3.3.1	UV/VIS spektroskopische Messungen.....	36
3.3.2	PL spektroskopische Messungen.....	38
3.3.3	IR Analytik.....	40
3.3.4	Raman Analytik.....	41
3.3.5	Atom-Kraft-Mikroskopie.....	41
3.3.6	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	41
3.4	Degradationsaufbauten.....	42
3.4.1	Degradationskammern.....	42
3.4.2	Ozon-Degradationsaufbau.....	43
3.4.3	Degradationsaufbau mit dem Solar Simulator.....	45

3.4.4	Aufbauten für die wellenlängenabhängige Degradation .....	45
3.5	Molekulare Modellierung .....	46
4	Ergebnisse .....	49
4.1	Ozonoxidation .....	50
4.1.1	Ozondegradation von ungeschützten halbleitenden Polymeren .....	50
4.1.2	Einfluss von Schutzschichten auf die Ozonolyse ungesättigter Polymere .....	55
4.2	Photo-Degradation von halbleitenden Polymeren .....	57
4.2.1	Experimente unter Bestrahlung AM1.5 .....	58
4.2.2	Wellenlängenabhängige Bestrahlung .....	65
4.3	Einfluss von PCBM auf PDTSTzTz-Mischsysteme .....	74
4.3.1	Einfluss von PCBM auf die Photo-Oxidation PDTSTzTz .....	77
4.4	Orientierungsanalytik .....	81
4.4.1	Zuordnung der Schwingungsbanden und Anisotropie .....	82
4.4.2	Orientierungsbestimmung mittels PM-IRRAS .....	83
4.4.3	Transmissionsexperimente .....	92
5	Diskussionsteil .....	108
5.1	Ozonoxidation .....	108
5.1.1	Ozonolyse ungeschützter halbleitender Polymere .....	108
5.1.2	Ozonoxidation geschützter Polymerfilme .....	113
5.2	Photo-Degradation von halbleitenden Polymeren .....	117
5.2.1	Experimente unter AM1.5 .....	117
5.2.2	Wellenlängenabhängige Photo-Degradation .....	128
5.2.3	Diskussion des Mechanismus der Photo-Degradationsexperimente .....	140
5.3	Einflüsse von PDTSTzTz-PCBM-Mischungen .....	145
5.3.1	Diskussion der PCBM-Einflüsse auf die Photo-Oxidation .....	146
5.4	Diskussion der Orientierungsanalytik .....	148
5.4.1	Orientierungsbestimmung mittels PM-IRRAS .....	148
5.4.2	Orientierungsbestimmung über Transmissionsexperimente .....	154
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	157
7	Appendix: .....	161
8	Literatur .....	191

# 1 Einführung

## 1.1 Motivation und Hintergründe

Die hier vorgelegte Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Stabilität von halbleitenden organischen Polymeren, die in optoelektronischen Bauteilen genutzt werden. Moderne Anwendung finden die organischen Polymere in organischen Feldeffekttransistoren (OFET)<sup>4,5</sup> und in organischen Solarzellen (auch organische Photovoltaik, OPV)<sup>6-11</sup> aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften. Das geringe Gewicht, die mechanische Flexibilität, die geringen Herstellungskosten und ihre vielseitigen farblichen Möglichkeiten sind Vorteile für Solarzellen, die das Forschungsthema wirtschaftlich attraktiv macht. Durch das kleine Gewicht und die Biegsamkeit der Module ist eine entsprechend leichte Installation auch auf unebenen Flächen gewährleistet. Auch eine mobile Nutzung wäre denkbar wie auf Zelten, Autos, Kleidung oder integriert in externen Akkumulatoren, mit ausrollbarer OPV. Durch die neuen farblichen Möglichkeiten lassen sich OPV auch in Fenster oder halbtransparente Pavillons verbauen.

Anhand der wachsenden Weltbevölkerung und der fortschreitenden technischen Entwicklung wird der globale Strombedarf, der 2015 bereits 15 TW betrug,<sup>12</sup> weiter stark ansteigen.<sup>13,14</sup> Die Sicherstellung einer nachhaltigen Energieversorgung zählt zu den zentralen Herausforderungen dieses Jahrhunderts, da Vorräte fossiler Brennstoffe, die aktuell etwa 85 % des weltweiten Bedarfs decken, in absehbarer Zeit zur Neige gehen werden.<sup>13</sup> Die jährlich auf die Erde treffende Sonnenstrahlung reicht für den Weltbedarf um ein Vielfaches aus<sup>15</sup> angesichts der Tatsache, dass 175 000 TW auf die äußere Erdatmosphäre strahlt.<sup>12</sup> Weiterhin ist der Ausstoß von Treibhausgasen durch fossile Brennstoffe ein zunehmendes ökologisches Problem. Ein Anteil von 70 % aller durch den Menschen verursachten Treibhausgase stammt aus der Energiegewinnung fossiler Quellen.<sup>16</sup> Die möglichen Folgen sind ein anthropogener Klimawandel und ein Verlust der ökologischen Vielfalt.<sup>17</sup> Eine erneuerbare Energiegewinnung ermöglicht die Lösung dieses Problems und ist außerdem sicherer als die alternden Atomkraftwerke, die nach Katastrophen wie Tschernobyl und Fukushima in die Kritik geraten sind.

Auch Windkraft, Biomasse und Wasserkraft mit einem theoretischen Potential von je 400 TW, 100 TW und 5 TW stammen aus der Sonnenenergie, die mit einem gesamten theoretischen Potential von 89 000 TW am vielversprechendsten erscheint.<sup>12</sup> Dennoch stellt die Sonnenenergie lediglich einen Anteil von bisher nur etwa 0,01 % am globalen Verbrauch.<sup>18,19</sup> Mittels Photovoltaik kann die elektromagnetische Strahlung direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Hierbei sind die auf Silizium basierenden polykristallinen Solarzellen mit einer Effizienz von 15 – 17 % am weitesten verbreitet, gefolgt von den kostenintensiveren einkristallinen Zellen mit etwa 20 % bis 25 %.<sup>20,21</sup> Im Vergleich dazu haben organische Solarzellen bisher geringere Effizienzen von maximal 14 %.<sup>22</sup>

Ein Nachteil der anorganischen Solarzellen sind die hohen Kosten der extrem reinen Fabrikationsbedingungen, verbunden mit dem hohen Energieverbrauch in der Herstellung.<sup>23,24</sup> Folglich haben selbst moderne Silizium-Solarzellen, abhängig von den jeweiligen Lichtverhältnissen, eine Amortisationszeit zwischen einem bis vier Jahren.<sup>25,26</sup> Im Gegensatz dazu ist die Herstellung von organischen Solarzellen weniger energieintensiv und kann durch „roll-to-roll“ Beschichtungsverfahren oder mittels Drucktechniken aus Lösungen in großen Mengen produziert werden.<sup>27</sup> Für ein marktaugliches Produkt gibt es drei grundlegende Anforderungen.<sup>28</sup> Die Technologie einer marktreifen Photovoltaik braucht ein ökonomisches Zusammenspiel aus niederen Kosten, hoher Effizienz und langer Stabilität.<sup>29</sup> Zwar können die Kosten für OPV im Falle einer Massenproduktion genügend gesenkt werden, jedoch ist neben der geringeren Effizienz<sup>30-33</sup> bisher auch die Stabilität<sup>8,34-37</sup> ein entscheidender Nachteil.<sup>11,38,39</sup>

Um OPV mit den existierenden anorganischen Zellen konkurrenzfähig zu machen, muss die intrinsische Stabilität der Materialien erforscht und die zugrunde liegenden Mechanismen erkannt werden, damit eine Modullebensdauer von 15 – 20 Jahren erreicht werden kann.<sup>39</sup>

## 1.2 Resümee der organischen Elektronik im Bezug dieser Arbeit

Bereits im Jahre 1839 wurde der photoelektrische Effekt von Alexandre Edmond Becquerel erstmals bei einer dem Licht ausgesetzten Elektrolysezelle beobachtet. Die erste Strom erzeugende Zelle wurde von Fritts im Jahre 1886 veröffentlicht und<sup>40</sup> der Effekt wurde physikalisch von Albert Einstein im Jahr 1905 gedeutet,<sup>41</sup> der für diese Entdeckung 1921 den Nobelpreis erhielt. Während 1941 die erste Solarzelle patentierte wurde,<sup>42</sup> datiert die Entwicklung der Silizium Solarzelle auf 1954.<sup>43</sup> Die anfängliche Effizienz konnte von 4 % auf 11 % gesteigert werden, jedoch kamen wegen der hoher Kosten lediglich spezielle Anwendungsgebiete wie die Raumfahrt in Frage.

Durch die im Jahre 1977 veröffentlichte Entdeckung leitfähiger Polymere,<sup>44</sup> die Alan MacDiarmid, Alan J. Heeger und Hideki Shirakawa den Nobelpreis in Chemie des Jahres 2000 einbrachte,<sup>45</sup> gibt es eine Alternative zu der anorganischen Silizium Halbleitertechnologie. Die organischen halbleitenden Polymere haben zahlreiche chemische Strukturen, wie etwa konjugierte Aromaten (PPV),<sup>8,46–48</sup> thiophenbasierende Polymere<sup>8,49</sup> oder PEDOT:PSS<sup>50</sup>. Ein Meilenstein der OPV wurde von Tang et al. im Jahre 1979 gelegt, der die Entdeckung einer zweischichtigen Solarzelle zuerst patentierte und später im Jahr 1986 veröffentlichte.<sup>51</sup> Die Grenzschicht zwischen zwei Halbleitern führt zur Bildung lokaler Felder an den Grenzschichten, wodurch eine Trennung von Exzitonen in Elektronen und Löcher erleichtert wird. Infolge dessen wurde die Relevanz der Grenzflächeneffekte erkannt und diese daraufhin verstärkt bei organischen Materialien erforscht. Besonderes Interesse wurde dem von Kroto et al. ergründeten Fulleren (C60) gewidmet, das wegen der Elektronenaffinität und der Transparenz für organische Elektronik angewendet wurde.<sup>52</sup> Die erste OPV, die aus einem Donor-Polymer und einem Fulleren als Akzeptor bestand, wurde 1993 von Sariciftci publiziert.<sup>53</sup> Noch im gleichen Jahr brachte Moriata et al. Ergebnisse zu poly(3-alkylthiophen) mit Fulleren als Akzeptor heraus.<sup>54</sup> Genaue Studien von Halls et al. ergaben Exzitonen-Diffusionslängen zwischen 6 und 8 nm in polyphenylvinylene/Fulleren Systemen.<sup>55</sup> Diese Studien verdeutlichen die Notwendigkeit von Donor/Akzeptor-Grenzflächen zur Ladungstrennung, wobei die Domänen des Polymers optimalerweise nicht größer als die entsprechende Exzitonen-Diffusionslänge sein sollten. Die Idee von Strukturen mit möglichst großen Grenzflächen führte zur „Bulk-Heterojunction“. Das Polymer wird mit Fulleren gemischt und kurz vor die Glasstemperatur des Polymers erhitzt, um eine teilweise Entmischung zu erreichen. Im idealen Fall bilden sich Pfade zwischen den beiden Stoffen, die zu den jeweiligen Elektroden führen.

## 1.3 Stabilität von organischen Solarzellen

Erstmals wurde OPV von Konarka im Jahre 2009 auf den Markt gebracht, jedoch meldete das Unternehmen bereits Mitte 2012 Konkurs an. Trotz der vielen vorliegenden Vorteile muss eine OPV mit einer anorganischen Solarzelle wirtschaftlich konkurrieren können. Als Nachteile einer OPV gelten die kleineren Effizienzen<sup>30–33</sup> und die geringere Lebensdauer<sup>8,34–37</sup> gegenüber anorganischen Solarzellen. Aus dem zeitlichen Verlauf des Wirkungsgrads ergibt sich die Lebensdauer der Solarzelle. Der Wirkungsgrad gibt den Anteil der erzeugten elektrischen Energie zur gesamten eingestrahlenen Photonenenergie an. Die Einflüsse auf den Wirkungsgrad haben Ursachen wie eine Oxidation der organischen Materialien oder der Elektroden. Hierbei reagieren Donator- oder Akzeptormaterialien mit Sauerstoff, Luftfeuchte oder Ozon.<sup>56</sup> Eine Lösung bietet der Einsatz von transparenten Barrierschichten, wodurch die Stabilität maßgeblich erhöht wird.<sup>57–60</sup>

Nachteile von Verpackungsmaterial mit extrem kleiner Permeabilität sind die hohen Kosten und die teilweise geringe mechanische Flexibilität. Eine Steigerung der intrinsischen Stabilität der organischen Materialien wird angestrebt. Damit die Lebensdauer auf über 10 Jahre gesteigert werden kann, müssen die Schwachpunkte identifiziert werden. Es hat sich gezeigt, dass die Donorkomponente empfindlich gegenüber einer Oxidation ist, weshalb sich diese Arbeit auf die Photo-Oxidation von halbleitenden Polymeren insbesondere auf P3HT (A. 1 a) und PDTSTzTz (A. 1 d) und deren jeweilige PCBM Mischsysteme konzentriert. Zwar gibt es bereits Systeme, die einen höheren Wirkungsgrad aufweisen, jedoch ist P3HT ein gut erforschtes Material und ein Verständnis über die exakten Reaktionsmechanismen kann auf andere Thiophen-Gruppen beinhaltende Polymere übertragen werden.<sup>9,61</sup>

Ungesättigte Polymere sind allgemein anfällig gegenüber Lichtbestrahlung unter normalen atmosphärischen Bedingungen.<sup>57,62</sup> Umfangreiche quantitative Arbeiten wurden von H. Hintz für P3HT durchgeführt. Die Faktoren Lichtintensität,<sup>63</sup> Wellenlängenabhängigkeit,<sup>64</sup> Temperatur,<sup>63</sup> Sauerstoffpartialdruck,<sup>63</sup> Luftfeuchtigkeit<sup>63</sup> und Ozon<sup>65</sup> wurden untersucht. Die experimentellen Daten zeigten einen linearen Anstieg der Reaktionsrate bei Weißlichtintensität, woraus gefolgert werden kann, dass die eingestrahlte Photonendosis die entscheidende Größe ist.<sup>63</sup> Demnach ist eine Vergleichbarkeit auch zwischen monochromatischen Lichtquellen verschiedener Intensität gegeben. Durch diese Gegebenheit wird der experimentelle Aufbau zur Untersuchung unterschiedlicher Wellenlängen stark vereinfacht, da die LEDs, welche die monochromatische Strahlung erzeugen, in ihrer Intensität variieren. Die wellenlängenabhängigen Experimente von H. Hintz zu P3HT offenbarten eine starke Beschleunigung der Reaktionsraten hin zum UV-Wellenlängenbereich.<sup>63</sup> Durch FTIR Spektroskopie zeigte sich, dass die Mechanismen der Wellenlängen 370 nm und 525 nm unterschiedlich sind. Für die monochromatische Bestrahlungswellenlänge 370 nm konnte ein Radikalmechanismus identifiziert werden.<sup>64</sup> Fortgesetzt von U. Dettinger wurde PCPDTBT (A. 1 b) unter dem Sonnenlichtstandard AM1.5 untersucht und das Benzothiadiazol Segment als Schwachstelle ausfindig gemacht.<sup>66</sup> Diese Arbeit führt die verschiedenen literaturbekannten Ansätze fort und benutzt hierzu mikroskopische und spektroskopische Methoden. Bei der Untersuchung der Topografie und der Filmdicke kommen AFM, REM und lateral aufgelöste Raman-Mikroskopie zum Einsatz. Für die Zuordnung der elektronischen Übergänge und Schwingungsbanden wurden quantentheoretische Methoden verwendet. Zur Bestimmung der Degradationskinetik werden UV/Vis-, Fluoreszenz- und IR-Spektroskopie genutzt. Die Beschreibung der molekularen Orientierung von dünnen Polymerfilmen mithilfe von Modellen, die auf Fermis-Goldener Regel basieren, werden diskutiert.

## 2 Theorie und Grundlagen

### 2.1 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Die moderne Beschreibung von elektrischen und magnetischen Feldern wird maßgeblich durch die im Jahre 1864 vorgestellten Maxwell-Gleichungen geprägt.<sup>67</sup> Die Differenzialgleichungen bilden zusammen mit der Materialgleichung und der Kontinuitätsgleichung der Elektrodynamik das Fundament der elektrodynamischen Feldtheorie. Die aus den Maxwell-Gleichungen hergeleiteten Fresnelsche-Formeln beschreiben quantitativ die Reflexion und Transmission von polarisierten elektromagnetischen Wellen an ebenen Grenzflächen. A. J. Fresnel nutzte dabei die Sonderfälle für ladungs- und stromfreie Grenzflächen als Randbedingungen der elektromagnetischen Wellen.<sup>68</sup> Neben Transmission und Reflexion kann es auch zur Absorption der elektromagnetischen Strahlung kommen.

Die Absorption von elektromagnetischen Wellen durch Materie wird näherungsweise durch das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz gegeben:<sup>69</sup>

$$A = \frac{I_{\lambda}^{\text{Messung}}}{I_{\lambda}^{\text{Referenz}}} = 10^{-\varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d} \quad (1)$$

Wobei  $I$  die Intensität,  $\varepsilon$  der molare dekadische Extinktionskoeffizient,  $c$  die Konzentration und  $d$  die Schichtdicke darstellt. Die wellenlängenabhängige Abschwächung wird gegen eine energieäquivalente Skala aufgetragen, um ein Spektrum zu erhalten. Für einen direkteren Zugriff auf die gewünschten Informationen wird in der Spektroskopie meist die Extinktion angegeben:

$$A = -\log\left(\frac{I_{\lambda}^{\text{Messung}}}{I_{\lambda}^{\text{Referenz}}}\right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (2)$$

Die Summe der Intensitäten von Reflexion, Transmission und Absorption entspricht der eingestrahnten Intensität. Die komplexe frequenzabhängige Permittivität eines Stoffes bestimmt, welche der jeweiligen Komponente überwiegt. Sofern ein Stoff nicht magnetisch ist, gilt  $\mu_r = 0$  und es findet keine Wechselwirkung mit der magnetischen Komponente der Strahlung statt. Für eine Bohr'sche Frequenzbedingung zwischen zwei energetischen Zuständen muss gelten:<sup>70</sup>

$$E_a - E_e = \Delta E = h\nu \quad (3)$$

Wobei  $E_a$  der energetische Anfangszustand,  $E_e$  der energetische Endzustand,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\nu$  die Frequenz darstellt. Die Bedingung gilt für Absorption und für die stimulierte Emission. Zusätzlich gilt für Absorption und Emission die Auswahlregel, wonach das Übergangsdipolmoment ungleich null ist:

$$R_{a,e} = \langle \Psi_e | \hat{\mu} | \Psi_a \rangle \quad (4)$$

Es sind  $R_{a,e}$  das Übergangsmoment (Matrixelement des Störoperators),  $\Psi_a$  und  $\Psi_e$  die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes und  $\hat{\mu}$  der Operator des Übergangsdipolmoments. Im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie gilt für die Übergangsrates  $k_{a,e}$  in erster Näherung Fermis Goldene Regel:<sup>71,72</sup>

$$k_{a,e} = \frac{4\pi^2}{h} |R_{a,e}|^2 \rho_e \quad (5)$$

Dabei ist  $\rho_e$  die Dichte der Endzustände. Die Übergangsrates ist hierbei die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit. Übergänge sind möglich zwischen Rotations-, Schwingungs- und Elektronenniveaus, woraus sich die entsprechenden Methoden der Spektroskopie ableiten.

## 2.2 Schwingungsspektroskopie

### 2.2.1 FTIR-Spektroskopie

In der Infrarot Spektroskopie werden die Wechselwirkungen von Stoffen mit elektromagnetischer Strahlung zwischen 2,5 und 25  $\mu\text{m}$  untersucht. Für den Bereich des mittleren Infrarots wird typischer Weise das Spektrum in Wellenzahlen ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) angegeben:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (6)$$

Absorption geschieht in diesem Frequenzbereich durch eine Anregung von Molekülschwingungen. Der harmonische Oszillator beschreibt die Schwingung eines Federpendels und kann auch auf zweiatomige Moleküle angewendet werden. Die Atomkerne werden als Massenschwerpunkte angesehen und die chemische Bindung stellt die Feder im Modell dar. Die Herleitung des harmonischen Oszillators kommt aus dem Hook'schen Gesetz und ist im eindimensionalen Fall:

$$F = -k \cdot x \quad (7)$$

Mit der Kraft  $F$ , der Federkonstante  $k$  und der Auslenkung  $x$ . Klassisch entspricht die Gesamtenergie  $E$  auch harmonisches Potential einer Integration der Kraft über den Weg:

$$E = \frac{1}{2}kx^2 \quad (8)$$

In der quantenmechanischen Behandlung des harmonischen Oszillators gibt es jedoch nur diskrete Energieniveaus, die aus den Eigenwerten der Schrödinger-Gleichung durch den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  berechnet werden:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (9)$$

$$E_{vib} = h \cdot \nu \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (10)$$

Wobei  $n$  die Schwingungsquantenzahl und  $\nu$  die Schwingungsfrequenz im Molekül darstellt:

$$\nu = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit der reduzierten Masse } \mu: \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (11)$$

Wie aus der Gleichung (10) und der Abbildung 1 ersichtlich, schwingt das Molekül auch im Schwingungsgrundzustand  $n = 0$  um seine Gleichgewichtslage mit einer Nullpunktsenergie von  $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ . Weiterhin zeigt sich, dass die Energiedifferenz  $\Delta E_{vib}$  zweier benachbarter Schwingungsniveaus konstant ist. Anhand der Parität der Wellenfunktionen lässt sich eine Auswahlregel der IR-Spektroskopie herleiten. Der Übergangsdipoloperator, der eine Störung durch elektromagnetische Wellen darstellt, ist mathematisch eine ungerade Funktion und wird wie aus Gleichung (4) ersichtlich auf die Wellenfunktion des Ausgangszustandes angewendet. Da bei Raumtemperatur keine schwingungsangeregten Zustände besetzt sind, erfolgt der Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand, der eine gerade Parität besitzt. Wird der ungerade Übergangsdipoloperator auf die gerade Wellenfunktion angewendet, ergibt sich eine ungerade Funktion. Folglich muss sich die Parität der Wellenfunktion bei einem Übergang ändern, weshalb die Übergänge zwischen geraden und ungeraden Wellenfunktionen verboten sind. Für den harmonischen Oszillator gilt die spezielle Auswahlregel für die Schwingungsquantenzahl von  $\Delta n_{vib} = \pm 1$ .

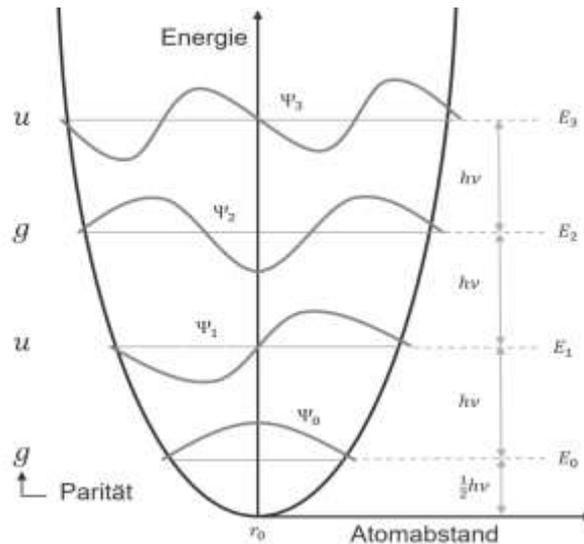


Abbildung 1: Schematische Darstellung des harmonischen Oszillators in der Quantenmechanik mit den Wellenfunktionen.

Das Modell des harmonischen Oszillators berücksichtigt mehrere Randbedingungen, wie etwa die Dissoziationsgrenze oder den Coulombwall (Pauli-Prinzip), nicht. Ein erweitertes Modell wird durch den anharmonischen Oszillator gegeben, der beispielsweise durch das Morsepotential beschrieben wird:

$$E_x^{vib} = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 \quad (12)$$

Wobei  $D_e$  die Dissoziationsenergie,  $r_e$  den Kernabstand im Potentialminimum und  $a$  eine Konstante beschreibt. Der anharmonische Oszillator besitzt keine Spiegelebene im Gleichgewichtsabstand, wodurch die spezielle Auswahlregel  $\Delta n_{vib} = \pm 1$ , die aus der Parität abgeleitet wurde, nicht mehr streng gilt. Im Gegensatz zum harmonischen Oszillator können folglich Oberschwingungen mit  $\Delta n_{vib} = \pm 1, \pm 2, \dots$  beobachtet werden. Experimentell messbar sind Oberschwingungen typischerweise bei NH Schwingungen, wobei die Obertöne im Vergleich zu den Grundtönen schwach ausgeprägt sind. Die Energieabstände sind beim anharmonischen Oszillator nicht mehr gleich, sondern nehmen zwischen höheren angeregten Zuständen ab.

Über die Freiheitsgrade lässt sich die Anzahl an Schwingungen eines Moleküls berechnen. Dabei ergeben sich die Schwingungsfreiheitsgrade aus den  $3N$  Freiheitsgraden eines  $N$ -atomigen Moleküls unter Abzug der Translation- und Rotationsfreiheitsgrade zu:

$$3N - 6 \text{ bzw. } 3N - 5 \text{ für lineare Moleküle} \quad (13)$$

Unter Berücksichtigung der allgemeinen und für IR speziellen Auswahlregeln ist jedoch nur ein Teil der Schwingungsfreiheitsgrade spektroskopisch aktiv. Die allgemeine spektroskopische Auswahlregel für die Notwendigkeit einer Änderung des elektrischen Dipolmoments ist bei nicht linearen Molekülen durch die vektorielle Summe aller Einzeldipolmomente gegeben. Das elektrische Dipolmoment  $\vec{\mu}$  muss sich während einer Schwingungsperiode ändern. Sind  $N$  Atome an einer Schwingung beteiligt und die jeweiligen Atomladungen durch  $q_i$  und die Abstände  $\vec{l}_i$  gegeben, gilt für das elektrische Dipolmoment:

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \cdot \vec{l}_i \quad (14)$$

Mithilfe der Gruppentheorie können aus den Charaktertafeln die IR und Raman aktiven Schwingungen direkt ermittelt werden. Für Moleküle mit Inversionszentrum gilt zudem das Alternativverbot. Hier besteht der Spezialfall, dass alle IR aktiven Schwingungen Raman inaktiv sind und umgekehrt.

Bei Schwingungsübergängen kommt es zeitgleich zu Rotationsübergängen, die lediglich für Gase aufgelöst sind und Rotationsschwingungsspektren ergeben. Für Flüssigkeiten und Feststoffe ist keine freie Rotation der Moleküle gegeben, wodurch Rotationsübergänge nicht aufgelöst werden und sich lediglich eine Verbreiterung der Schwingungsübergänge entwickelt. Da sich diese Arbeit mit der Analytik von kondensierten Materialien beschäftigt, wird an dieser Stelle auf eine genauere Erklärung verzichtet.

Der Vorteil der verwendeten Fourier-Transform Technik in IR-Spektrometern ist die Zeitersparnis durch das zeitgleiche Messen aller Wellenlängen des Spektrums. Anstelle eines Monochromators wird ein Interferometer genutzt, das mit einem beweglichen Spiegel ein zeitabhängiges Interferogramm erzeugt und über die Fourier-Transformation ein frequenzabhängiges Spektrum errechnet.

## 2.2.2 Raman Spektroskopie

Korrekt vorhergesagt wurde der Effekt von inelastischer Streuung erstmals 1923 von Smeal und<sup>73</sup> 1928 schließlich von Raman experimentell bestätigt.<sup>74</sup> Aufgrund des Bedarfs hochintensiver monochromatischer Lichtquellen, wurde die Technik erst nach Erfindung des Lasers technisch praktikabel anwendbar. Der Effekt, der grafisch in Abbildung 2 dargestellt ist, basiert auf inelastischer Wechselwirkung des gestreuten Lichtes mit einem streuenden Molekül. Während der Großteil des Lichtes Rayleigh gestreut wird, kommt es bei einem Teil des gestreuten Lichtes zur Frequenzverschiebung. Die Energiedifferenz führt zu einer Schwingungsanregung des streuenden Moleküls und wird Stokes Streuung genannt. Auch Anti-Stokes-Streuung ist möglich, wenn die Besetzung angeregter Schwingungszustände entsprechend hoch ist, wodurch das gestreute Licht eine höhere Frequenz erhält. Gegensätzlich zur IR-Schwingungsanregung handelt es sich hierbei nicht um ein Resonanzphänomen, sondern die Raman-Streuung erfolgt über virtuelle Niveaus und kann mit beliebigen Laser-Frequenzen erzeugt werden. Jedoch ist die Intensität der Streuung mit der vierten Potenz von der Frequenz ( $\nu^4$ ) abhängig.<sup>75</sup>

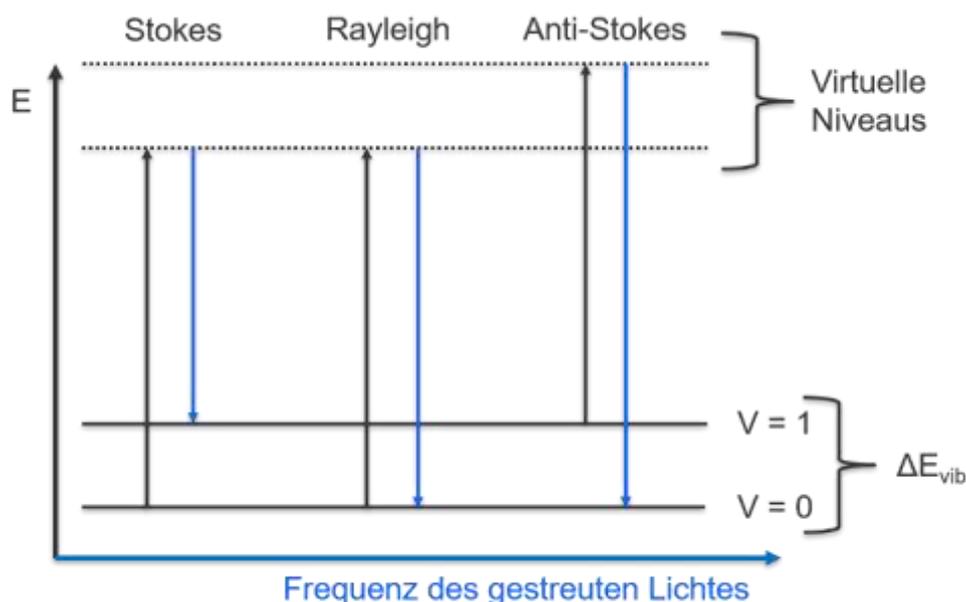


Abbildung 2: Mögliche Streuung an Molekülen im sichtbaren Bereich: Ablaufende Prozesse: Stokes-, Rayleigh- und Anti-Stokes-Streuung.

Physikalische Grundlage der Raman-Streuung bildet die Änderung der Polarisierbarkeit  $\alpha_i^{3 \times 3}$  innerhalb einer Schwingung  $i$  unter Einwirkung eines elektrischen Feldes  $F^{el}$ , woraufhin ein Dipolmoment  $\mu_i^{ind}$  induziert wird:

$$\mu_i^{ind} = \alpha_i^{3 \times 3} F^{el} \quad (15)$$

Dabei kann die Polarisierbarkeit mathematisch durch einen Tensor 2. Stufe, also einer  $3 \times 3$  Matrix dargestellt werden. Die gestreute Intensität  $I$  eines Raman-Signals ist proportional zu:

$$I \propto I_0 v^4 |e_i \cdot \alpha_i^{3 \times 3} \cdot e_s|^2 \quad (16)$$

Wobei  $e_i$  die Polarisationsrichtung des E-Feldes des eingestrahnten Lasers und  $e_s$  die analysierte Polarisationsrichtung darstellt. Die Messgeometrie kann auch durch die Porto-Notation angegeben werden.

Eine Auswahlregel für Raman aktive Schwingungen ist die Änderung der Polarisierbarkeit. Für einen allgemeinen Schwingungsübergang von  $\Psi_a^{Raman}$  zu  $\Psi_e^{Raman}$  muss mindestens eine Komponente des Übergangspolarisationstensors  $\hat{\alpha}_i^{3 \times 3}$  ungleich null sein.

$$\langle \Psi_e^{Raman} | \hat{\alpha}_i^{3 \times 3} | \Psi_a^{Raman} \rangle \neq 0 \quad (17)$$

## 2.3 UV/VIS Spektroskopie

Die UV/VIS Spektroskopie findet in einem Wellenbereich zwischen 200 und 800 nm statt und betrachtet die elektronischen Übergänge eines Moleküls oder Stoffes. Das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Extinktion näherungsweise für den Fall, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen existiert. Organische Moleküle mit  $\pi$ -Molekülorbitalen werden durch Licht in den höheren elektronisch angeregten Zustand gebracht, so dass ein Elektron in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital angehoben wird. Wenn keine Auswahlregeln verletzt werden, geschieht die Anregung vom HOMO ins LUMO des Moleküls. Die möglichen elektronischen Prozesse, die im UV/VIS ablaufen, werden durch das Jablonski-Termschema erklärt.

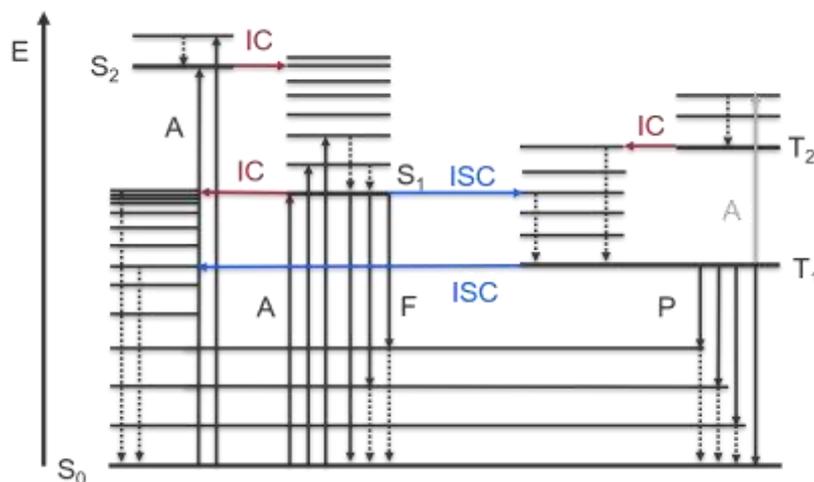


Abbildung 3: Jablonski Termschema. Dargestellte strahlende Übergänge: Absorption A, Fluoreszenz F und Phosphoreszenz P. Strahlungslose Prozesse: Innere Umwandlung IC (vom engl. Internal conversion), Interkombination ISC (vom engl. Intersystem crossing) und vibronische Relaxation dargestellt durch gestrichelte Pfeile.

In Abbildung 3 sind die elektronischen Übergänge dargestellt. Der elektronische Grundzustand für organische Materialien ist typischerweise ein Singulett Zustand  $S_0$ . Bei Raumtemperatur vollzieht sich die Absorption A auch aus dem Schwingungsgrundzustand, da die Energie für eine Besetzung nicht ausreicht. Die Rotationsniveaus sind übersichtshalber weggelassen worden. Die Anregung kann in den  $S_1$  oder höhere elektronisch und vibronisch angeregte Zustände wie den  $S_2$  geschehen. Durch die Kasha-Regel relaxieren diese höheren Anregungen durch innere Umwandlung in schwingungsangeregte Zustände, bis der  $S_1$  erreicht wird. Diese Regel gilt für die meisten Moleküle, da normalerweise die Energiedifferenz des  $S_0 \rightarrow S_1$  wesentlich größer ist als zwischen  $S_n \rightarrow S_{n+1}$ . Die Konsequenz, die auch Kasha-Vavilov-Regel genannt wird, ist eine Unabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Anregungswellenlänge. Ausnahmen der Kasha-Regel finden sich lediglich bei Molekülen mit großem  $S_1 \rightarrow S_2$  Energieabständen. In Abbildung 3 ist die Fluoreszenz daher nur vom ersten angeregten Zustand ausgehend in teils vibronisch angeregte Zustände des  $S_0$ . Außer der Fluoreszenz können strahlungslose Prozesse ablaufen, wie etwa die innere Umwandlung in Schwingungszustände oder die Interkombination in einen anderen Spinzustand, meist in den Triplett Zustand. Vom Triplett  $T_1$  Zustand ist eine weitere Interkombination möglich, wodurch das Molekül nach der vibronischen Relaxation zurück in den Grundzustand gelangt. Der strahlende Übergang mittels Phosphoreszenz ist ein verbotener Prozess, da sich hierbei die Spin-Multiplizität des Systems ändert. Weil ein  $T_0$ -Niveau in gängigen organischen Molekülen gegen das Pauli Verbot verstoßen würde, ist die Lebensdauer von organischen Molekülen in Triplett-Zuständen vergleichsweise sehr lang.

Die allgemeine Auswahlregel von Gleichung (4) gilt auch für die UV/VIS Spektroskopie und kann genutzt werden, um Auswahlregeln und den Franck-Condon Faktor herzuleiten:

$$R_{a,e}^{el} = \langle \Psi_e^{Ges} | \hat{\mu} | \Psi_a^{Ges} \rangle = \langle \Psi_e^{el} \cdot \Psi_e^s \cdot \Psi_e^{vib} | \hat{\mu} | \Psi_a^{el} \cdot \Psi_a^s \cdot \Psi_a^{vib} \rangle \quad (18)$$

Hierbei kann die Gesamtwellenfunktion durch eine Trennung verschiedener Teilwellenfunktionen angenähert werden. Anhand der enormen Energiedifferenz zwischen den elektronischen Übergängen und Rotation oder Translation, können diese beiden Wellenfunktionen vernachlässigt werden, weil diese ohnehin nicht aufgelöst werden können. Es ergibt sich  $\Psi_e^{el}$  die elektronische Wellenfunktion,  $\Psi_e^s$  die Wellenfunktion des Spins und  $\Psi_e^{vib}$  die Wellenfunktion der Schwingungen. Bei organischen Molekülen kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt werden, weil die Wellenfunktion des Spins nicht mit dem elektromagnetischen Übergangsdipolmomentoperator  $\hat{\mu}$  wechselwirkt, folgt:

$$R_{a,e}^{el} = \langle \Psi_e^s | \Psi_a^s \rangle \langle \Psi_e^{el} \cdot \Psi_e^{vib} | \hat{\mu} | \Psi_a^{el} \cdot \Psi_a^{vib} \rangle \quad (19)$$

Der Term  $\langle \Psi_e^s | \Psi_a^s \rangle$  ist entweder 1, wenn die Spin-Multiplizität  $M_S = 2S + 1$  erhalten bleibt, oder ändert sich zu 0, falls der Spin nicht konstant bleibt. Diese Regel gilt für Russell-Saunders-Kopplung streng, wird aber für Atome höherer Ordnungszahl aufgeweicht.

Die Frequenz für elektronische Übergänge ist mindestens um 2-3 Größenordnungen größer als für Schwingungsübergänge. Es kann demnach die Born-Oppenheimer Näherung verwendet werden, wonach der Atomabstand innerhalb eines elektronischen Übergangs konstant bleibt. Die schweren Atomkerne haben im Gegensatz zu den leichten Elektronen keine Zeit, auf das hochfrequente Wechselfeld zu reagieren. Folglich kann auch  $\Psi_e^{vib}$  von  $\hat{\mu}$  getrennt werden:

$$R_{a,e}^{el} = \langle \Psi_e^{vib} | \Psi_a^{vib} \rangle \langle \Psi_e^{el} | \hat{\mu} | \Psi_a^{el} \rangle \quad (20)$$

Der erste Term entspricht der Wurzel des Franck-Condon Faktors, der Aussagen über die Wahrscheinlichkeit von Übergängen zulässt. Aus den zweiten Term  $\langle \Psi_e^{el} | \hat{\mu} | \Psi_a^{el} \rangle$  folgt das Raumverbot, bzw. auch Überlappungsverbot, wonach sich beteiligte Orbitale, die durch die elektronischen

Wellenfunktionen  $\Psi^{el}$  ausgedrückt werden, hinreichend überlappen müssen. Das Produkt der beteiligten Zustände muss totalsymmetrisch sein. Weiterhin steht das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands als Vorfaktor in dem Übergangsmoment. Das Quadrat dieses Vorfaktors wird Franck-Condon-Faktor genannt und das Prinzip ist in Abbildung 4 a) skizziert. Häufig sind die chemischen Bindungen durch eine Anregung geschwächt, wodurch die Potentialkurven zu größeren Bindungsabständen hin verschoben werden. Ein Beispiel hierfür ist der  $\pi$  zu  $\pi^*$  Übergang in ungesättigten organischen Molekülen. Übergänge sind stets senkrecht, da die Born-Oppenheimer-Näherung angewendet wird. Die Anregung in verschiedene Schwingungsniveaus sorgt für eine Verbreiterung der UV/VIS Banden.

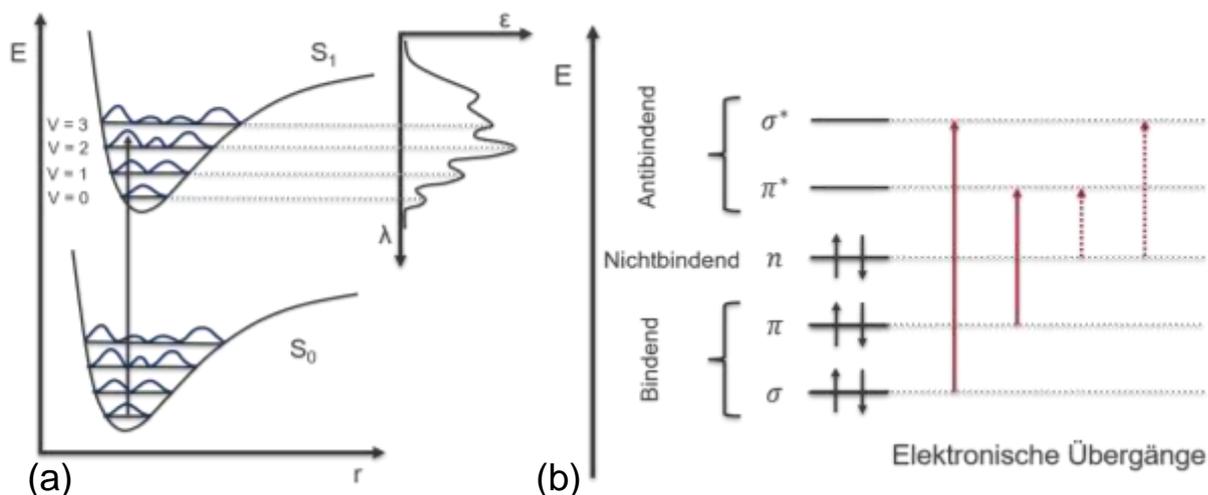


Abbildung 4: a) Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips anhand eines Energieniveaudagramms und b) Darstellung erlaubter, partiell erlaubter elektronischer Übergänge in typischen organischen Molekülen.

Die spezielle Auswahlregel für Einelektronenübergänge stellt die Änderung des Bahndrehimpuls  $\Delta l = \pm 1$  dar. Absorption und Emission durch Elektronen müssen den Drehimpuls eines Photons aufnehmen oder erzeugen, damit die Drehimpulserhaltung gewährleistet wird. Photonen zählen zu den Bosonen und haben somit einen Spin  $s = 1$ .

Weiterhin gilt für das Laporte-Prinzip auch Symmetrieverbot, wonach sich die Parität zwischen Anfangs- und Endzustand ändern muss. Folglich sind Übergänge nur zwischen Orbitalen unterschiedlicher Symmetrie möglich, wie in Abbildung 4 b) gezeigt. Übergänge zwischen  $\pi$  zu  $\pi^*$  und  $\sigma$  zu  $\sigma^*$  sind voll Symmetrie erlaubt und  $n$  zu  $\pi^*$  oder  $n$  zu  $\sigma^*$  sind lediglich partiell erlaubt oder teils verboten und daher Größenordnungen kleiner in der Intensität. Diese Regel ist prinzipiell auch aus Gleichung (20) enthalten und beruht auf der Tatsache, dass der Übergangsdipolmomentoperator eine ungerade Parität hat. Ähnlich wie bei der IR-Spektroskopie muss sich also die Parität der Wellenfunktion ändern, damit ein Übergang möglich wird.

In dieser Arbeit werden keine isolierten Moleküle, sondern Aggregate bzw. dünne Filme untersucht. Insofern können durch Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren unterschiedliche photophysikalische Prozesse entstehen. Grundlegende Theorien zur Interaktion von Chromophoren wurden von Kasha erarbeitet und gehen von einer energetischen Aufspaltung des angeregten Zustands in zwei Niveaus aus.<sup>76</sup> Abhängig von der Orientierung der Kasha-Dimere kommt es zu zwei Grenzfällen, die erstens H-Aggregate (auch K-Aggregate) und zweitens J-Aggregate genannt werden. Typisch für H-Aggregate ist der verbotene Übergang in den energetisch tieferliegenden angeregten Zustand aufgrund sich negierender Dipole des Dimers bei gestapelter Orientierung. Damit verbunden zeigt ein H-Aggregat

keine Fluoreszenz an, denn nach der Kasha-Regel vollzieht sich die Fluoreszenz aus dem energetisch niedrigsten angeregten Zustand. Folgerichtig sind nur Absorptionen in den höherliegenden angeregten Zustand mit parallelen Dipolen der Dimere möglich, wodurch im Spektrum eine hypsochrome Verschiebung sichtbar wird. Für J-Aggregate, die eine End-zu-End-Anordnung besitzen, gilt prinzipiell der umgekehrte Sachverhalt. Es kommt zu einer Rotverschiebung und einer intensiven scharfen Fluoreszenzbande. Ein Winkel von  $54^\circ$  ergibt theoretisch das Spektrum isolierter Moleküle. Mithilfe dieser grundlegenden Theorie können photophysikalische Rückschlüsse gezogen werden. Für H-Aggregate kann beispielsweise ein langlebiger elektronisch angeregter Zustand  $S_1$  angenommen werden, da die Fluoreszenz verboten ist.

## 2.4 Photolumineszenz-Spektroskopie und Fluoreszenzlöschung

Im Gegensatz zur UV/VIS Spektroskopie beschäftigt sich die Photolumineszenzspektroskopie mit Emissionsprozessen, die auf eine Absorption folgen. Die Grundlagen für elektronische Übergänge und UV/VIS Spektroskopie wurden jeweils in Kapitel 2.1 und 2.3 erläutert. Die Kasha-Regel gibt vor, dass die Emission stets aus dem niedersten angeregten Zustand vollzogen wird. Die Intensität der Emission  $I_{PL}$  ist direkt proportional zur Quantenausbeute  $\phi_\lambda$  und zur Anzahl absorbierter Photonen:

$$I_{PL} = I_A \cdot \frac{N_{PL}}{N_{S_1}} = (1 - 10^{-\epsilon \lambda \cdot c \cdot d}) \cdot I_0 \cdot \phi_\lambda \quad (21)$$

Die Quantenausbeute entspricht dem Verhältnis aus der Anzahl emittierter und absorbierter Photonen bei einer Wellenlänge. Die Intensitätsverteilung der Feinstruktur des Emissionsspektrums kann analog zur UV/VIS Spektroskopie mit dem Franck-Condon-Faktor erklärt werden (siehe Abbildung 4). Sind die Schwingungsniveaus von Grund- und angeregtem Zustand ähnlich, ergibt sich ein spiegelbildliches Verhalten von Absorption und Emission. Die dadurch entstehende Verschiebung zwischen beiden Maxima wird Stokes Verschiebung genannt. Ausgehend vom angeregten  $S_1$ -Zustand gibt es eine Vielzahl miteinander konkurrierender Prozesse, die mit den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  die Lebensdauer  $\tau_0$  beeinflussen:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_F + k_{IC} + k_{ISC} + \dots} = \frac{1}{k_{Ges}} \quad (22)$$

Wobei die Geschwindigkeitskonstanten  $k_F$  für die Fluoreszenz,  $k_{IC}$  für die strahlungslose Desaktivierung und  $k_{ISC}$  für die Interkombination steht. Nach einer Anregung kommt es zur Desaktivierung des angeregten Zustands nach einem Zeitgesetz erster Ordnung:

$$dN_{S_1} = -k_{Ges} \cdot N_{S_1} dt \Rightarrow {}^t N_{S_1} = {}^{t=0} N_{S_1} \cdot e^{-k_{Ges} \cdot t} \quad (23)$$

Mit der Anwesenheit von Defekten oder Teilchen, die eine Stoßdesaktivierung verursachen, werden zusätzliche Möglichkeiten einer Desaktivierung mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k_Q$  geschaffen. Es wird die Lebensdauer des angeregten Zustandes und durch die direkte Proportionalität folglich auch die Quantenausbeute beeinflusst. Die Stern-Volmer-Gleichung beschreibt die dynamische Fluoreszenzlöschung  $F$  durch einen Löscher  $Q$  (Quencher):

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\phi_0}{\phi} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \tau_0 \cdot k_Q \cdot [Q] = 1 + K_{SV}[Q] \quad (24)$$

Ein Beispiel für dynamische Fluoreszenzlöschung ist die Stoßlöschung durch Sauerstoffmoleküle, die Anwendung in Sauerstoff-Optroden zur Konzentrationsbestimmung findet. Im Fall der statischen Fluoreszenzlöschung bildet sich ein Komplex FQ des Löschers mit dem Fluorophor  $^M F$  und die Stern-Volmer-Konstante wird gemäß dem Massenwirkungsgesetz zu:

$$K_{SV} = \frac{[FQ]}{[^M F] \cdot [Q]} \quad (25)$$

Im Gegensatz zur dynamischen Fluoreszenzlöschung wird hierbei die Lebensdauer nicht verändert, sondern es wird die Konzentration des Fluorophors durch ein Zeitgesetz 2. Ordnung reduziert.

## 2.5 Quantenmechanische Methoden

Die grundlegende Gleichung für eine Berechnung quantenmechanischer Zustände ist die Differentialgleichung von Schrödinger (Gl. (9)). Die Eigenwerte des Hamiltonoperator sind die Lösungen der Schrödingergleichung. Der Hamiltonoperator für ein molekulares System ist:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (26)$$

Wobei  $\hat{T}$  den Operator der kinetischen und  $\hat{V}$  den Operator der potenziellen Energie darstellt. Zur Lösung des elektronischen Hamiltonoperators kann die Born-Oppenheimer Näherung verwendet werden. Durch die Näherung wird die Translation der Kerne  $\hat{T}_N$  gleich Null gesetzt und die potenzielle Energie zwischen den Kernen  $\hat{V}_{NN}$  als konstant angesehen. Trotzdem bleibt die Berechnung nur für kleine Systeme möglich.

Aufgrund des großen Rechenaufwandes entwickelte Walter Kohn die Dichtefunktionaltheorie, wofür er 1998 den Nobelpreis für Chemie erhielt. Mit der quantenchemischen Methode ist es nicht nötig die Schrödingergleichung eines Vielelektronensystems vollständig zu lösen. Durch den reduzierten Rechenaufwand wurde es möglich, physikalische Eigenschaften von Molekülen oder sogar Festkörpern zu berechnen. In den letzten Jahrzehnten wurden die ab initio quantenchemischen Methoden aufgrund ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit immer beliebter. Die geänderte Ansatzweise der DFT beschreibt nicht jedes einzelne Elektron, sondern geht zur Elektronendichte über. Die Energie des Systems ist hierbei ein Funktional der ortsabhängigen Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$ :<sup>77</sup>

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (27)$$

Der Rechenaufwand mit DTF skaliert kubisch  $O(N^3)$  mit der Anzahl zu berechnenden Atome an. Die Kohn-Sham Referenz-Wellenfunktion  $\Psi(r)$  wird durch ein antisymmetrisches Produkt orthogonaler Ein-Elektronenwellenfunktionen, der sogenannten Slater Determinante, repräsentiert:

$$\Psi(\vec{r}) = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle = (\sqrt{N!})^{-1} \det \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (28)$$

Wobei N die Anzahl der Elektronen,  $\phi_i$  das Spin Orbital i (auch Kohn-Sham-Funktionen) und  $x_j$  die Raum-Spin Koordinate des Ortes j bezeichnet. Im Kontext der Dichte-Funktional-Theorie steht  $x_j$  nicht

für das Elektron  $j$ , sondern für die Wahrscheinlichkeit ein willkürliches Elektron an dieser Position vorzufinden. Wegen der Ununterscheidbarkeit von Fermionen ist die Wahrscheinlichkeit am Ort  $x_j$  mit der Gesamtzahl der Elektronen  $N$  multipliziert. Diese Wahl der Wellenfunktion erfüllt das Ausschlussprinzip von Pauli bei der Vertauschung zweier ununterscheidbarer Fermionen.<sup>78</sup> Die Kohn-Sham-Orbitale, die das Energiefunktional minimieren, ergeben sich aus den Eigenwerten der Einteilchen-Schrödingergleichung – auch Kohn-Sham-Gleichung:<sup>77</sup>

$$\hat{h}_{eff}^{KS} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (29)$$

Mit  $\epsilon_i$  der Energie der Eielektronengleichung  $i$  und  $\hat{h}_{eff}^{KS}$  der Kohn-Sham Operator:<sup>77,79</sup>

$$\left(\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}(\vec{r})\right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (30)$$

Während  $\Delta_i$  der Laplace-Operator und  $v_{eff}(\vec{r})$  das effektive Potential:<sup>77</sup>

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (31)$$

Hierbei ist  $v_{ext}(\vec{r})$  das externe Potential, das für die Elektron-Kern-Anziehung steht, der mittlere Term steht für die e-e-Coulomb-Abstoßung und  $v_{xc}(\vec{r})$  das Austausch- (X) und Korrelationspotential (C). Das Korrelationspotential wird bei den etablierten ab initio Methoden entsprechend angenähert, da das Energiefunktional  $E_{XC}(\rho)$  unbekannt ist. Die Invarianz der einzelnen Determinante gegenüber einer unitären Veränderung zeigt, dass die Spin-Orbitale keine einzigartige Lösung der Gleichung (29) darstellen, jedoch zur exakten Lösung konvergieren.<sup>80</sup>

Einen verhältnismäßig großen Einfluss bei den ab-initio Methoden hat folglich das verwendete Funktional und die Wahl des Basissatzes auf die Ergebnisse der Rechnung. Für organische Moleküle hat sich B3LYP, das aus dem Austauschfunktional B3 (Beckes 3-Parameter) und dem Korrelationsfunktional LYP (Lee, Yang und Parr) zusammengesetzt ist, als robustes und ausreichend exaktes Funktional bewährt.<sup>81,82</sup> Die in dieser Arbeit genutzten Funktionale waren B3LYP, CAM-B3LYP, M06 und PBE0. Verwendete Basissätze sind 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) und cc-pVTZ.

## 2.6 Atomkraftmikroskopie

Die Atomkraftmikroskopie gehört zur Klasse der Rastersondenmikroskopie und dient hauptsächlich der Oberflächenanalytik auf atomarer Skala. AFM besitzt ein breites Anwendungsgebiet, da Messungen in verschiedenen Umgebungen, wie beispielsweise Luft oder Flüssigkeiten, möglich sind. Der Aufbau eines typischen AFM ist in Abbildung 5 a) schematisch dargestellt. Das Mikroskop besteht aus einem Laser, der auf einem Cantilever (Federbalken) reflektiert und auf einen Viersegmentdetektor trifft. Abhängig von den Kräften, die auf den Cantilever wirken, wird der Laserstrahl unterschiedlich auf die Dioden treffen. Der Federbalken wird zeilenweise über die Oberfläche gerastert und der Detektor registriert das Signal. Damit Auflösungen von sub-nanometer Größenordnungen möglich sind, werden spezielle piezoelektrische Bauteile verwendet.

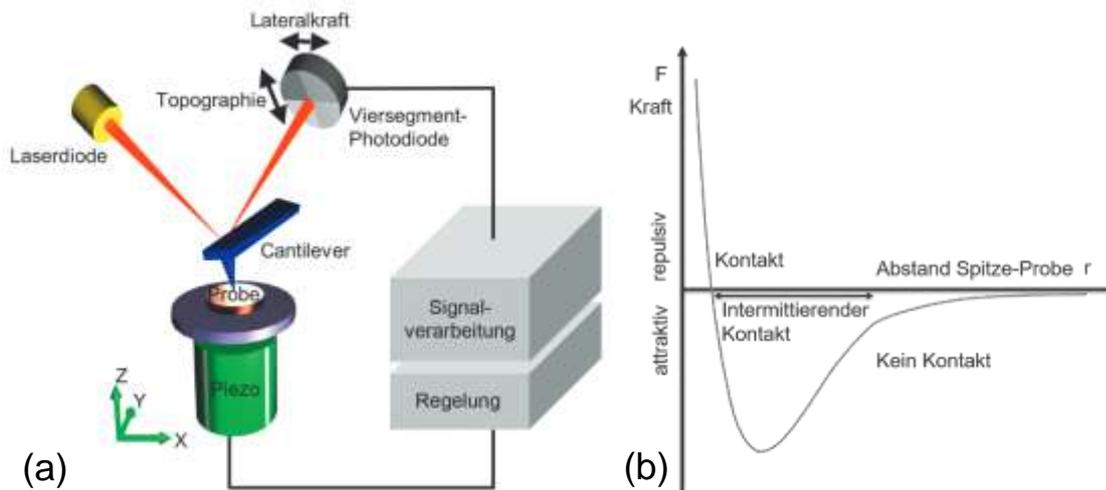


Abbildung 5: a) Funktionsweise eines AFM (entnommen aus dem Handbuch) und b) Lennard-Jones-Potential als Beispiel für die auf den Cantilever wirkenden Kräfte.

Je nach verwendetem Modus verarbeitet ein Reglerkreis die Signale und steuert das Piezoelement entsprechend. Die möglichen Modi sind non-contact, tapping, contact und peak-force. Je nach Modus können unterschiedliche Informationen erhalten werden. Der Vorteil von den kontaktlosen Modi ist die Proben schonende Messmethode bei einem Abstand  $> 1$  nm. Dagegen können bei den kontaktierenden Modi mechanische Eigenschaften analysiert werden. Der Vorteil des intermittierenden Modus, der in dieser Arbeit hauptsächlich genutzt wurde, beruht auf der hohen Auflösung und dem Materialkontrast. Allgemein funktioniert der intermittierende Modus durch eine Oszillation des Federbalkens nahe seiner Resonanzfrequenz, die typischerweise im kHz-Bereich liegt. Die auf den Balken wirkenden Kräfte können durch das Lennard-Jones Potential in Abbildung 5 b) beschrieben werden. Anfangs wirken attraktive Van-der-Waals-Kräfte und Dipol-Dipol-WW auf den Cantilever, worauf dieser sich zur Oberfläche hin verbiegt und seine Resonanzfrequenz verändert. Wird die Spitze immer weiter angenähert, kommt es zu repulsiven Kräften durch die Überlappung besetzter Orbitale nach dem Pauli-Prinzip. Die Regelschleife hält im intermittierenden Modus die Oszillationsamplitude konstant, was einer konstanten Kraft entspricht. Der Materialkontrast wird durch spezifische Wechselwirkungen des Cantilevers und damit verbundene Phasenänderungen erzeugt.

## 2.7 Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Spektroskopie

In der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl auf die Probe geschossen und die Elektronen werden mit einem Detektor analysiert. Die Methode dient der Oberflächenanalytik mit guter Tiefenschärfe. Zur Vermeidung von Kollisionen mit Fremdatomen muss der komplette Vorgang im HV durchgeführt werden. Der Elektronenstrahl wird mit einer erhitzten Kathode und einer Beschleunigungsenergie zwischen 1 und 30 keV erzeugt. Diese Primärelektronen werden mit einem elektromagnetischen Linsensystem auf der Probe fokussiert. Abhängig von Material und Beschleunigungsspannung dringen die Elektronen unterschiedlich tief in die Probe ein, wodurch verschiedene Effekte ausgelöst und detektiert werden können. Es kommt zu rückgestreuten Primärelektronen, Sekundärelektronen, absorbierten Elektronen, emittierter Röntgenstrahlung oder Wärmeentwicklung. Rückstreuetelektronen sind elastisch gestreut durch das Coulombfeld der Atomkerne, weshalb die kinetische Energie konstant bleibt. In Abbildung 6 ist der Topographiekontrast am Beispiel einer Kugel erklärt. Die Helligkeitsdarstellung ist direkt proportional zur Anzahl der detektierten Elektronen. Die Topografie wird dargestellt durch Flächenneigungskontrast, dem

Abschattungskontrast und Kanteneffekten. In dem gewählten Beispiel von Abbildung 6 b sitzt der Detektor auf der Oberseite des Bildes, wie im Bild c detailliert beschrieben ergibt sich daraus ein Schatteneffekt auf der dem Detektor abgewandten Seite. Die maximale Eindringtiefe liegt hierbei bei etwa 100 nm für rückgestreute Primärelektronen und bei 5 nm für die unelastisch gestreuten Sekundärelektronen. Da die Rückstreuung mit der Ordnungszahl der Elemente zunimmt, eignen sich die Rückstreuerelektronen besser für einen Materialkontrast. Die Sekundärelektronen haben eine geringe Austrittstiefe und eignen sich daher besser für eine Auflösung der Probenoberfläche. Da die Ausbeute zudem vom Einfallswinkel  $\eta$  ( $\sim \cos^{-1} \eta$ ) abhängt, liegt der Sekundärelektronendetektor im flachen Winkel zur Probe.<sup>83</sup>

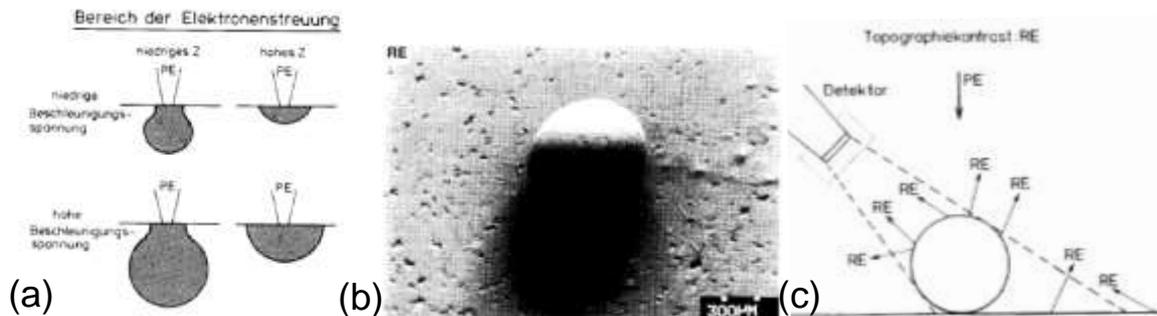


Abbildung 6: Topographiekontrast der Rückstreuerelektronen im REM am Beispiel einer Kugel entnommen von Schmidt et al.<sup>84</sup>

Da Sekundärelektronen eine geringere kinetische Energie besitzen als Rückstreuerelektronen, werden diese nicht geradlinig detektiert, sondern mit Hilfe eines Everhart-Thornley Detektors zum Detektor gelenkt. Die Abschattung ist demnach bei Sekundärelektronen weniger stark ausgeprägt. Die Methode ist besonders empfindlich für Kanteneffekte. Allgemein werden Bereiche mit hoher Rauheit heller dargestellt als glatte Bereiche. Die unelastisch gestreuten Elektronen verursachen zudem eine Erwärmung der Probe, Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung. Die charakteristische Röntgenstrahlung kann hierbei in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie genutzt werden, um orts aufgelöste Elementanalytik zu betreiben.<sup>85</sup>

Im EDX wird die Probe quantitativ nach ihrer Elementzusammensetzung vermessen. Die eingestrahelten Primärelektronen lösen kernnahe Elektronen heraus, wodurch Leerstellen in Atomorbitalen entstehen. Die benötigte Energie, um ein Elektron von einem Atom zu lösen und es in den freien Raum zu befördern, wird Ionisierungsenergie genannt. Die kernnahen Niveaus sind nur schwach durch chemische Bindungen oder Bandstrukturen beeinflusst, weshalb die Näherung angewendet werden kann, dass jedes Atom unbeeinflusst von den Nachbaratomen vorliegt. Die inneren Leerstellen in der Elektronenhülle können durch Elektronen der äußeren Schalen aufgefüllt werden. Bei diesem Vorgang emittiert charakteristische Röntgenstrahlung, welche nach dem Moseleysches Gesetz einem Element zugeordnet werden können:

$$E = h \cdot c \cdot R_{\infty} \cdot (Z - \sigma)^2 \cdot (n_1^{-2} - n_2^{-2}) \quad (32)$$

Wobei  $R_{\infty}$  die Rydberg-Konstante,  $Z$  die Ordnungszahl des Elements,  $\sigma$  die Abschirmkonstante und  $n$  die Hauptquantenzahl bezeichnet. Traditionell werden die elektronischen Übergänge durch die Siegbahn Notation beschrieben. Übergänge auf die K-Schale werden mit K bezeichnet und es wird ein kleiner griechischer Buchstabe für den Ursprung des Elektrons tiefgestellt angefügt. Stammt das Elektron aus der nächsthöheren Schale bekommt es ein Alpha. Für jede höherliegende Schale wird ein nachfolgender

griechischer Buchstabe verwendet. Sollten mehrere Übergänge zwischen zwei Hauptquantenzahlen stattfinden, so erhalten die Übergänge einen Zahlenindex angefangen mit dem energiereichsten Übergang. Die IUPAC Notation für Röntgenstrahlung wurde 1991 eingeführt und beschreibt die jeweiligen Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustands des springenden Elektrons. Die Auswahlregeln für Elektronenübergänge zwischen unterschiedlichen Schalen sind:

$$\Delta n \neq 0, \Delta l = \pm 1 \text{ und } \Delta j = 0, \pm 1 \quad (33)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass auf ein ionisiertes Atom eine Röntgenemission erfolgt, wird Röntgenfluoreszenzausbeute genannt. Die Ausbeute ist abhängig vom Element und den beteiligten Schalen. Generell gilt, dass die Quantenausbeute mit der Energie der Linien zunimmt.<sup>85</sup>

## 2.8 Analyse der molekularen Orientierung

### 2.8.1 PMIRRAS

Eine etablierte Methode in der Analytik ist die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS). Im Gegensatz zur inneren Reflexion, die beispielsweise bei der ATR zum Einsatz kommt, nutzt die IRRAS die externe (äußere) Reflexion an Metallsubstraten in streifendem Einfallswinkel  $\eta$ .<sup>86</sup> Prinzipiell ist auch IRRAS an Halbleitern wie Silizium möglich, allerdings vereinfacht die Auswahlregel von reflektierter IR-Strahlung an Metalloberflächen die Auswertung für dünne Schichten erheblich. Demnach werden nur Schwingungen angeregt, deren Übergangsdipolmoment Normalkomponente zur Metalloberfläche besitzen. Grund sind die Wechselwirkung der IR-Strahlung mit den Ladungen der Metalloberfläche.

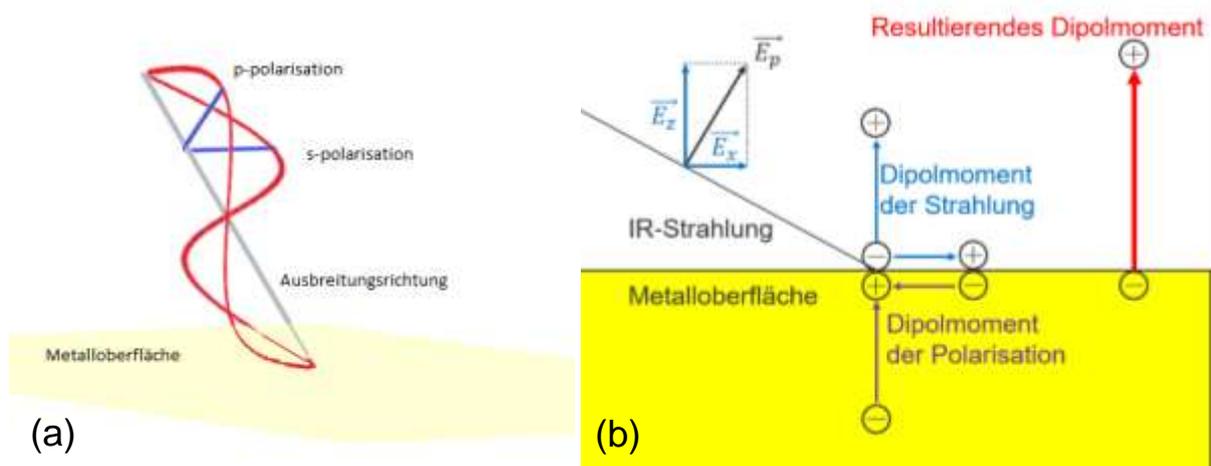


Abbildung 7: Schematische Darstellung a) der Polarisationsrichtungen eintreffender IR-Strahlung und b) die Wechselwirkungen mit der Goldoberfläche.

Metalle können vereinfacht als positive Atomrümpfe mit einem umgebenden Elektronengas betrachtet werden. Folglich kann der elektrische Anteil des IR-Lichts mit den frei beweglichen Elektronen wechselwirken und die Elektronen gegenüber den Atomrümpfen verschieben. Wie in Abbildung 7 schematisch dargestellt, wird das Metall an der Grenzfläche zeitgleich entgegengesetzt polarisiert, wobei die Trägheit der Elektronen im IR-Spektralbereich vernachlässigt werden kann. Wird der E-Feldvektor des eintreffenden polarisierten Lichtes betrachtet, so besitzt s-polarisiertes Licht lediglich

Komponenten, die parallel zur Metalloberfläche stehen. Verursacht durch das eintreffende elektrische Wechselfeld verschieben sich die Elektronen gegenüber den Atomrümpfen und induzieren im Metall Spiegelladungen. Der reflektierte s-polarisierte Strahl besitzt aufgrund der entgegengesetzten Polarisation der Metalloberfläche einen Phasensprung von  $180^\circ$ . Rechnerisch lässt sich dies mit den Amplitudenkoeffizienten der Reflexion für p- und s-polarisierte Strahlung anhand der Fresnelsche Formeln für nicht magnetische Materialien beschreiben:

$$r_s = \frac{n_1 \cdot \cos \eta - n_2 \cdot \cos \eta'}{n_1 \cdot \cos \eta + n_2 \cdot \cos \eta'} \quad (34)$$

$$r_p = \frac{n_2 \cdot \cos \eta - n_1 \cdot \cos \eta'}{n_2 \cdot \cos \eta + n_1 \cdot \cos \eta'} \quad (35)$$

Es ist  $n_1$  der Brechungsindex des äußeren Mediums,  $n_2$  der Brechungsindex des reflektierenden Mediums,  $\eta$  der Einfallswinkel und  $\eta'$  der Winkel des gebrochenen transmittierenden Strahls, der sich auch über das Snelliussche Brechungsgesetz berechnen lässt. Wenn die Amplitudenkoeffizienten reell und negativ sind, findet eine Phasenverschiebung um  $180^\circ$  statt. Dies ist für s-polarisiertes Licht bei Metallen für jeden Winkel der Fall. Die Amplitudenkoeffizienten der Reflexion, die sich aus den Gleichungen (34) und (35) ergeben, sind für die Grenzfläche Luft ( $n_1 = 1$ ) und KBr ( $n_1 = 1,55$ ) im Appendix unter A. 38 für s- und p-polarisierte Strahlung dargestellt. Der Amplitudenkoeffizient von p-polarisierter Strahlung schneidet am Brewsterwinkel die X-Achse und wird negativ, woraus auf einen Phasensprung geschlossen werden kann.

Im Fall von p-polarisiertem Licht existiert bei Metallsubstraten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel eine Komponente des E-Feldvektors, die senkrecht zur Oberfläche steht. Diese Normalkomponente erzeugt ein Polarisationsfeld, welches dem äußeren Feld gleichgerichtet ist und sich daher lokal mit diesem aufsummiert. Das Ergebnis ist eine lokale Verstärkung des elektrischen Wechselfeldes an der Metalloberfläche ohne Phasenverschiebung. Die Empfindlichkeit der Methode wird dadurch groß genug, um selbst Monolagen messen zu können. Je nach Probengröße werden typische Winkel zwischen  $80^\circ$  und  $88^\circ$  genutzt, damit die Intensität maximal wird. Der Winkel von  $88^\circ$  ergibt theoretisch die besten Ergebnisse für IRRAS auf Metalloberflächen, jedoch besitzen die gängigen IR-Spektrometer einen konvergierenden Strahl, der für eine leichte Verbreiterung des Einfallswinkels verantwortlich ist.<sup>87</sup>

Ein weiteres Problem von streifenden Einfallswinkeln ist die benötigte Probengröße, weil der Messpunkt mit dem Kehrwert des Kosinus ansteigt. Bei einem streifenden Einfallswinkel von  $88^\circ$  entspricht die winkeler verursachte Messpunktverbreiterung einem Faktor von über 28. Für eine Untersuchung der Orientierung mit der relativ-Methode, die von Debe et al. entwickelt wurde, werden Übergangsdipolmomente verschiedener Richtungen untersucht.<sup>88</sup>

Wie in Abbildung 8 schematisch verdeutlicht, sind die orthogonalen Übergangsdipolmomente  $\mu^1$  und  $\mu^2$  (schwarz) von einem um den Winkel  $\Theta$  verkippten Molekül (grün) in die beiden Komponenten der Richtungen senkrecht und parallel zur Substratoberfläche aufgespalten. Im Spektrum ist nur die rot gezeichnete Z-Komponente  $\mu_z^1$  und  $\mu_z^2$  sichtbar, während die blau dargestellten Komponenten  $\mu_x^1$  und  $\mu_x^2$  ausgelöscht werden. Aus den Intensitätsverhältnissen von Übergangsdipolmomenten mit unterschiedlichen Richtungen können Rückschlüsse auf die Orientierung gezogen werden. In der schematischen Darstellung in Abbildung 8 zeigt sich, dass die Z-Komponente des Übergangsdipolmomentes 2 einen größeren Anteil relativ zum in der Molekülachse liegenden Übergangsdipolmoment 1 hat. Vergleicht man nun diese beiden Übergangsdipolmomente mit einer Probe aus Molekülen ungeordneter Orientierung, wie beispielsweise in einem Pressling, kann aus dem Vergleich beider Spektren die Orientierung extrahiert werden.

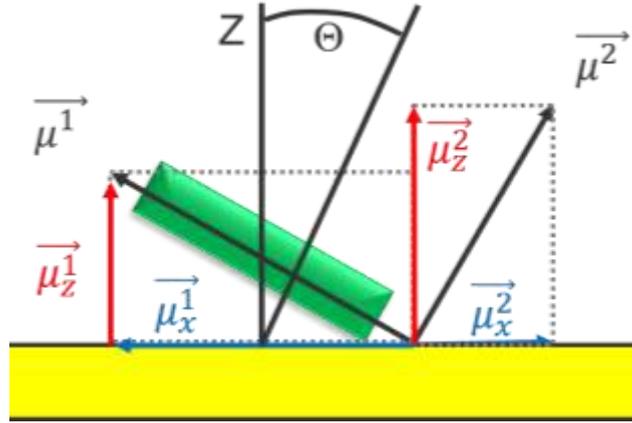


Abbildung 8: Vektorzerlegung zweier richtungsverschiedener Übergangsdipolmomente  $\mu^1$  und  $\mu^2$  (schwarz) eines um den Winkel  $\Theta$  zum Substrat (gelb) gedrehten Moleküls (grün). Die Komponente senkrecht und parallel zur Oberflächennormale ergibt jeweils  $\mu_z^1$  bzw.  $\mu_z^2$  (rot) und  $\mu_x^1$  bzw.  $\mu_x^2$  (blau).

Während bei IRRAS reine p-Polarisation genutzt wird, verwendet man beim PM-IRRAS beide Polarisationsrichtungen. Zuerst wird das IR-Licht mit einem Polarisationsfilter p-polarisiert, woraufhin ein Polarisationsmodulator (PEM aus dem Englischen: photo elastic modulator) die Polarisation im Kilohertz Bereich zwischen p- und s- alterniert. Dies bringt den Vorteil, dass störende Einflüsse wie IR-aktive Gase in der Atmosphäre herausgemittelt werden. Durch hochfrequenten Wechsel zwischen p- und s-Polarisationsrichtung sind isotrope Signale im Spektrum beider Polarisierungen gleichermaßen sichtbar. Ein lock-in Amplifier mit einem Verstärkungsfaktor  $F_A$  registriert die Signale von beiden Polarisationsrichtungen und es kann ein Reflexionsspektrum berechnet werden, das im PMIRRAS aus dem Quotienten der Differenz und der Summe besteht:

$$\frac{\Delta R}{R \cdot F_A} = \frac{R_s - R_p}{(R_p + R_s) \cdot F_A} \quad (36)$$

Das Fourier-transformierte Signal  $S_{PMIRRAS}$  aus dem Detektor setzt sich für dünne Filme auf Metallsubstraten zusammen aus:<sup>89</sup>

$$S_{PMIRRAS} = 2G \cdot J_2(\phi_0) \frac{R_s(d) - R_p(d)}{R_p(d) + R_s(d)} \quad (37)$$

Wobei  $J_2$  die Besselfunktion zweiter Ordnung der maximalen Phasenverschiebung  $\phi_0$  und  $G$  ein gerätespezifischer Faktor ist, der durch einen Vergleich zwischen PM-IRRAS- und IRRAS-Messung bestimmt werden kann. Für den speziellen Fall, dass die Schichtdicke  $d \ll \lambda$  ist, können entsprechende Näherungen von McIntyre and Aspnes herangezogen werden:<sup>90</sup>

$$S_{PMIRRAS} = 2G \cdot J_2(\phi_0) \frac{R_s(0) - R_p(0)}{R_p(0) + R_s(0)} + G \cdot J_2(\phi_0) \frac{16\pi\bar{\nu}kd(\sin \eta)^2}{n^3 \cos \eta} \quad (38)$$

Das Signal beinhaltet die Beiträge des Films und ist linear zur Schichtdicke  $d$  und dem Extinktionskoeffizienten  $k$  der jeweiligen Übergänge. Bisher befinden sich noch die Besselfunktion  $J_2(\phi_0)$  und der Einfallswinkel  $\eta$  in Form eines Untergrundfaktors in dem Term. Die Signale sind dort am stärksten, wo die Besselfunktion ihre Maxima hat und sind entsprechend null, wenn die Besselfunktion einen Nulldurchgang besitzt. Dies hat einen technischen Ursprung, da der PEM nicht alle Wellenlängen gleichermaßen p- und s-polarisieren kann. Da in dem benutzten FTIR alle Signale der Einkanalenspektren als positive Signale gewertet werden, besitzt das Reflexionsspektrum einen Knick

an den Nullstellen. Der Untergrund wird Polynomial angepasst und jeder Punkt im  $\Delta R/R$  Spektrum wird mit dem Faktor aus dem angepassten polynomiellen Untergrund verrechnet, um das untergrundkorrigierte Spektrum zu erhalten.<sup>91</sup> Die Untergrundkorrektur wurde mittels folgender Formel durchgeführt:

$$\frac{\Delta R_{korr}}{R_{korr}} = \left\{ \left( \frac{\Delta R/R \cdot R_{Bessel}^{Max}}{R_{Bessel}} \right) - R_{Bessel}^{Max} \right\} \cdot F_A \cdot R_{Bessel}^{Max} \quad (39)$$

Wobei  $\Delta R/R$  das aufgenommene Zweikanal-Spektrum,  $R_{Bessel}$  der polynomielle Untergrund und  $R_{Bessel}^{Max}$  das Maximum vom polynomiellen Untergrund darstellt. Im letzten Schritt wird dieses Spektrum in ein Extinktionsspektrum überführt und die Signale für die Auswertung genutzt.

## 2.8.2 Koordinatensysteme und Eulersche Winkel

Zur Beschreibung der Orientierung der Moleküle auf einem flachen Untergrund bietet sich die Verwendung zweier rechtshändiger Koordinatensysteme an. Das durch die x-, y- und z-Achse definierte Substrat-Koordinatensystem ist raumfest und liegt mit der Oberfläche in der xy-Ebene. Zusätzlich wird das körperfeste Molekülkoordinatensystem mit den Achsen X, Y und Z eingeführt, die nach der letzten Drehung äquivalent für die x<sup>''</sup>-, y<sup>''</sup>- und z<sup>''</sup>-Achsen stehen. Durch Drehungen gegen den Uhrzeigersinn um verschiedene Achsen wird das körperfeste in das raumfeste Koordinatensystem überführt. Mathematisch lässt sich eine Rotation durch eine Matrix beschreiben, die auf einen Vektor  $\vec{w}$  angewendet wird und einen gedrehten Vektor  $\vec{v}$  ergibt. Für die Rotationen gegen den Uhrzeigersinn um die verschiedenen Achsen gilt:

$$R_{\Theta}^x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Theta & -\sin \Theta \\ 0 & \sin \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix}, R_{\phi}^y = \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & \sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix} \text{ und} \quad (40)$$

$$R_{\Psi}^z = \begin{pmatrix} \cos \Psi & -\sin \Psi & 0 \\ \sin \Psi & \cos \Psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die IR-Auswahlregel auf Metallsubstraten<sup>92</sup> verhindert eine Analyse der azimutalen Orientierung im PM-IRRAS. Insofern bleibt im Anwendungsfall bei dieser Technik der erste Winkel null, also keine Drehung um die z-Achse. Folglich kann wie in Abbildung 9 a) dargestellt über die Oberflächennormale, die in dem benutzten raumfesten Koordinatensystem die z<sup>''</sup>-Achse ist, gemittelt werden und der konstante Faktor kürzt sich bei der Relativmethode nach Debe heraus.<sup>88,93</sup> Es verbleiben also nur noch zwei Rotationen und da der Kippwinkel der Molekülebene zur Substratebene interessant ist, sollte dieser Winkel direkt ablesbar sein. Daher bietet sich eine Reihenfolge der Rotation nach Eulerschen Winkeln an, die extrinsisch erst um z-, dann um x<sup>''</sup> und schließlich um Z dreht. Hierbei entspricht die körpereigene Z-Achse der z<sup>''</sup>-Achse nach drei Rotationen. Anschließend wird die um die x<sup>''</sup>-Achse mit dem Winkel  $\Theta$  gedreht und zuletzt mit dem Winkel  $\Psi$  um die z<sup>''</sup>-Achse. Die verwendete Rotationsmatrix ergibt:

$$\vec{v} = R_z(0^\circ) R_{x''}(\Theta) R_Z(\Psi) \vec{w} = R_{z,x'',Z}^{Euler} \vec{w} \quad (41)$$

Die Transformationsmatrix erhält für PM-IRRAS folglich die Form:

$$R_{0^\circ, x'', Z}^{Euler} = \begin{pmatrix} \cos \Psi & -\sin \Psi & 0 \\ \cos \Theta \cdot \sin \Psi & \cos \Theta \cdot \cos \Psi & -\sin \Theta \\ \sin \Theta \cdot \sin \Psi & \sin \Theta \cdot \cos \Psi & \cos \Theta \end{pmatrix} \quad (42)$$

Durch geeignete Wahl der Vektoren  $\vec{w}$  können unterschiedliche Symmetriezentren im Molekül oder Richtungen im Polymer analysiert werden. Soweit verfügbar, werden orthogonal zueinanderstehende Übergangsdipolmomente der Schwingungen verwendet. Dabei ist das körpereigene Koordinatensystem mit den Achsen X, Y und Z entsprechend Abbildung 9 b) definiert.

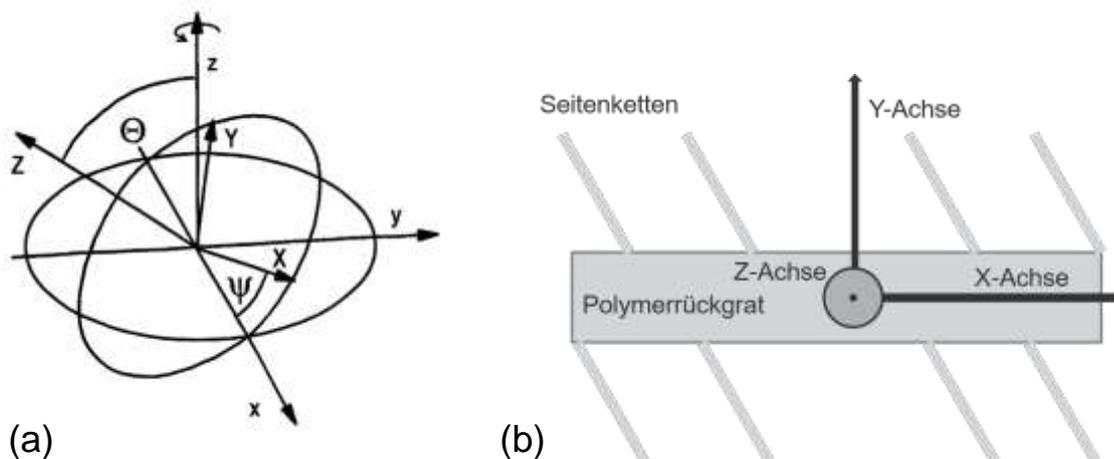


Abbildung 9: a) Schematische Darstellung der benutzten Rotationsmatrix von Gleichung (42). Entnommen von Hahn et al. und entsprechend der eigenen Notation angepasst.<sup>94</sup> Die erste Rotation um die z-Achse entspricht  $0^\circ$ , woraufhin die x'-Achse um den Winkel Theta gedreht wird. Die letzte Drehung erfolgt um die z''-Achse, die der Z-Achse entspricht, mit dem Winkel Psi. Alle Rotationen erfolgen extrinsisch und stets gegen den Uhrzeigersinn. b) Definition des körpereigenen Koordinatensystems der Polymere. Das Polymerrückgrat liegt entlang der X-Achse und die Z-Achse liegt normal zu den Ringebenen. Die Y-Achse steht in der Ringebene quer zum Polymerrückgrat.

Durch die geeignete Wahl des Koordinatensystems kann die Verkippung der Molekülebene zur Substratoberfläche durch den Winkel Theta abgelesen werden. Oft ist es allerdings auch entscheidend zu wissen, welchen Winkel das Polymerrückgrat zur Oberfläche einnimmt. Also eine Unterscheidung von „end-on“ einer senkrechten Anordnung und „lying“ einer parallelen Einstellung zur Oberfläche. Hier müssen beide Winkel  $\Theta$  und  $\Psi$  berücksichtigt werden. Mathematisch lässt sich dies durch die inverse Matrix lösen:

$$\vec{w} = R_Z^{-1}(\psi) R_{x'}^{-1}(\theta) R_z^{-1}(0^\circ) \vec{v} = R_{Zx'z}^{T-Euler} \vec{v} \quad (43)$$

Es werden die zugehörigen inversen Rotationsmatrizen, die gleichzeitig die transponierte Matrix der Transformationsmatrizen sind, in umgekehrter Drehrichtung angewendet und ergeben die Matrix:

$$R_{Zx'z}^{T-Euler} = \begin{pmatrix} \cos \Psi & \sin \Psi & 0 \\ -\cos \Theta \cdot \sin \Psi & \cos \Theta \cdot \cos \Psi & \sin \Theta \\ \sin \Theta \cdot \sin \Psi & -\sin \Theta \cdot \cos \Psi & \cos \Theta \end{pmatrix} \quad (44)$$

Zur Bestimmung des jeweiligen Winkels  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  zur Substratoberfläche, wird der Normalenvektor vom Substrat  $\vec{V}_N$  mit dem rotierten Vektor  $\vec{v}$  des Übergangsdipolmomentes verrechnet. Der Winkel zum Normalenvektor ist komplementär zur Oberfläche, woraus für den Winkel zur Ebene folgt:

$$\alpha, \beta, \gamma = \arcsin \left( \frac{|\vec{v}_{\alpha, \beta, \gamma} \cdot \vec{V}_N|}{|\vec{v}_{\alpha, \beta, \gamma}| \cdot |\vec{V}_N|} \right) \quad (45)$$

### 2.8.3 Orientierungsbestimmung mit der Relativmethode von Debe<sup>88</sup>

Um quantitative physikalische Größen aus einem dünnen Film zu erschließen, bietet sich die seit 1984 bewährte Methode von Debe an. Hierbei werden die Intensitäten eines PM-IRRA-Spektrums mit den Signalen des isotropen Materials verglichen. Er benutzte Presslinge für die Bestimmung der isotropen Extinktionen  $E_{iso}$ . Für vollständig ungeordnete Proben gilt:

$$\text{Wenn der Ordnungsfaktor: } f = 0 \text{ folgt: } E_i^{iso} = \frac{E_i^{max}}{3} = \frac{1}{3} C_F^{rel} |R_i^\sigma|^2 \quad (46)$$

Wobei  $R_i^\sigma$  das Übergangsmoment mit Richtung  $\sigma$ ,  $E_i^{max}$  die maximale Extinktion für die Schwingung  $i$  und  $C^{rel}$  die relative Konzentration des Presslings ist. Für die Extinktion bei vollständiger Ordnung ( $f = 1$ ) gilt im IRRAS der Ausdruck:

$$E_\sigma^{IRRAS} = C^{rel} |R_i^\sigma \cdot F^{el}|^2 = C^{rel} |R_i^\sigma|^2 \cdot |F^{el}|^2 \cdot (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{V}_N)^2 \quad (47)$$

Das Skalarprodukt von Oberflächennormale  $\vec{V}_N$  und der Richtung des Übergangsdipolmoments  $\vec{\sigma}$  beinhaltet die Orientierungsinformation. Das E-Feld  $F^{el}$  kann als Konstante zu  $C_F^{rel} \equiv C^{rel} |F^{el}|^2$  zusammengefasst werden. Wird angenommen, dass ein Anteil  $f$  vollständig geordnet vorliegt, während der Rest der Moleküle ( $1 - f$ ) zufällig orientiert ist, gilt für einen beliebigen Grad der Ordnung  $f$ :

$$E_\sigma^{IRRAS} = C_F^{rel} |R_i^\sigma|^2 \left[ f \cdot (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{V}_N)^2 + \frac{(1-f)}{3} \right] \quad (48)$$

Durch das Bilden von Verhältnissen können nun die unbekanntenen Größen  $C_F^{rel}$  und  $|R_i^\sigma|^2$  herausgekürzt werden:

$$R_{1,2}^{iso} \equiv E_{\sigma_1}^{iso} / E_{\sigma_2}^{iso} \quad (49)$$

$$R_{1,2}^{ratio} = \frac{R_{1,2}^{IRRAS}}{R_{1,2}^{iso}} \equiv \frac{E_{\sigma_1}^{IRRAS} / E_{\sigma_2}^{IRRAS}}{E_{\sigma_1}^{iso} / E_{\sigma_2}^{iso}} = \frac{f \cdot (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{V}_N)^2 + \frac{(1-f)}{3}}{f \cdot (\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{V}_N)^2 + \frac{(1-f)}{3}} \quad (50)$$

Verdeutlicht (wie in Abbildung 9 b) anhand eines Beispiels mit  $f = 1$  für eine „out-of-plane“ Schwingung in der Z-Achse, einer Schwingung mit ÜDM in der Molekülebene aber quer zum Polymerrückgrat (Y-Achse) und einer Schwingung entlang des Polymerrückgrats in X-Richtung:

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma}_x \cdot \vec{V}_N)^2 &= (\sin \theta)^2 \cdot (\sin \psi)^2 \\ (\vec{\sigma}_y \cdot \vec{V}_N)^2 &= (\sin \theta)^2 \cdot (\cos \psi)^2 \\ (\vec{\sigma}_z \cdot \vec{V}_N)^2 &= (\cos \theta)^2 \end{aligned} \quad (51)$$

Durch Einsetzen der Winkelbedingungen von Gleichung (51) in die aufgestellten Verhältnisse aus Gleichung (50) kann das Gleichungssystem gelöst werden. Die Lösung für  $H_2Pc$  mit einer  $D_{2h}$  Symmetrie von Debe lautet:<sup>88</sup>

$$\sin^2 \theta = \frac{1 + R_{y,x}^{ratio} + \frac{(1-f)}{3} \cdot \{ [1 - R_{z,x}^{ratio}] \cdot [1 + R_{y,x}^{ratio}] - R_{z,x}^{ratio} \cdot [1 - R_{y,x}^{ratio}] \}}{1 + R_{z,x}^{ratio} + R_{y,x}^{ratio}} \quad (52)$$

$$\sin^2\psi = \frac{\left\{ \frac{\left(\frac{1-f}{3}\right) \cdot [1 - R_{y,x}^{ratio}]}{\sin^2\theta} + 1 \right\}}{[1 + R_{y,x}^{ratio}]} \quad (53)$$

Gleichungen (52) und (53) werden angewendet, wenn es drei orthogonal zueinanderstehende ÜDM in Richtung des raumfesten Koordinatensystems gibt. Diese Bedingung ist allerdings nicht für alle Polymere gegeben oder stellenweise sind die entsprechenden Banden wenig intensiv oder mit Schwingungen überlagert, die unterschiedliche Richtungen der ÜDM besitzen. In dem Fall werden die Vektoren der ÜDM  $\overrightarrow{\sigma_i^{\theta,\psi}}$  mit der invertierten Rotationsmatrix  $R_{Zx'z'}^{T-Euler}$  in einen der drei Einheitsvektoren  $\overrightarrow{v_E^{\theta,\psi}}$  (x, y oder z) überführt:

$$R_{Zx'z'}^{T-Euler} \overrightarrow{\sigma_i^{\theta,\psi}} = \overrightarrow{v_E^{\theta,\psi}} \quad (54)$$

Aus der Rotationsmatrix lassen sich die Winkel berechnen, woraufhin das lineare Gleichungssystem mit beliebig orientierten ÜDM aufgestellt und gelöst werden kann.

## 2.9 Organische Elektronik

Organische Halbleiter besitzen ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, das den Ladungstransport ermöglicht. Durch die geringere Überlappung der p-Orbitale sind die  $\pi$ -Bindungen energetisch schwächer aufgespalten als die  $\sigma$ -Bindungen. Es ergibt sich eine kleinere Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO verglichen mit gesättigten Stoffen. Im Vergleich zum einzelnen Molekül erhält ein Film eine Verbreiterung der diskreten Energieniveaus, weshalb nicht mehr von einzelnen Orbitalen, sondern von Valenz- und Leitungsbändern gesprochen wird. Die Leitfähigkeit innerhalb eines Moleküls ist größer, aber es kommt durch Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen wie etwa dem  $\pi$ - $\pi$  stacking auch zu einem guten Ladungstransport zwischen den Molekülen innerhalb einer Schicht. Einige attraktive Vorteile der organischen Elektronik wurden in der Einleitung unter dem Punkt 1.1 bereits erläutert.

### 2.9.1 Aufbau und Funktionsweise organischer Solarzellen

Um die von der Sonne erzeugte Strahlungsenergie in elektrische Energie umzuwandeln, bedarf es der Photovoltaik. Traditionell werden hierfür auf Silizium basierende anorganische Solarzellen verwendet. Das Grundprinzip der Photovoltaik besteht auf der Trennung von Ladungen. Nach einer Absorption befindet sich ein Elektron im Leitungsband, wie es in Abbildung 10 schematisch durch einen gelben Pfeil dargestellt ist. Während in anorganischen Solarzellen durch Absorption direkt freie Ladungsträger erzeugt werden, benötigen organische Solarzellen ein Donor-Akzeptor-System, damit freie Ladungsträger erzeugt werden. Diese Bindungsenergie der Exzitonen ist ein Grund, weshalb die Effizienz von organischen Solarzellen geringer als bei anorganischen ist. Ursache der starken Bindung des Elektron-Loch-Paars, die in Abbildung 10 mit einer 2 gekennzeichnet wurde, ist die Coulomb-Anziehung der gegensätzlichen Ladungen und einer damit verbundenen Relaxation der Orbitale.<sup>95</sup> Die Coulombkraft ist reziprok zur relativen Permittivität, die in organischen Halbleitern wesentlich geringer ist als in anorganischen Halbleitern.<sup>96</sup> Typische relative Permittivität von organischen Halbleitern liegt zwischen 2 und 4, wohingegen Silizium etwa 12 besitzt und dadurch die Ladungen wesentlich besser abschirmen kann.<sup>97</sup> Eine Anregung in anorganischen Halbleitern führt zu schwach coulombgebundenen Wannier-Mott-Exzitonen.<sup>27</sup> Die typische Exzitonenbindungsenergie der stark lokalisierten Frenkel-Exzitonen in organischen Halbleitern liegt im Bereich von 0,5 eV, so dass die thermische Temperatur

bei Raumtemperatur mit etwa 0,025 eV nicht ausreichend für eine Ladungstrennung ist.<sup>96,97</sup> Eine effektive Ladungstrennung ist wie in Abbildung 10 nur an einer Donor-Akzeptorgrenzfläche möglich, wobei das HOMO des Akzeptormoleküls energetisch unter dem relaxierten LUMO des Donors liegen muss. Die Exzitonenbindungsenergie wird durch die Elektronenaffinität des Akzeptors überwunden und ist gleichzeitig ein Verlustprozess in organischen Solarzellen. Die Lebenszeit des Exzitons beträgt nur einige Nanosekunden, bevor es relaxiert.<sup>15</sup> Das Exziton muss innerhalb dieser Zeit die Donor-Akzeptor Grenzschicht erreichen, wie in Abbildung 10 im Punkt 3 gezeigt. Die Diffusion des Exzitons zur Grenzfläche wird durch einen Gradienten im chemischen Potential erleichtert. Typische Diffusionslängen liegen bei 10 nm, weshalb eine gute Durchmischung von Donor-Akzeptormaterial für eine Ladungstrennung (Punkt 4 in Abbildung 10) erforderlich ist. An der Grenzfläche angekommen, vollzieht sich die Ladungstrennung in extrem kurzen Zeitskalen von unter 100 fs, weshalb ein nahezu vollständiger Ladungstransfer stattfindet.<sup>98</sup> Auch die getrennten Ladungen besitzen noch eine elektrostatische Anziehung, die durch eine Bandverbiegung mithilfe energetisch tieferliegenden LUMOs der Kathode und energetisch höher liegenden HOMOs der Anode überwunden werden kann. Schlussendlich müssen die jeweiligen Donor und Akzeptor-Materialien die zugehörige Elektrode erreichen, damit ein nutzbarer Strom wie im Punkt 5 in Abbildung 10 generiert wird. Sollte kein Perkolationspfad zur Elektrode existieren, bleiben die Ladungen in der aktiven Schicht eingeschlossen und verursachen zusätzliche Verluste durch elektrostatische Anziehung.

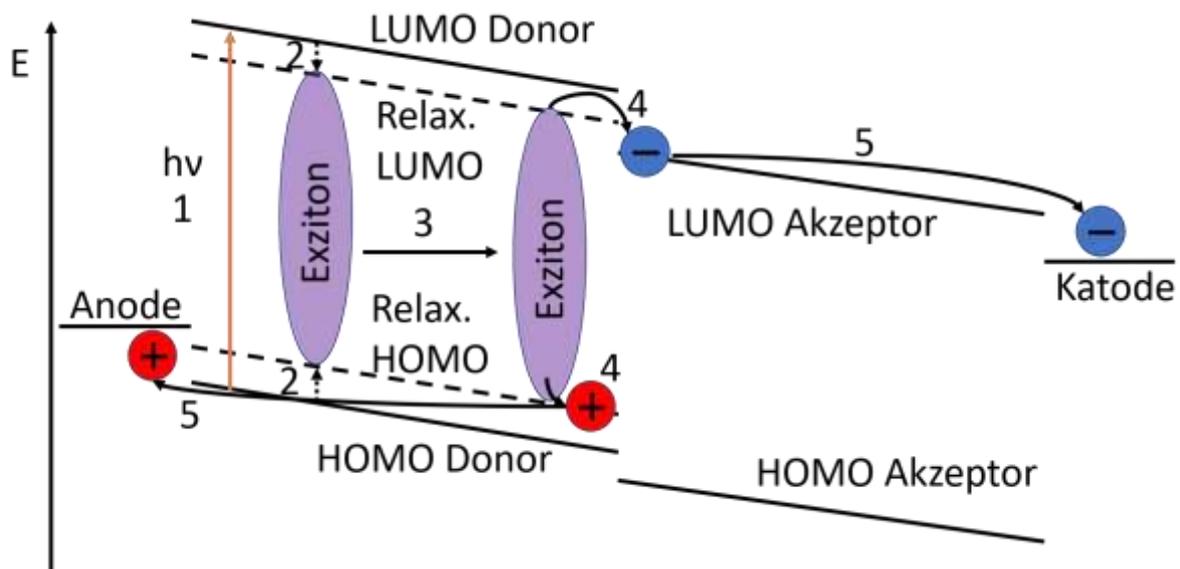


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Operationsprinzips einer organischen Solarzelle mit den ablaufenden Prozessen: 1) Absorption, 2) Bildung eines Exzitons, 3) Exziton-Diffusion zur Grenzfläche, 4) Ladungstransfer zum Akzeptormolekül, 5) Ladungstransport zu den Elektroden.

Während anorganische Solarzellen negativ durch hohe Temperaturen beeinflusst werden, steigt die Effizienz bei OPV teilweise leicht an, da die Ladungsträgerbeweglichkeit durch „hopping“ Prozesse erhöht wird. In Abbildung 11 sind mögliche Mischungssysteme von Donor und Akzeptor aufgezeigt. In Abbildung 11 a) ist eine homogene Mischung gezeigt, die zwar eine effiziente Ladungstrennung ermöglicht, jedoch nur einen sehr schlechten Ladungstransport zu den jeweiligen Elektroden. In Abbildung 11 b) wird ein Zweischichtsystem ähnlich wie von Tang et al. dargestellt, der allerdings nur innerhalb der grenzflächennahen Donorschicht freie Ladungsträger erzeugen kann.<sup>51</sup> Ein ideales System wäre eine ineinandergreifende Kammstruktur mit „Zinken“, die einen Durchmesser von der zweifachen Exziton-Diffusionslänge, wie in Abbildung 11 c) dargestellt, besitzt. Bei Diffusionslängen von 10 nm und im Fall von P3HT abhängig von der Kristallinität lediglich 3 bis 7 nm, gestaltet sich ein exakter

Aufbau einer Kammstruktur unmöglich, weshalb in realen Systemen eine leichte Entmischung von a) angestrebt wird.<sup>99</sup> Es sollen sich daraufhin Perkolationspfade von PCBM und Polymer zu den jeweiligen Elektroden bilden wie in Abbildung 11 d) gezeigt ist. Unerwünschte Strukturen sind hierbei vereinzelt Inseln, die keinen Kontakt zur Elektrode haben, da in diesem Fall die Ladungen lokal eingeschlossen sind.

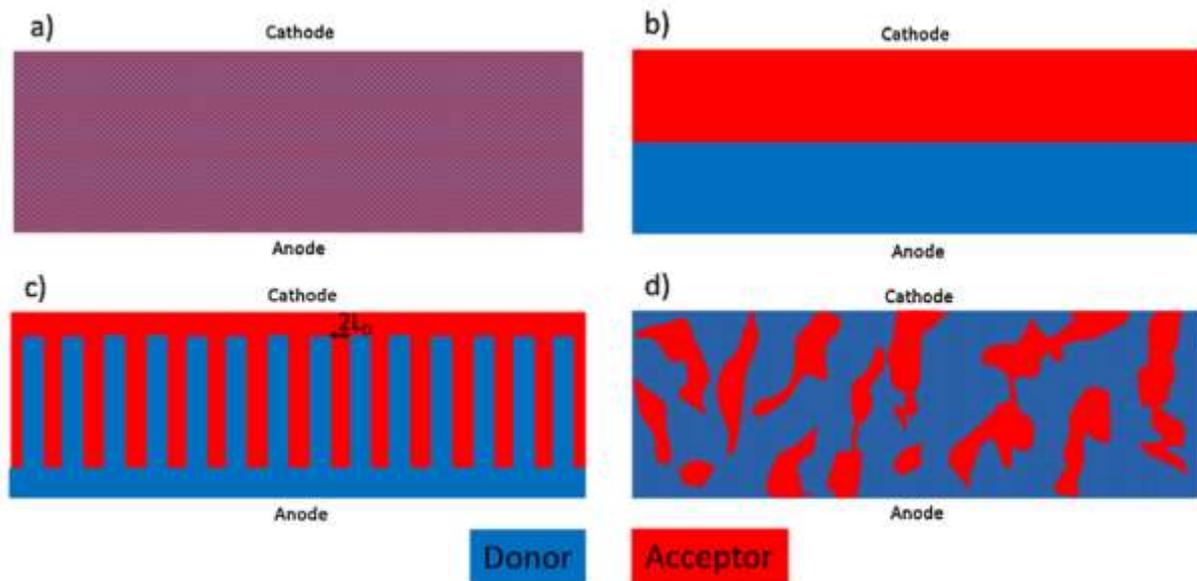


Abbildung 11: Schematische Darstellung denkbarer Donor-Akzeptor Mischungen entnommen von Schorler.<sup>100</sup> a) homogene Mischung von Donor und Akzeptor, b) Zweischichtsystem, c) Kammstruktur als ideale Morphologie mit  $L_D$ : Exziton-Diffusionslänge, d) typische Struktur der PCBM-Polymer Filme aus Lösungen nach einer Temperaturbehandlung.

Der in Abbildung 12 dargestellte Aufbau moderner organischer Solarzellen besteht aus zwei Elektroden, wobei eine der beiden Elektroden eine möglichst große Transparenz benötigt, mit einem Donator-Akzeptor-System dazwischen. Die transparente Elektrode befindet sich auf der oberen Seite der OPV und besteht häufig aus Indium-Zinnoxid (ITO). Darunter besteht die photoaktive Schicht zumeist aus einem  $\pi$ -konjugiertem Polymer, dem Donator und einem Fulleren, das den Akzeptor darstellt. Durch den großen Extinktionskoeffizient von organischen Schichten reichen bereits dünne Filme für eine effektive Absorption im sichtbaren Bereich.<sup>56</sup> Die photoaktiven Schichten von OPV sind meist 100 nm dick, aber auch Schichtdicken über 200 nm sind bei geeigneten organischen Polymeren, wie beispielsweise das in dieser Arbeit verwendete PDTSTzTz, dessen Strukturformel unter A. 1 d) zu finden ist, ohne Verlust des Füllfaktors möglich.<sup>101</sup> Die Standardbauweise einer organischen Solarzelle besitzt eine ~40 nm dicke Schicht aus PEDOT:PSS, die als Lochleiter dient, und einer Katode aus Metallen mit kleinen Austrittsarbeiten wie Aluminium oder Alkalimetallen. Die hohe Reaktivität der Metalle verursachte Probleme durch eine Oxidation mit Sauerstoff und Wasser aus der Atmosphäre oder eine Reduktion der Aktiven-Schicht. Auch PEDOT:PSS zeigte durch die hohe Azidität eine chemische und strukturelle Degradation an der ITO-Grenzfläche.<sup>102</sup> Als Lösung erwies sich die invertierte Struktur, indem ITO mit anderen Übergangsmetalloxiden, die eine kleine Austrittsarbeit besitzen, beschichtet wird. Meist wird der transparente Elektronenleiter ZnO genutzt, um die ITO Schicht zur geeigneten Katode zu funktionalisieren. Das Anodenmaterial ist nun ein Metall mit hoher Austrittsarbeit wie Gold oder Silber, die beide eine bessere Stabilität gegenüber einer Oxidation aufweisen.<sup>103</sup> Weitere Vorteile der invertierten Architektur sind die bessere Möglichkeit von Tandemsolarzellen und die einfachere Herstellung, da kein Aufdampfen von Metallschichten notwendig ist.

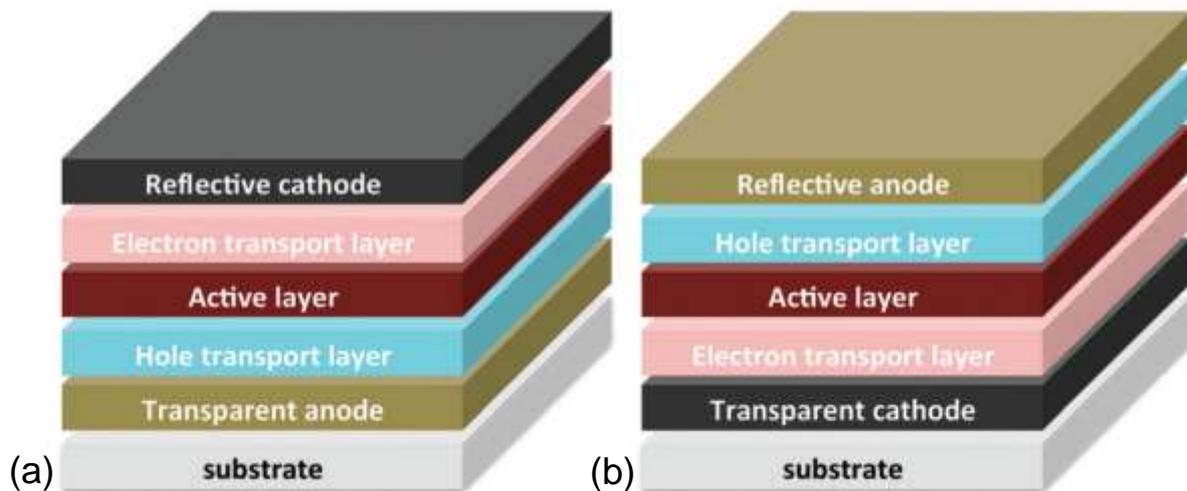


Abbildung 12: Aufbauprinzip organischer Solarzellen entnommen von Mazzio et al. nach a) standard, und b) invertierte Architektur.<sup>103</sup>

Die Effizienz einer OPV hängt maßgeblich von den einzelnen ablaufenden Prozessen ab. Es spielt die Wahrscheinlichkeit der Absorption in der photoaktiven Schicht eine entscheidende Rolle. Hierbei müssen alle Schichten möglichst transparent und die Metallelektrode möglichst reflektiv sein, damit die Absorption in der aktiven Schicht maximiert wird. Die Bedeutung der korrekten Morphologie wurde in Abbildung 11 verdeutlicht. Die Charakterisierung einer OPV wird durch eine Strom-Spannungskennlinie ausgedrückt, wie sie in Abbildung 13 schematisch dargestellt wurde. Die schwarze Kurve zeigt das Verhalten einer OPV ohne Beleuchtung und ähnelt dem Prinzip einer Diode. In blau dargestellt ist die Strom-Spannungskennlinie mit für Solarzellen charakteristischen Größen wie die Leerlaufspannung und der Kurzschlussstrom. Die von der Solarzelle erbrachte Leistung ergibt sich aus dem Produkt von Strom und Spannung und ist damit die Fläche zwischen dem Punkt auf der Kennlinie und den jeweiligen Achsenabschnitt. Anschaulich dargestellt in Abbildung 13 wird die maximale Leistung erzielt, wenn die Fläche der Strom-Spannungspunkte maximal wird. Dies ist der Fall bei Solarzellen mit hohen FF, wie durch die grüne Kurve dargestellt wird. Gegensätzlich dazu steht die blaue Kurve mit einem kleinen FF und damit verbunden einer kleineren Leistung. Der Wirkungsgrad einer OPV ist gegeben durch:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{Licht}} = \frac{U_{max} \cdot I_{max}}{P_{Licht}} = \frac{FF \cdot U_{OC} \cdot I_{SC}}{P_{Licht}} \quad (55)$$

Der FF ist dabei ein Maß für die Güte der OPV und beschreibt die Anzahl der Ladungsträger, die die Elektrode erreichen. Der FF ist der Quotient aus dem Punkt maximaler Leistung und dem Produkt aus Leerlaufspannung  $U_{OC}$  und Kurzschlussstrom  $I_{SC}$ .

Analog zur OPV sind mit ähnlichen Techniken aber auch Feldeffekttransistoren oder Leuchtdioden möglich, womit ein großer Markt für organische Elektronik offensteht. Statt Fulleren werden zunehmend Elektronenakzeptoren wie IT-4F verwendet, die inzwischen größere Effizienzen aufweisen.<sup>22</sup> Alternativ zu organischen Polymeren können Halbleiterschichten aus kleineren aufdampfbaren Molekülen, wie Anthracen,<sup>104</sup> Perlen<sup>105</sup> und Phthalocyanine<sup>46,104</sup>, hergestellt werden. Diese Technik nutzt beispielsweise die Firma Heliatek für organische Solarzellen. Ein Nachteil sind die hohen Temperaturen, damit die Moleküle aufgedampft werden und das Erzeugen von Vakuum, wodurch höhere Herstellungskosten entstehen.

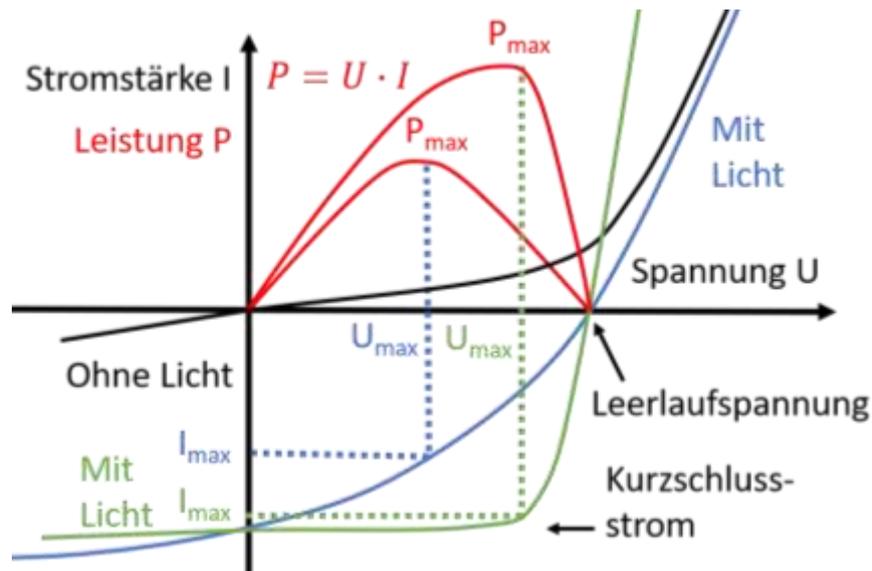


Abbildung 13: Strom-Spannungs-Kennlinie einer organischen Solarzelle mit Kenngrößen. Schwarz: OPV ohne Beleuchtung, blau niedrigerem FF und grün hohem FF. Die roten Kurven zeigen die Leistung für die beleuchteten OPV.

## 2.9.2 Stabilität organischer Halbleiter

Die OPVs sind im Allgemeinen anfälliger gegenüber äußeren Einflüssen als anorganische Solarzellen. Die kürzere Lebensdauer ist ein grundsätzliches Problem für OPVs, weshalb eine großflächige kommerzielle Nutzung bisher ausblieb. Die Ursachen einer abnehmenden Effizienz sind vielfältig und können viele Bauteile einer OPV betreffen. Die vergleichsweise schnelle Photo-Oxidation des konjugierten  $\pi$ -Systems bei Laborbedingungen verhindert die Benutzung ungeschützter organischer optoelektronischer Bauteile.<sup>35,106–110</sup> Zwar wurden chemische Antioxydanzien erfolgreich im Labor getestet,<sup>111–113</sup> doch wird dadurch nur die Oxidation verhindert und nicht eine Degradation durch eindringende Feuchtigkeit.<sup>59,114–116</sup>

Eine Verkapselung der organischen Elektronik bleibt unvermeidbar, um die Lebensdauer von OPV auf über 10 Jahre zu steigern. Barrierschichten müssen transparent, leicht, flexibel sein und gleichzeitig eine geringe Permeabilität von Sauerstoff und Wasser vorzeigen, wodurch hochqualitative Barriermaterialien den teuersten Anteil der Solarzelle bilden können.<sup>117–119</sup> Da kleinste Permeabilität nicht mit mechanischer Flexibilität zu vereinbaren ist und die Elektroden mit niedrigen Austrittsarbeiten keinen Kontakt zu Sauerstoff ausgesetzt werden dürfen, wurde die invertierte Architektur erfunden, die mit Metallen hoher Austrittsarbeit funktionieren. Durch den Austausch der Elektrodenmaterialien konnte die Stabilität bereits gesteigert werden und es reicht eine Permeabilität, die um Faktor 100 kleiner ist, weshalb Barrieren günstiger und flexibler werden können. Weiterhin ist ein völliger Ausschluss von atmosphärischen Bedingungen sehr kostenintensiv, weshalb zumindest eine intrinsische Stabilität bei Dunkelheit vorteilhaft ist. Damit die Kosten für eine Verkapselung reduziert werden können, ist es notwendig, die genauen Ursachen und deren Mechanismen zu studieren. Die Photo-Oxidation durch molekularen Sauerstoff<sup>63,64,120</sup> ist der überwiegende Mechanismus bei Bestrahlung,<sup>121,122</sup> wohingegen die Ozonolyse<sup>123–128</sup> selbst bei geringen Konzentrationen der bestimmende Reaktionspfad bei Dunkelheit ist.<sup>65,129</sup>

### 2.9.2.1 Degradationspfade durch Ozon in organischer Elektronik

Ozon ist ein um  $116,8^\circ$  gewinkeltes Molekül mit einer Standardbildungsenthalpie von 143 KJ pro Mol, das durch Ultraviolette Strahlung oder durch reaktive Gase in der Luft bilden kann. Die Bindungsenergie beträgt 1,05 eV,<sup>130</sup> wodurch eine Dissoziation durch eine Chappuis-Absorption im sichtbaren Bereich möglich ist. Während in ländlichen Gebieten die Ozonkonzentration 50 ppb für gewöhnlich nicht übersteigt, kann die Konzentration in städtischen Gegenden bis zu 0.5 ppm erreichen.<sup>131</sup> Auch in Büros mit Kopierern oder Laboren mit Hochspannungsleitungen kommt es zu erhöhten Ozonkonzentrationen, die eine Ozonolyse des konjugierten  $\pi$ -Systems organischer Halbleiter beschleunigen, wenn Kontakt mit Umgebungsluft gegeben ist.<sup>65,132</sup>

Die Oxidation von ungesättigten Polymeren durch Ozon wurde aufgrund der Anwendungen von Kautschuk und ungesättigten elastischen Kunststoffen tiefgehend studiert.<sup>132–134</sup> Es werden hierbei bevorzugt nichtaromatische Doppelbindungen angegriffen, aber auch Reaktionen von Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen sind in einem kleineren Ausmaß erkennbar.<sup>135</sup> Die Reaktion von Ozon mit Hückel-Aromaten sind wegen des Verlustes des aromatischen Charakters bei einer Reaktion allgemein viel langsamer.<sup>132,135</sup> Die Reaktivität von Polymeren mit konjugiertem  $\pi$ -System liegt zwischen der Reaktivität isolierter Doppelbindungen und Hückel-Aromaten.<sup>133</sup> Nach dem Criegee Mechanismus vollzieht sich eine elektrophile Addition an der Doppelbindung und ergibt ein Primärozonid.<sup>136</sup> Das Primärozonid zerfällt durch Kettenaufspaltung in eine Carbonylverbindung und ein Carbonyloxid, die beide instantan zu einem relativ stabilen Zwischenprodukt, dem Sekundärozonoid, weiterreagieren.<sup>136</sup> Ausgehend von dem Sekundärozonoid bilden sich abhängig von den Bedingungen Alkohole, Aldehyde, Ketone, Hydroperoxide und Carbonsäuren als Endprodukte. Hydroperoxyde werden vor allem in Gegenwart von reaktionsfähigem Wasserstoff oder in Anwesenheit von Wasser gebildet. Der genaue Reaktionspfad hängt von der chemischen Natur des Polymers ab. Polypyrrole, die strukturell große Ähnlichkeiten zu Polythiophen aufweisen, reagieren ausschließlich an den Doppelbindungen des Polymerrückgrats, die oxidativ gespalten werden, ohne einer Oxidation des Stickstoffatoms.<sup>125,133</sup> Bei Thiophenen hingegen oxidiert zusätzlich das Schwefelatom, wodurch zuerst Sulfone entstehen, die weiter zu flüchtigen Produkten oxidieren können.<sup>65,125,126,137,138</sup>

Die Ozon-Reaktion ungesättigter Polymere in Lösung vollzieht sich rapide im Gegensatz zu Reaktionen in festem Zustand. Je kristalliner der Zustand des Materials, desto niedriger ist die Reaktivität.<sup>133</sup> Filme aus Polyen-Verbindungen konsumieren sehr rasch etwa 1,5 Ozon Moleküle pro Oberflächenbindung, wonach der Ozonverbrauch stark abnimmt.<sup>139</sup> Die Interpretation ist eine unreaktive Schicht aus bereits oxidiertem Polymer (frosting), die für gewöhnlich 500 nm dick ist. Die tieferliegenden Polydien-Schichten sind für das Ozon nur nach einer Durchdringung der oberen Schichten erreichbar, weshalb der Ozon-Konsum nach der obersten Schicht rapide abnimmt.<sup>132,133,139,140</sup> Eine bevorzugte Reaktion an der Oberfläche wurde auch von Cataldo et al für Polyene berichtet.<sup>133</sup> Chabinye et al. berichten, dass für P3HT bereits bei Dunkelheit eine Dotierung und folglich irreversibler Schaden für OFETs bei Umgebungsluft entsteht. Er identifizierte eine Oxidation, die nicht durch Sauerstoff, sondern von Ozon verursacht wird.<sup>127</sup> Die Begründung beruht auf dem Befund, dass OFETs, die mit einem „top gate“ Dielektrikum oder einer dünnen Polymerverkapselung beschichtet wurden geschützt sind.<sup>141,142</sup>

Bis heute besteht ein Forschungsinteresse für den Schutz von ungesättigten, meist halbleitenden, Verbindungen gegen Ozon.<sup>65,123–125,127,133,138,143,144</sup> Als effektiver Schutz haben sich inerte Schutzfilme mit mehreren Mikrometer Schichtdicke wie etwa Wachse, die undurchlässig gegenüber Ozon sind, bewährt.<sup>132,134,145,146</sup> Eine Alternative zu Schutzschichten ist die Beimischung von Antioxidantien, die einen dynamischen Schutz bieten.<sup>132,147–150</sup>

### 2.9.2.2 Degradationspfade in der Photo-Oxidation

Die Ursachen der kurzen Lebensdauer von organischer Elektronik sind vielfältig und noch nicht wissenschaftlich vollständig ergründet. Die Studien der photochemischen Stabilität von organischen halbleitenden Polymeren konzentrieren sich bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff hauptsächlich auf zwei Pfade, die für P3HT intensiv untersucht wurden.<sup>63</sup> Einerseits wird Singulett Sauerstoff als Mechanismus vorgeschlagen.<sup>151</sup> Andererseits wird ein Radikalmechanismus vorgeschlagen, der vor allem durch die Energie-Abhängigkeit erkennbar ist und somit stark zum UV-Bereich zunehmen wird.<sup>152,153</sup>

Singulett Sauerstoff hingegen bildet sich durch Energieübertragung vom Polymer, welches als Photosensibilisator wirkt. Ein Dexter Transfer macht hierbei die Übertragung eines Spinzustandes möglich. Die Wellenlängenabhängigkeit sollte demnach nur von dem Absorptionsspektrum abhängen und nicht von der Energie, da die Kasha-Regel angewendet werden kann.<sup>151</sup> Das so gebildete Singulett Sauerstoff kann das  $\pi$ -Elektronensystem von P3HT über eine 4 + 2 Cycloaddition angreifen.<sup>151</sup> Ähnliche Befunde wurden auch über PCPDTBT (Strukturformel siehe A. 1 b) veröffentlicht.<sup>154–156</sup> Aktuelle Studien von P3HT verweisen zudem auf die Existenz von Superoxid-Anionen, einem Radikal das durch Elektronenspinresonanz (ESR) bei in situ Bestrahlung entsteht.<sup>157</sup>

Neben P3HT (A. 1 a) wird in dieser Arbeit das Polymer PDTSTzTz (A. 1 d) auf seine Stabilität gegenüber der Photo-Oxidation untersucht. Über die Photo-Oxidation von PDTSTzTz:PC60BM Mischungen sind quantitative Forschungsergebnisse von Distler et al. veröffentlicht, die bei inerter Atmosphäre eine Dimerisation des PCBM als Hauptgrund des Leistungsabfalls einer OPV identifizierten.<sup>158</sup> Mittels HPLC und UV/VIS konnte die Gruppe zeigen, dass die Effekte durch Temperaturbehandlung bei 120 °C teilweise reversibel sind.<sup>158</sup> Heumueller et al. zeigte eine große Kristallinität des PDTSTzTz, das auch bei hohen Schichtdicken bis 400 nm keinen starken Verlust des Füll Faktors aufweist.<sup>159</sup> Die meisten amorphen Polymere haben große Verluste bei Schichtdicken über 100 nm und P3HT zählt wegen der hohen Kristallinität zu den wenigen Polymeren, deren Schichtdicke auf 200 nm erhöht werden kann ohne einen großen Verlust des Füll Faktors.<sup>160</sup> Heumueller korrelierte die „burn-in“ Degradation, welche durch Licht induzierte Fallen („trap state“) entsteht, mit Leerlaufspannungsverlusten, die vorwiegend bei amorphen Polymeren auftreten.

Bei P3HT und PDTSTzTz sind Leerlaufspannungsverluste wegen der Kristallinität kaum vorhanden.<sup>161</sup> Weiterhin zeigte Heumueller eine Korrelation der Dimerisierung der Fulleren-Akzeptor-Moleküle mit dem Ordnungsfaktor eines Polymers und des damit verbundenen Leistungsverlusts einer OPV.<sup>161</sup> Zeitgleich schlägt er eine Optimierung der Morphologie der Fulleren Domänen vor, damit Verluste der Leerlaufspannung vermieden werden und folglich die Stabilität der Solarzellen erhöht werden kann.<sup>161</sup> Neben Abnahmen in der Leerlaufspannung kann es auch zum Abfall des Kurzschlussstroms kommen. Clarke et al. zeigte für PDTSTzTz:PCBM Zellen in inerter Atmosphäre einen Verlust des Wirkungsgrades verursacht durch einen geringeren Ladungstransport und Ladungsextraktion. Als Ursache des verringerten Kurzschlussstroms konnten Licht induzierte „trapped states“ ausfindig gemacht werden.<sup>162</sup>

Silva et al. konnte für PDTSTzTz die Bildung von Radikalen nachweisen, indem er ESR von bestrahlten Polymerfilmen vorgenommen hat, die mit dem Spin-Akzeptor 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) versetzt worden waren. Der Spin-Akzeptor bildet ein stabiles Radikal, das im ESR detektiert werden kann. Mittels DFT Rechnungen ermittelte Silva eine homolytische Spaltung durch Photolyse am Siliziumatom als den theoretisch wahrscheinlichsten Mechanismus.<sup>163</sup>

### 2.9.2.3 Mechanismen photochemischer Reaktionen

Die erste Regel der Photochemie besagt, dass ein Photon für eine Photo-Reaktion zunächst absorbiert werden muss. Photochemische Vernetzung (photochemical cross-linking) durch photoinduzierte Bindungsknüpfung zwischen zwei Doppelbindungen vollzieht sich auch in Abwesenheit von Sauerstoff und wird in der Forschung häufig angewendet.<sup>164-170</sup> Diese Reaktion vollzieht sich auch unter milden Bedingungen, wie viele Beispiele aus der Literatur belegen.<sup>171</sup> Diese [2+2] Photocycloaddition ist in der Literatur gut erforscht und eine häufig genutzte Photo-Reaktion. Die erste Entdeckung einer Photocycloaddition datiert auf das Jahr 1877.<sup>172</sup> Photocycloadditionen sind allgemein in der Form [4n] photochemisch erlaubt, aber thermisch verboten. Im Gegensatz zur gut bekannten Diels-Alder-Reaktion, die in der Form [4n+2] thermisch erlaubt, jedoch photochemisch eine verbotene Reaktion ist. Photochemische Reaktionen, die durch den Einfluss von kondensierter bzw. kristalliner Materie bestimmt sind, werden oft in die Kategorie der „topochemischen Reaktionen“ eingeordnet. Das „topochemische Postulat“ besagt, dass Reaktionen in Kristallen nur mit einem Minimum an molekularer Bewegung auftreten. Reaktionspartner sind demnach meist die nächsten Nachbarmoleküle in der Kristallstruktur. Je kristalliner das Ausgangsmaterial ist, desto eher werden Reaktionen oder stereochemische Produkte bevorzugt, die nur eine kleine Störung des Gitters verursachen.<sup>173</sup>

Filme aus trans-Stilben 4,4'-dicarboxylat, die mit 313 nm Wellenlänge bestrahlt wurden, zeigten einen Verlust der Extinktion zwischen 280 und 380 nm und wurden unlöslich.<sup>174,175</sup> Daraufhin wurde der gebleichte Film bei 254 nm bestrahlt. Die Absorption vollzieht sich an der Absorption von Cyclobutan und der verbliebenen Bande des substituierten Benzen-Rings. Resultat war der teilweise Wiedergewinn der Extinktion zwischen 280 und 380 nm und das Wiedererlangen der Löslichkeit.<sup>174,175</sup> Dieser Prozess ist wiederholbar, jedoch nimmt die Extinktion zwischen 280 und 380 nm sukzessiv ab. Die Bestrahlung bei 254 nm Wellenlänge führt zu Nebenreaktionen.<sup>169</sup> Ähnliche Polymere (bis(benzyliden)cycloalkanone) zeigten vergleichbares Löslichkeits- und „cross-linking“-Verhalten, das über den Verlust der C=C-Streckschwingung ( $1602\text{ cm}^{-1}$ ) bei unveränderten asymmetrischen CH-Deformationsschwingungen ( $1295\text{ cm}^{-1}$ ) analysiert wurde.<sup>176-178</sup> Dieses Polymer zeigte eine Temperaturabhängigkeit der Entstehung durch eine [2+2] Cycloaddition. Die Entstehung der Vernetzung wird bei gleicher Bestrahlungszeit zunächst bis  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  verdoppelt und nimmt bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf einen Bruchteil (0,2 bis 0,25) der Rate bei Raumtemperatur ab.<sup>176</sup>

Der bevorzugte Mechanismus des Aryl-Zimtsäureester-Polymers ist bei Bestrahlung durch 313 nm ebenfalls die [2+2] Cycloaddition, wobei auch Konkurrenzreaktionen wie etwa Photo-Fries erkennbar sind.<sup>166</sup> Bei Bestrahlung in den Absorptionsbereich der J-Aggregate bei 366 nm ist ausschließlich Cycloaddition erkennbar.<sup>167</sup> Bestrahlte Zimtsäurederivat-Polymere werden unlöslich und zeigen den Verlust der Doppelbindung im IR.<sup>179</sup> Die Unlöslichkeit nach Bestrahlung lässt sich auch auf andere Polymere mit Vinyl-Gruppe übertragen.<sup>180-182</sup>

Weitere Fälle einer Vernetzung durch Bestrahlung bei 350 nm werden bei Polymeren für Flüssigkristalle beobachtet.<sup>183-186</sup> Es gibt auch Berichte über eine Vernetzung durch Tageslicht.<sup>187</sup> Schmidt et al. beweist durch systematische Studien den großen Einfluss der Kristallstruktur auf die [2+2] Photocycloaddition, die er Photodimerisation nannte.<sup>188</sup> Er untersuchte die Photoreaktion der Zimtsäure in Lösung und in drei unterschiedlichen Kristallstrukturen, der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Form. Die Photoreaktion aus der Lösung ergibt hauptsächlich eine cis-trans-Isomerisierung, wohingegen die  $\alpha$ -,  $\beta$ -Form die stereochemischen Produkte aus der Kristallstruktur zeigten. Die  $\gamma$ -Form zeigt keine Photoreaktion, woraus Schmidt et al. folgerten, dass die Doppelbindungen, die in der  $\gamma$ -Form nicht parallel stehen, einen zu großen Abstand haben, weshalb keine Reaktion zustande kommen kann. Daraus formulierten Schmidt et al. die Hypothese, wonach eine Photodimerisierung nur auftreten kann, wenn der Abstand der beiden Bindungszentren nicht über 0,41 nm liegt.

Diese Schlussfolgerung wurde auf andere Systeme übertragen und bestätigt.<sup>189–191</sup> Inzwischen finden sich einige Erweiterungen der allgemeinen Regel, mit dem Ursprung entweder bei der hohen Stabilität der speziellen Moleküle oder auf der höheren Beweglichkeit der Moleküle.<sup>190,192–199</sup>

Die Photocycloaddition muss sich nicht wie in der frühen Arbeit von Schmidt et al. auf ein Dimer reduzieren, sondern kann Oligomere oder auch Polymere ergeben. Hasegawa et al. zeigte für Distyrylpyrazine eine Photopolymerisation, die über eine [2+2] Photocycloaddition verläuft.<sup>200,201</sup> Das Distyrylpyrazin kann in Nadeln oder Plättchen auskristallisieren, aber eine Photopolymerisation findet lediglich in der letzteren Struktur statt, da die Doppelbindungen einen Abstand von 0,39 nm aufweisen.<sup>202</sup> Die Reaktion läuft bei Wellenlängen größer als 400 nm bis zur Oligomerisation und kann nachträglich bei Wellenlängen kleiner als 400 nm bis zur Polymerisation gebracht werden.<sup>203</sup> Braun und Wegner bewiesen, dass eine Bestrahlung mit Wellenlängen größer als 450 nm zu einer geringeren Fragmentierung führen.<sup>204</sup> Die photochemische Reaktion konnte nach einem Austausch der Styryl- und der Pyrazin-Gruppen reproduziert werden.<sup>205</sup> Neben einer Polymerisation kann photochemisch eine Vernetzung der Moleküle verursacht werden. Dieses Verhalten wurde zuerst an Diacetylenen entdeckt und<sup>206</sup> zeigt entschleunigendes Verhalten gegen Ende der Reaktion.<sup>207</sup>

Generell gilt als anerkannt, dass angeregte Zustände von  $n-\pi^*$ -Übergängen einen stärkeren Radikalcharakter haben als  $\pi-\pi^*$ -Zustände.<sup>208–217</sup> Da der  $n-\pi^*$ -Übergang anhand des fehlenden elektrischen Übergangsdipolmoments symmetrieverboten ist, besitzt die Bande einen geringen Extinktionskoeffizienten, der für aliphatische Ketone lediglich  $10 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , aber für aromatische Ketone immerhin etwa  $200 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  beträgt.<sup>218</sup>

Der angeregte Singulett-Zustand von Ketonen, insbesondere die aromatisch konjugierten Derivate, gilt als extrem kurzlebig und zeigt eine hohe Wahrscheinlichkeit der Interkombination zum längerlebigen Triplett-Zustand. Die Wasserstoffatomabstraktion von Ketonen, ausgehend vom angeregten Triplett-Zustand, gilt als gut erforscht und verläuft ähnlich zu Alkoxy-Radikalen, dessen Mechanismus in Abbildung 14 dargestellt ist.<sup>208,213,219–223</sup> Wasserstoffatomabstraktion ist prinzipiell von beiden angeregten Zuständen möglich,<sup>224</sup> jedoch hat der Triplett-Zustand meist einen größeren Anteil.<sup>225</sup>

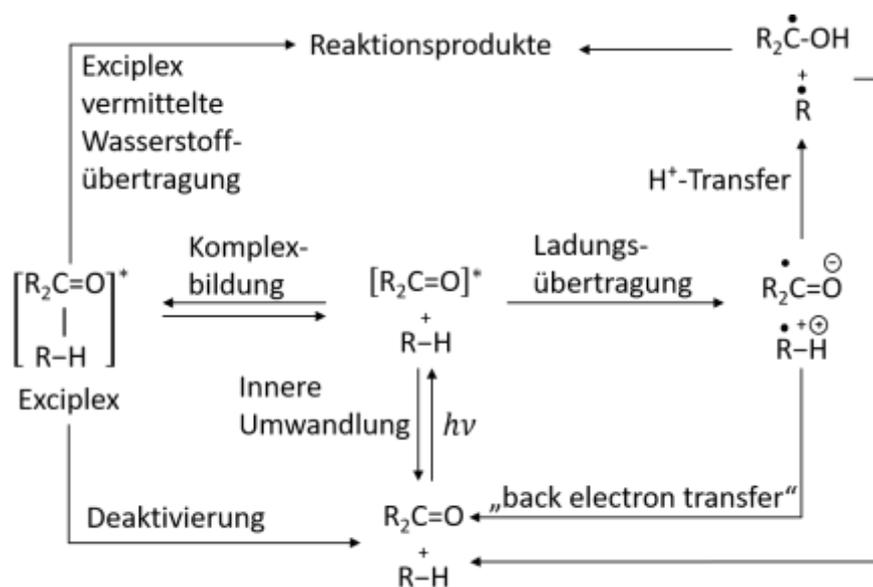


Abbildung 14: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse bei einer Wasserstoff-Abstraktion. Angepasst übernommen von Ramamurthy.<sup>218</sup>

Shimizu konnte belegen, dass Singulett-Sauerstoff in der Reaktion von Olefinen, in Gegenwart von Sauerstoff und einem Photosensibilisator (Diketone) in Lösung, nicht immer die Hauptursache der Oxidation darstellen.<sup>226</sup> Die Reaktion zeigte eine langsame Abnahme der Diketone mit einer schnellen Reaktion der Olefine, die Epoxide in großer Ausbeute ergaben. Die meisten der untersuchten Olefine erzeugen bei einer Reaktion mit Singulett-Sauerstoff keine Epoxide.<sup>226</sup> Die Reaktionen sind stark vom genutzten Photosensibilisator und der eingestrahnten Wellenlänge abhängig, so ergibt beispielsweise Tetramethylethylen, das durch Tetraphenylporphin photooxygeniert wurde, vorwiegend Hydroperoxide,<sup>227</sup> wohingegen eine Photooxygenierung durch Biacetyl vorwiegend Epoxide liefert.<sup>228</sup>

Eine identifizierte Nebenreaktion war die in der Photochemie gut erforschte cis-trans-Umlagerung, wodurch bei Olefinen bevorzugt Epoxide mit trans-Konfiguration entstehen. Diese Bartlett-Photoepoxidation wurde an einer Reihe von Diketonen mit zyklischen Oligenen untersucht.<sup>229</sup> Die Reaktion von Olefinen (in Gegenwart von Diketonen) mit Sauerstoff zu Epoxiden ist vom Partialdruck des Sauerstoffs abhängig und der Verlust an Diketon war vernachlässigbar.<sup>230</sup>

Weitere detaillierte Studien der Reaktion von Acenaphthenequinon mit Olefinen in Gegenwart von Sauerstoff wurden veröffentlicht.<sup>231</sup> Die Epoxidation läuft hierbei bereits unter vergleichsweise milden Bedingungen, durch Bestrahlung, im sichtbaren Bereich ab. Dies beweist, dass Epoxide aus Olefinen in Sauerstoffatmosphäre bereits, durch nieder energetische Photonen, entstehen können und bietet einige interessante Anwendungsgebiete für eine Epoxidierung von empfindlichen Stoffen in der Synthese.<sup>232</sup> Werden diese Erkenntnisse auf die Photo-Oxidation von halbleitenden Polymeren, mit einer großen Anzahl an Doppelbindungen, übertragen, sind Ringbildungen von Epoxiden oder Oxetan möglich. Durch eine Entstehung der Epoxid- und Carbonyl-Gruppen eröffnet sich für die organischen ungesättigten Polymere eine Vielzahl an möglichen Folgereaktionen.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Materialien

In dieser Arbeit wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten Polymere verwendet. Die Polymere wurden im ersten Schritt mit den in Tabelle 2 aufgelisteten Lösungsmitteln gelöst, um Polymerfilme herzustellen. Die Polymerfilme wurden abhängig von Substrat teilweise mit unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt, um möglichst homogene Schichten zu erhalten. Die Polymere lassen sich in zwei Gruppen einteilen, den halbleitenden Polymeren und den Schutzschichtpolymeren. Die halbleitenden Polymere P3HT, MDMO-PPV und PCPDTBT sind in der Literatur weit verbreitet, weshalb diese Polymere in dieser Arbeit als Modellsystem genutzt werden. Weiterhin wurde PDTSTzTz verwendet, das vielversprechende Eigenschaften bezüglich des Füllfaktors bei großen Schichtdicken besitzt.<sup>159</sup> Des Weiteren wurden vom AK Ulrich Scherf aus der Bergischen Universität Wuppertal synthetisierte Polymere, die in ebenfalls in Tabelle 1 aufgelistet sind, auf Stabilität oder Orientierung untersucht.

Die Schutzschichtpolymere wurden dabei meistens als zweite Schicht über einen bereits vorhandenen halbleitenden Polymerfilm aufgebracht. Um ein Ablösen der halbleitenden Polymerschicht zu verhindern, wurden hierfür orthogonale Lösungsmittel verwendet.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Polymere sind in der Tabelle 1 aufgelistet:

POLYMER	FIRMA	EIGENSCHAFTEN
P3HT	Merck	$M_n = 65\,500 \text{ g mol}^{-1}$ , RR = 95 %, PDI = 2, hohe Isotaktizität
PCPDTBT	Belectric OPV	$M_n = 56\,000 \text{ g mol}^{-1}$ , PDI = 2,3
MDMO-PPV	Sigma-Aldrich	$M_n = 120\,000 \text{ g mol}^{-1}$
PDTSTZTZ	Merck Chemicals	$M_n = 45\,000 \text{ g mol}^{-1}$ , RR = 95 %, PDI = 3,5
PVAc	Acros Organics	$M_n = 170\,000 \text{ g mol}^{-1}$
PVAI	Sigma Aldrich	$M_n = 31\,000 - 50\,000 \text{ g mol}^{-1}$
PVDF	Sigma Aldrich	$M_n = 180\,000 \text{ g mol}^{-1}$
PS	Sigma Aldrich	$M_n = 192\,000 \text{ g mol}^{-1}$
PMMA	Sigma Aldrich	$M_n = 120\,000 \text{ g mol}^{-1}$
PC60BM	Sigma Aldrich	Purity > 99,5 %
PEDDPFL	AK Scherf	[FT B-1 4-001], PDI = 2,1, $M_n = 21\,000 \text{ g mol}^{-1}$
PEDPPFBTD	AK Scherf	[FT_A-9_2-001], PDI = 4,7, $M_n = 23\,700 \text{ g mol}^{-1}$
PEDPPFCPDT	AK Scherf	[FT_A-7_1-001], PDI = 1,34, $M_n = 16\,200 \text{ g mol}^{-1}$
PEDPPTBDT	AK Scherf	[FT_A-11_1-001], PDI = 19, $M_n = 7\,000 \text{ g mol}^{-1}$
PEDPPTCPDT	AK Scherf	[FT A-10 1-002], PDI = 1,43, $M_n = 3\,600 \text{ g mol}^{-1}$
PEDPPTDTP	AK Scherf	[FT-13.1-1001], PDI = 1,4, $M_n = 7\,400 \text{ g mol}^{-1}$
PCPDTBBT	AK Scherf	PDI = 3,0, $M_n = 6\,000 \text{ g mol}^{-1}$
PCPDTQ	AK Scherf	
PCPDTTBTT	AK Scherf	PDI = 1,71, $M_n = 7\,000 \text{ g mol}^{-1}$
PCPDTT <sub>H</sub> BBTT <sub>H</sub>	AK Scherf	PDI = 1,76, $M_n = 6\,200 \text{ g mol}^{-1}$
PCPDTTBTT	AK Scherf	PDI = 1,71, $M_n = 4\,500 \text{ g mol}^{-1}$
PCPDT <sub>Z</sub> TBTT	AK Scherf	PDI = 1,54, $M_n = 12\,000 \text{ g mol}^{-1}$
PCPDTZT <sub>H</sub> BT <sub>H</sub> T	AK Scherf	PDI = 1,89, $M_n = 11\,100 \text{ g mol}^{-1}$

Tabelle 1: Auflistung aller in dieser Arbeit verwendeten Polymere und Fullerene. Die Strukturformeln sind unter A. 1 abgebildet.

Die exakten Präparationsbedingungen der Proben sind im Kapitel 3.2 detailliert erläutert. Zur Herstellung der Filme wurden die Stoffe in Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, wie in Tabelle 2 genau spezifiziert, gegeben:

<b>LÖSUNGSMITTEL</b>	<b>FIRMA</b>	<b>EIGENSCHAFTEN</b>
Aceton	Sigma-Aldrich	99% Chromasolv
1-Butanol	Sigma-Aldrich	
Butanon	Sigma-Aldrich	
1-Chlornaphthalin	Sigma-Aldrich	
Cyclohexan	Sigma-Aldrich	
Chloroform	Merck	Uvasol, Spektroskopische Reinheit
1,2-Dichlorbenzen	Sigma-Aldrich	Uvasol, Spektroskopische Reinheit
1,4-Dioxan	Merck	
Ethanol	Sigma-Aldrich	
Ethylacetat		
Furan	Sigma-Aldrich	
Methanol	Merck	Uvasol, Spektroskopische Reinheit
MIBK	Merck	99 % Reinheit
N,N-Dimethylacetamid	Merck	
1-Pentanol	Sigma-Aldrich	
2-Propanol	Merck	
Petrolether	Merck	
Tetrahydrofuran	Merck	
Toluen	Fischer Scientific UK	99,99 % Reinheit
Wasser (vollentsalzt)	Laborleitung	
1,2-Xylen	Merck	Spektroskopische Reinheit

*Tabelle 2: Auflistung aller in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel.*

Die hergestellten Lösungen wurden auf verschiedene Substrate aufgebracht, die entsprechend den analytischen Anforderungen ausgewählt wurden. Es eignen sich nur Substrate mit geringer Rauheit, damit Filme mit wenigen Hundert Nanometer Schichtdicke homogen hergestellt werden können und Streuungen elektromagnetischer Wellen am Substrat minimiert werden.

Trägermaterialien, die in Transmission gemessen werden, müssen eine Transparenz im untersuchten Wellenlängenbereich aufweisen. Für UV/VIS eignet sich Glas, ITO, KBr und CaF<sub>2</sub>. Bei Untersuchungen im mittleren Infrarot sind jedoch nur KBr und CaF<sub>2</sub> geeignet. In Tabelle 3 sind alle verwendeten Substrate und Verbrauchsmaterialien aufgelistet. Bei den Experimenten wurden Messungen in spezifisch definierten Atmosphären (ebenfalls in Tabelle 3 dargestellt) vorgenommen.

<b>MATERIAL</b>	<b>FIRMA</b>	<b>EIGENSCHAFTEN</b>
Glas-Substrat	Thermo Scientific	Menzel Gläser Objektträger
CaF <sub>2</sub> Fenster	Korth Kristalle GmbH	Ø = 1,9 cm, Stärke: 5mm
KBr-Fenster	Korth Kristalle GmbH	4 cm x 2 cm x 0,4 cm, Einkristalle, optisch poliert entlang der (100) Ebene.
ITO Beschichtung auf Glas	HOYA corp. Tokyo	QZ 40x20x11, Lot: 910228, 2
Gold auf Ti auf Si-Wafer	LISA <sup>+</sup> , Sputterkammer (Univex 300)	Si-Wafer mit ~ 10 nm Titan und ~ 100 nm Gold bedampft
Synthetische Luft	Westphalen	99,999 % Reinheit
Sauerstoff	Westphalen	99,999 % Reinheit
Stickstoff	Laborleitung	
Fusselfreie Tücher	Kimberly Clark	KIMTECH Science

*Tabelle 3: Auflistung der Träger- und Verbrauchsmaterialien.*

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 Reinigung der Substrate und Arbeitsmittel

Gold beschichtete Si-Wafer und Glas sowie ITO beschichtetes Glas werden für jeweils 15 Minuten im Ultraschallbad mit Aceton und 2-Propanol gereinigt. Substrate aus KBr und CaF<sub>2</sub> werden für jeweils 5 Minuten im Ultraschallbad in die Lösungsmittel Aceton und 2-Propanol eingetaucht. Die Träger werden danach für 10 Minuten im Ozonofen (SEN LIGHTS Corp., Photo Surface Processor PL16-110B-1) behandelt, damit sich restliche organische Verschmutzungen oxidieren und verflüchtigen. Die Trägermaterialien KBr und Gold werden mit einem starken Stickstofffluss abgeströmt, um restliche Partikel und Fussel zu entfernen. Glas, ITO und CaF<sub>2</sub> werden stattdessen mit fusselfreien Tüchern abgeputzt. Alle Substrate werden anschließend in einen Stickstoff-Handschuhkasten eingeschleust und nochmals mit dem Lösungsmittel, das für das Polymer verwendet wurde, gespült und somit gleichzeitig benetzt. Die Substrate aus KBr wurden häufig ausgetauscht, da diese Substrate kostengünstig sind und keine große mechanische und chemische Stabilität aufweisen. Sämtliche Arbeitsmittel wie etwa Spatel, Filmziehgerät, usw. werden vor Kontakt mit den Forschungsmaterialien ausgiebig mechanisch mit verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt. Handschuhe, Tücher, Pipettenspitzen, Glaswaren mit Verschluss usw. werden für größtmögliche Sauberkeit nach einmaligem Gebrauch entsorgt. Lösungsmittel, die zum Lösen der Polymere verwendet werden, werden 45 Minuten lang in einem Stickstoffstrom entgast, um gelösten Sauerstoff zu entfernen.

### 3.2.2 Schichtherstellung

Jedes Polymer wird in einem Stickstoff-Handschuhkasten aufbewahrt und alle Herstellungsschritte, die das Wiegen, Lösen und Beschichten umfassen, werden in der inerten Atmosphäre durchgeführt. Alle Substanzen wurden mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  mg auf der Waage (KERN, ABJ 320-4-NM/ABS-N) eingewogen. Die Stoffmenge wird mit dem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch versetzt, das mit einer Eppendorf Pipette abgemessen wird. Sofern nicht anders beschrieben, werden die Lösungen über Nacht mit einem teflonbeschichteten Magnetstäbchen gerührt. Dabei ist die Temperatur auf die verwendeten Lösungsmittel abgestimmt.

Häufig verwendete Lösungsmittel sind 1,2-Dichlorbenzene und Chloroform, die bei 80 °C und 40 °C eingestellt werden. Zur Herstellung der Dünnschichten wird ein Filmziehgerät (Erichsen, COATMASTER 509 film applicator) genutzt. Die Funktionsweise des Filmziehgerätes ist in Abbildung 15 schematisch dargestellt.

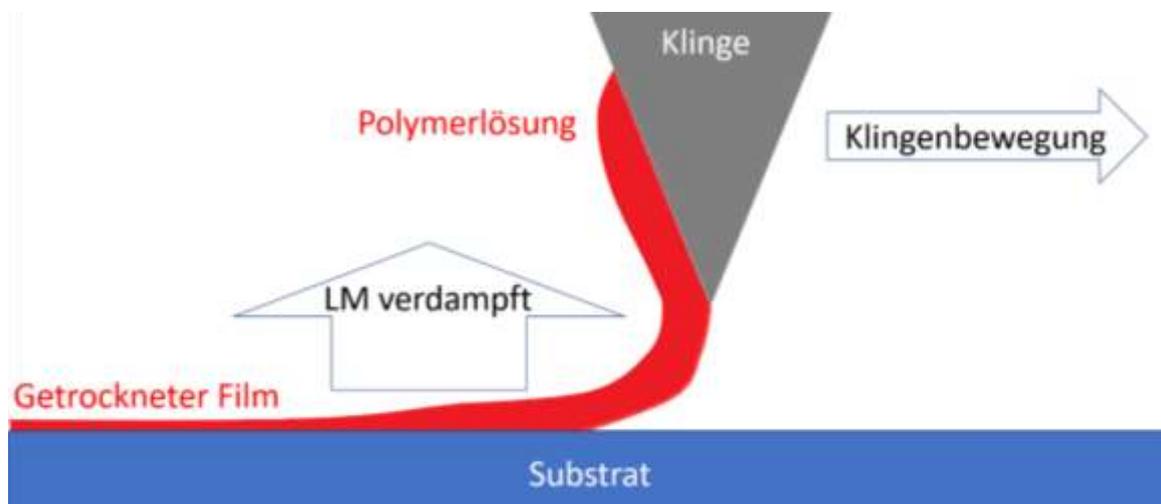


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Schichtherstellung.

Die Schichtdicken werden über die Geschwindigkeit der Klinge im Bereich zwischen 5 mm/s und 80 mm/s geregelt. Dabei verhält sich Geschwindigkeit und Schichtdicke umgekehrt proportional zueinander. Der Klingenabstand wird für alle Proben konstant bei 350  $\mu\text{m}$  zur Substratoberfläche eingestellt. Das Filmziehgerät kann auf eine gewünschte Temperatur geregelt werden. Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf die Morphologie und Homogenität des Filmes.

Vor einer Beschichtung musste die optimale Temperatur empirisch ermittelt werden. Für alle aus Chloroformlösungen hergestellten Filme wurde die Temperaturregelung ausgeschaltet und die Filme folglich bei Raumtemperatur hergestellt. Die Beschichtungsparameter für die restlichen Filme sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Für die Schutzschichtpolymere PVAI, PVAc, PMMA, PVDF und PS wurden zunächst alle in Tabelle 2 verwendeten Lösungsmittel getestet, damit die Parameter für die homogenste Schutzschicht ermittelt werden konnten. Die Parameter für die homogenste Schutzschicht der jeweiligen Polymere ist in Tabelle 4 eingetragen.

SUBSTANZ	LÖSUNGSMITTEL	BESCHICHTUNGSTEMP.
<b>P3HT</b>	1,2-Dichlorbenzen	100 °C
<b>MDMO-PPV</b>	Toluen	50 °C
<b>PDTSTzTz, PDTSTzTz:PCBM</b>	<i>ortho</i> -Dichlorbenzen, <i>ortho</i> -Xylen (1 % w/w)	90 °C
<b>PDPDTBT, PDPDTBT:PCBM</b>	1,2-Dichlorbenzen	60 °C
<b>PMMA auf P3HT</b>	MIBK	80 °C
<b>PMMA auf MDMO-PPV</b>	1-Pentanol, Aceton (1 % w/w)	100 °C
<b>PVAc auf P3HT</b>	MIBK	80 °C
<b>PVAI auf P3HT</b>	Wasser (vollentsalzt)	25 °C
<b>PVDF auf P3HT</b>	DMAc	140 °C
<b>PS auf P3HT</b>	Butanon	25 °C

Tabelle 4: Beschichtungsparameter bei der Filmherstellung.

Nach der Herstellung der Filme werden die Proben mit der in Tabelle 4 angegebenen Temperatur getempert, damit sich ein höherer Ordnungsfaktor einstellt. Soweit nicht anders vermerkt wurden alle P3HT und PDTSTzTz Proben bei 120 °C getempert. Der Temperaturgradient betrug etwa 1 °C Min<sup>-1</sup>.

### 3.3 Analytik

#### 3.3.1 UV/VIS spektroskopische Messungen

UV/VIS Spektren wurden mit einem selbstkonzipierten Aufbau im Transmissionsmodus aufgenommen. Es wurden teils unterschiedliche Lichtquellen verwendet, soweit jedoch nicht anders beschrieben, wurde die DH-2000-BAL (Mikropack) mit gekoppelten Halogen- und Deuterium Lichtquellen verwendet. Über ein optisches Kabel (Ocean Optics Inc., Faserdurchmesser 600 µm, QP600-2-SR-BX) wurde der Lichtstrahl mit einem Linsensystem (Ocean Optics UV74 Collimating Lens) auf der Probe fokussiert. Der Messpunkt hatte einen Durchmesser von etwa 4 Millimeter. Je nach benutzter Lichtquelle wurde ein Neutralfilter (Linos, Qioptiq) verwendet. Als Detektor wurde das Maya2000pro (Ocean Optics) mit einer Auflösung von etwa 3 nm und einem Messbereich zwischen 200 nm und 1100 nm verwendet. Das Spektrometer verfügte über ein optisches Gitter als dispersives Element und konnte dank eines Photodiodenarrays den gesamten Wellenlängenbereich zeitgleich aufnehmen. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 16 schematisch dargestellt.



Abbildung 16: Funktionsweise des verwendeten Spektrometers Maya2000pro laut Hersteller. Entnommen aus dem Handbuch von Ocean Optics. 1) Eingang des Lichtwellenleiters, 2) Spaltöffnung (wenn installiert), 3) Filter (nicht installiert), 4) Kollimator, 5) optisches Gitter, 6) Spiegel, 7) minimiert Effekte höherer Ordnung, 8) 2D-Detektor.

Zur wellenlängenaufgelösten Messung der absoluten Intensität wurde ein Setup aus Lichtwellenleiter und Kosinus Korrektor (Ocean Optics) verwendet. Der Aufbau wurde mit einer kalibrierten Weißlichtquelle (Ocean Optics DH-2000-Cal) eingestellt. Für den Kalibrationsvorgang wurde der Kosinus Korrektor direkt in die Lampe eingeführt und mittels einer Lampendatei angeglichen. Für den Kosinus Korrektor wurde der Wert 3900  $\mu\text{m}$  für den Faserdurchmesser eingegeben. Nach einer Kalibration musste lediglich die erstellte Datei eingeladen werden und ein Dunkelspektrum aufgenommen werden, um die absolute Intensität spektral aufgelöst zu messen. Die Integrationszeit wurde der Stärke der Lampe angepasst. Alle Messungen mit dem Maya2000pro wurden über 100 Scans gemittelt. Weitergehende Auswertungen werden mit Excel 2013 oder OPUS 7 vorgenommen.

Polarisationsabhängige (Polfilter, AHF Analysetechnik, Typ F22-000) UV/VIS Messungen wurden an einem Lambda 9 (Perkin Elmer, Lam9N-00111G) durchgeführt. Eine eigens konzipierte Drehvorrichtung gestattet es, von Probe und Referenz Kippwinkel bis zu 60° einzustellen.

Bei der Auswertung wurde die absorbierte Photonendosis aus dem Spektrum der absoluten Intensität der Lichtquelle und dem Absorptionsspektrum des Films genutzt. Dabei wurde die Anzahl der absorbierten Photonen mit der Formel aus Gleichung (56) berechnet:

$$N_{abs} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_{ein}(\lambda) \cdot (1 - 10^{-A_\lambda}) d\lambda \quad (56)$$

Hierbei ist  $A_\lambda$  die Extinktion bei gegebener Wellenlänge  $\lambda$  und  $N_{ein}$  die eingestrahlenen Photonen bei gleicher Wellenlänge. Aus dem Integral über das Produkt beider Spektren wird die Anzahl der absorbierten Photonen  $N_{abs}$  für die einzelnen Bestrahlungsquellen, deren absolute Intensität in kurzen zeitlichen Abständen kontrolliert wurden, mit jedem aufgenommenen Absorptionsspektrum neu ermittelt. Hierbei wird für jeden Messpunkt die Summe der bisher absorbierten Photonendosis mit der absorbierten Dosis, die zwischen der letzten und der neuen Messung hinzukommt, addiert.

### 3.3.2 PL spektroskopische Messungen

Für die experimentelle Bestimmung der PL wurden zwei Aufbauten benutzt. Einerseits wurden die Messungen mit einem in der Gruppe Chassé selbstentwickelten Setup durchgeführt. Der Aufbau ist in den Promotionsschriften von Dr. Dettinger und Dr. Hintz beschrieben.<sup>233,234</sup> In Kürze zusammengefasst wurde eine LED, im Fall der Messungen von PDTSTzTz 525 nm, in einem Winkel von 25° zur Oberflächennormale angebracht. Eine Sammellinse (Ocean Optics UV74 Collimating Lens) führt das fluoreszierende Licht über ein optisches Kabel zum Detektor (Ocean Optics MAYA 2000pro). Ein optischer Filter eliminiert alle Wellenlängen, die kleiner als 600 nm sind, um Streuungsartefakte zu vermeiden. Die Spektren wurden mit der Software SpectraSuite aufgenommen.

Aufgrund der geringen Empfindlichkeit des RT-Detektors, wurden zusätzliche PL-Messungen auf dem konfokalen Raman-Mikroskop (Horiba, Jobin Yvon HR800) durchgeführt. Als Anregungsquelle diente ein frequenzgedoppelter Nd:YAG Laser (532.1 nm, 30 mW). Um die Strahlungsbelastung auf eine große Fläche zu verteilen, wurde ein nur schwach vergrößerndes Objektiv (Olympus, 10x, BX41) verwendet. Alle Messungen wurden mit einer Peltier-gekühlten CCD-Kamera (1024x256 Pixel) und der Software LabSpec aufgenommen. Nähere Details des Instruments sind im Kapitel 3.3.4 zu finden.

Zur Feststellung der optimalen Messparameter und damit ein signifikanter Einfluss der Messung auf die Fluoreszenz ausgeschlossen werden kann, wurden verschiedene Vorversuche am Instrument und an den untersuchten Polymeren durchgeführt. Abbildung 17 a) zeigt die Laserintensität des Gerätes von Horiba nachdem der Laser eingeschaltet wurde. Bereits nach 10 Minuten erreicht der Laser 95 % seiner Laserintensität. Die Varianz nach einem 45-minütigen Einschaltvorgang des Lasers beträgt im Gleichgewicht weniger als 2 %. Die Standardabweichung der zur Anregung verwendeten LED ist kleiner als 3 % für das selbstgebaute Setup.

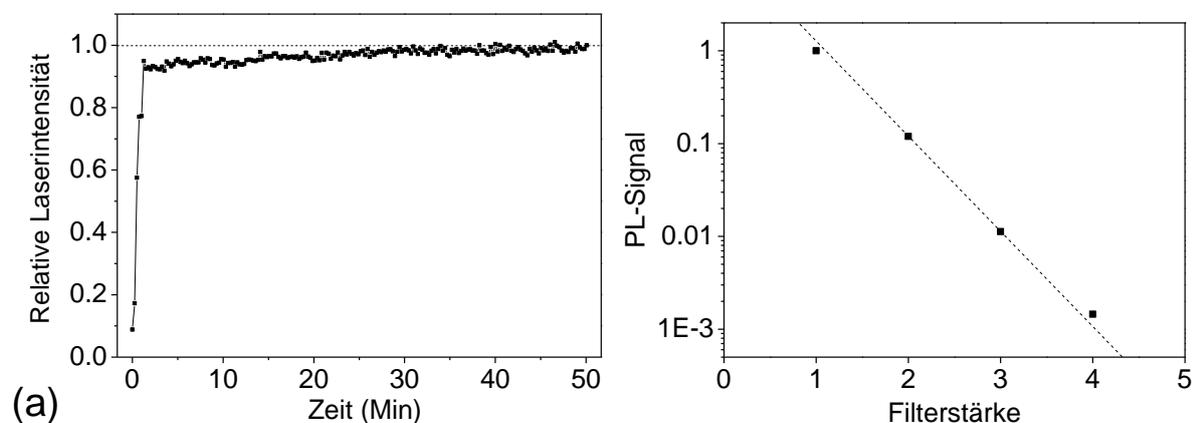


Abbildung 17: Vorexperimente zur Optimierung der Parameter für PL-Messungen. Untersucht wurde a) die Varianz der Laserintensität und b) der Einfluss des verwendeten Filters auf die PL-Intensität von PDTSTzTz-Polymerfilmen.

Für eine optimale Wahl des Filters wurden diese bei gleichen Messbedingungen zwischen D1 und D4 variiert. Es zeigt sich für Filter D2 und D3 ein lineares Verhalten zwischen Filterstärke und PL-Signal, jedoch weichen D1 und D4 von diesem Verhalten ab. Der D1 Filter lässt 10 % der Ausgangsintensität des Lasers hindurch. Daher wird eine Degradation des Polymers PDTSTzTz vermutet. Die Abweichung des D4 Filters hin zu höheren Intensitäten kann auf den Untergrund des Rauschens zurückgeführt werden, denn die Laserintensität wurde um das 10000-fache reduziert. Die Wahl fiel auf den D3-Filter, der eine kleine Degradation bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis vorzeigt.

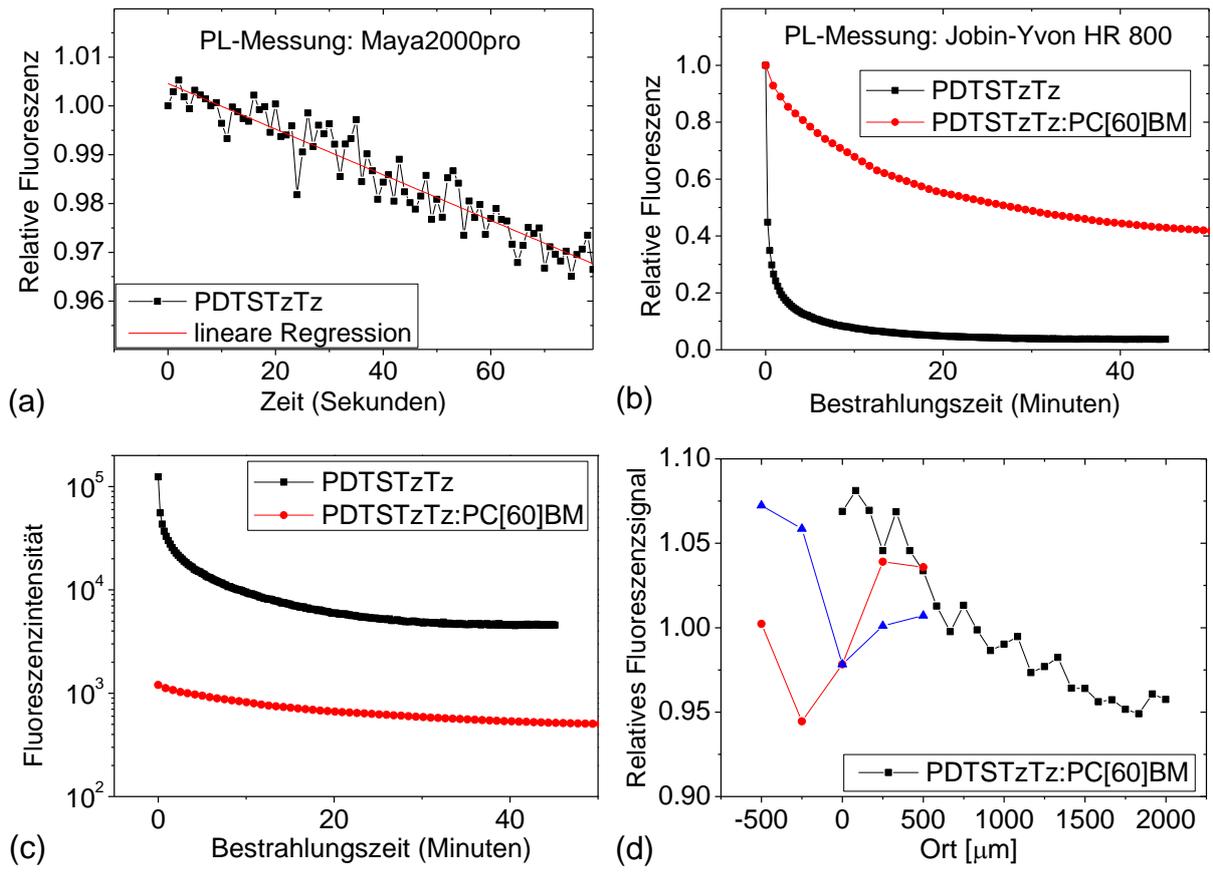


Abbildung 18: Fehlerabschätzung der Fluoreszenzmessungen von a) dem selbstentwickelten Aufbau und b), c) und d) dem Instrument von Horiba. Bestimmung des b) relativen und c) absoluten Fehlers durch die Bestrahlungszeit, sowie d) die ortsabhängige Varianz.

Im Laufe der Vorexperimente mit unterschiedlichen Filterstärken (Abbildung 17 b) offenbarte sich der mögliche Einfluss einer messbedingten Abnahme der Fluoreszenz. Um diesen Einfluss abzuschätzen und zu minimieren, wurden zusätzliche Messungen an beiden verwendeten Instrumenten durchgeführt. Abbildung 18 a) zeigt die Abnahme der Fluoreszenz unter Messbedingungen des selbstgebauten Spektrometers. Der Zeitpunkt 0 ist festgelegt als erster Punkt mit PL-Intensität, worauf sekundliche Messungen gespeichert wurden. Der Shutter wurde manuell bedient. Bei einer persönlichen Reaktionszeit von unter 0,3 Sekunden auf unerwartete Vorkommnisse und einer Reaktionszeit kleiner als 0,1 auf vorhersagbare Abläufe wurde die Integrationszeit des ersten Punktes zwischen 0,9 und einer Sekunde eingeschätzt. Der Fehlerbereich aus Messschwankungen und messbedingten Fluoreszenzverlusten kann bei einer Integrationszeit von einer Sekunde für dieses Setup folglich in dem Promillebereich eingestuft werden. Etwas anders verhielt sich der durch Messungen verursachte Fluoreszenzabfall im Raman-Mikroskop. Auch bei dem Objektiv mit schwächster Vergrößerung (10x) und D3-Filter kam es zu merklichen PL-Verlusten, wie in Abbildung 18 b) zu sehen ist. Eine Mischung mit PCBM verbesserte das Messverhalten bezogen auf die relative Fluoreszenz. Die Fluoreszenzmessungen von reinen PDTSTzTz-Filmen wurden daher an dem selbstgebauten Spektrometer durchgeführt. Bei PDTSTzTz:PCBM-Mischungen wurde jedoch das Spektrometer von Horiba genutzt, da der Detektor empfindlicher ist und die im Vergleich zu reinen PDTSTzTz-Filmen um zwei Größenordnungen kleinere Fluoreszenzintensität (siehe Abbildung 18 c) noch problemlos detektieren kann. Da das Mikroskop lokal fokussiert, wurden zudem orts aufgelöste Messungen vollzogen, damit eine bessere Statistik durch Messungen an unterschiedlichen Punkten erhalten wurde.

Wie Abbildung 18 d) zeigt, kommt es bei einer Positionsänderung um 2 mm zu einem merklichen Messfehler aufgrund einer Defokussierung. Entsprechend wurden die Messpunkte um den Fokuspunkt gelegt, damit der Messbereich innerhalb von 500  $\mu\text{m}$  liegt. Ortsaufgelöste Messungen mit dem Spektrometer wurden mit den Parametern 532 nm Laser, D3-Filter, 1 Sekunde Integrationszeit, Gitter 600 Linien, ortsaufgelöste 2D-Aufnahme XY je  $\pm 500 \mu\text{m}$  durchgeführt.

### 3.3.3 IR Analytik

Für Messungen im mittleren infraroten Wellenlängenbereich kommt das Vertex 70v (Bruker) zum Einsatz. An die Hauptkammer ist ein Hyperion2000 (Bruker, linker Strahlengang) und eine PMA50-Einheit (Bruker, rechter Strahlengang) angebaut. Das FTIR-Spektrometer nutzt ein Rock-Solid-Interferometer, das durch hohe Stabilität und Zuverlässigkeit durch eine interne Kalibration mit einem eingebauten 1 mW HeNe-Laser gekennzeichnet ist. Als Strahlenteiler dient ein KBr System mit einer Durchlässigkeit im Bereich von 8000  $\text{cm}^{-1}$  bis 370  $\text{cm}^{-1}$ .

Transmissionsmessungen werden in der Hauptkammer des Spektrometers nacheinander mit zwei Detektoren, dem DLa-TGS und dem LN-MCT, gemessen, wobei je 50 Scans gemittelt werden. Der MCT Detektor ist zwar empfindlicher, besitzt allerdings eine spektrale Reichweite von 12000  $\text{cm}^{-1}$  bis 600  $\text{cm}^{-1}$ , wodurch der Bereich von 370  $\text{cm}^{-1}$  bis 600  $\text{cm}^{-1}$  abgeschnitten wird. Die Blendenöffnung wurde abhängig von Detektorsignal und Probengröße zwischen 1 mm und 4 mm eingestellt. Bei Referenz und Probe wurden immer mit den exakt gleichen Bedingungen und Einstellungen gemessen.

Messungen mit PM-IRRAS werden in der PMA50 Einheit (Bruker) bei Stickstoffstrom gemessen. Die Messungen dünner Filme werden traditionell in Reflexion aufgenommen. PM-IRRAS steht für polarisationsmodulierte Infrarot-Reflexion-Absorptions Spektroskopie. Im Infraroten gilt bei dünnen Schichten auf Metallsubstraten die Oberflächenauswahlregel.<sup>92</sup> Sie besagt, dass lediglich die Normalkomponente des eingestrahnten elektrischen Feldes für Anregungen verfügbar ist. Da elektromagnetische Wellen transversal zur Ausbreitungsrichtung stehen, muss für eine effektive Einstellung p-polarisiertes Licht im streifenden Einfall stattfinden. Ein Polarisationsfilter (Optometrics Corp., K276) löscht die s-Polarisationsrichtung aus. Der Filter wird vor die PM-Einheit gesetzt, die eine Modulation zwischen p- und s-Polarisation erzeugt.

Die Messparameter im PM-IRRAS waren, soweit nicht anders beschrieben: Einfallswinkel 80°, Blendenöffnung 2,5 mm, Auflösung 2  $\text{cm}^{-1}$ , LN-MCT Detektor und 1000 gemittelte Scans. Die elliptische Spotgröße besitzt eine Breite von 4,2 mm und eine Länge von 2,45 cm bei einem Einfallswinkel von 80° und einer Blendenöffnung von 2,5 mm, wobei ein für das Vertex 70v gerätespezifischer Faktor von 1,7 miteinberechnet wurde. Die Anzahl der Scans sorgte für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis für Filme mit einer Schichtdicke von über 20 nm. Der Mittelwert der gemessenen Spektren verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis um die Wurzel der addierten Spektren, womit der Zeitaufwand quadratisch mit der Signalverbesserung skaliert. Die gewählte Anzahl von 1000 gemittelten Messungen ist für alle in dieser Arbeit vermessenen Filme angemessen. Die PMA50-Einheit ist mit einem LN-MCT-Detektor ausgestattet, der nicht lineares Verhalten bei hohen Signalintensitäten aufweist.<sup>235,236</sup> MCT-Detektoren funktionieren nach dem Prinzip von Photodioden, weshalb ihre Empfindlichkeit einer Funktion der Besetzungsverhältnisse von Valenz- und Leitungsband folgen. Bei großen eingestrahnten Intensitäten kommt es zu Sättigungseffekten. Deshalb wurde die Signalintensität vor jeder Messung kontrolliert und somit ausgeschlossen, dass die Intensität in den Nichtlinearitätsbereich des Detektors fällt. Der PEM wurde auf 50 kHz und 1100  $\text{cm}^{-1}$  eingestellt, da somit der Bereich bis 1800  $\text{cm}^{-1}$  zuverlässig messbar wird. Die Sensitivität des Lock-in Verstärkers wurde zwischen 5 mV und 20 mV eingestellt.

### 3.3.4 Raman Analytik

Die Raman Spektroskopie wird zur Kontrolle der Zuordnungen der molekularen Modellierung verwendet. Die erste Zuweisung der IR Banden erfolgt mit der IR-Spektroskopie, jedoch verbleiben manche Signale mit einer gewissen Unsicherheit. In diesen Fällen werden quantenmechanische Rechnungen zusätzlich mit der Raman-Spektroskopie vermessen und die Schwingungen multivariat ausgewertet. Schwingungen, die sowohl Raman als auch IR aktiv sind, können von anderen Schwingungen unterschieden werden. Mithilfe der Raman Ergebnisse erfolgt eine zusätzliche Validierung der Zuordnung.

Für alle Messungen in dieser Arbeit wird ein konfokales Raman-Spektrometer (HR800, Horiba-Jobin Yvon) verwendet. Das Spektrometer nutzt für die Fokussierung (10-fache Vergrößerung) ein optisches Lichtmikroskop (BX 41, Olympus). Als Lichtquelle dient ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser (532,1 nm, 30 mW) und ein HeNe-Laser (632,8 nm, 20 mW), die jeweils in der TEM<sub>00</sub>-Mode arbeiten. Die für die Laser verwendeten Kantenfilter besitzen eine gewisse Absorptionsbreite, weshalb Bereiche unterhalb von 150 cm<sup>-1</sup> unzuverlässig sind. Ein konfokales Loch ermöglicht Durchmesser zwischen 10 µm und 1100 µm und ein Eintrittsschlitz ermöglicht Größen zwischen 10 µm und 400 µm.

Das Raman Instrument verfügt über zwei optische Gitter. Eines für Übersichtsspektren, das eine Auflösung von 3 cm<sup>-1</sup> mit 600 l·mm<sup>-1</sup> aufweist, und ein zweites Gitter für Detailspektren, welche eine Auflösung von 1,5 cm<sup>-1</sup> mit 1800 l·mm<sup>-1</sup> besitzen. Die Auflösung ist hierbei zusätzlich abhängig von der gemessenen Wellenlänge. Ausgestattet ist das Raman Instrument mit einer bei -70 °C Peltiergekühlten CCD Kamera mit 1024 x 256 Pixel Auflösung. Vor jeder Messung erfolgt eine Kalibrierung des Spektrometers mit einem Si-Wafer mit Schnittrichtung (111). Die native Oxidschicht besitzt ein scharfes Signal bei 520 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3.5 Atom-Kraft-Mikroskopie

Die Dicke der einzelnen Schichten und die Topographie der Schichten wurde mit einem MultiMode 8 AFM (Bruker) bestimmt. Soweit nicht anders beschrieben, wurden die Messungen im „Tapping-Mode“ durchgeführt, um die organischen Schichten nach Möglichkeit zu schonen. Der Cantilever besteht aus Siliziumnitrid. Schichtdicken wurden über einen „Scratchtest“ bestimmt. Hierbei wird mit einer Nadel der Film eingeritzt und anschließend mikroskopisch untersucht. An geeigneten Stellen kann die Stufenkante vom Film zur Oberfläche ermittelt werden. Auch wenn keine Stufe aufgrund von auftürmendem Filmmaterial erkennbar ist, kann durch Abgleich der Ebenen die Schichtdicke bestimmt werden. Für die Auswertung wurde die AFM-Software Gwyddion verwendet.

### 3.3.6 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mikroskopische Untersuchungen der Topologie und Morphologie werden mit einem HITACHI-SU8030 REM durchgeführt. Die teils schlechte Leitfähigkeit der halbleitenden Polymere oder sogar isolierende Schutzschichtpolymere erschwert eine Untersuchung im REM aufgrund von Aufladungseffekten. Eine kleine Beschleunigungsspannung von 1,0 kV in Verbindung mit dem „Deceleration“ Modus, der die Elektronen um weitere 0,5 kV abbremst, waren für die Proben die ideale Messparameter. Je nach Anforderung werden verschiedene Detektoren wie „Lower“ oder „Upper“ für Sekundärelektronen (SE) und „Top“ für Rückstreuielektronen (RE) genutzt. Weiterhin kommt ein „Low angle Upper“ Detektor zum Einsatz, der sich besonders für schlecht leitende Materialien eignet, weil sowohl SE als auch RE erfasst werden können. Eine Untersuchung der Morphologie erfolgt im senkrechten Einfall des Elektronenstrahls, wohingegen die Topologie bei einer Verkippung von 70° untersucht wird.

Elementare Untersuchungen der dünnen Filme werden mit der Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Die Messungen erfolgen durch einen SDD-Detektor und einer Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls von 15 kV. Das Programm Quantax 200 (Version 1.9.4, Bruker Nano GmbH) wurde für die quantitative Auswertung verwendet.

## 3.4 Degradationsaufbauten

### 3.4.1 Degradationskammern

Die Reaktionskinetik der Polymerfilme hängt von vielen Faktoren ab, wie etwa atmosphärische Zusammensetzung, Umgebungstemperatur und der eingestrahlte wellenlängenabhängige Photonenfluss.<sup>63</sup> Eine Untersuchung vieler Parameter ist nur zuverlässig möglich, wenn alle Faktoren außer der untersuchten Größe konstant gehalten werden können. Untersuchungen der Laborluft (Abbildung 19) haben ergeben, dass bei der relativen Luftfeuchtigkeit zeit- und wetterabhängige Schwankungen von 15 % bis 60 % auftreten. Die Feuchtigkeitsmessungen wurden mit einem in der Degradationskammer verbauten Sensor (DKRF400, Driesen und Kern) gemessen und über einen Analog-Digital-Wandler von einem selbst geschriebenen Programm (LabView) ausgelesen und gespeichert.

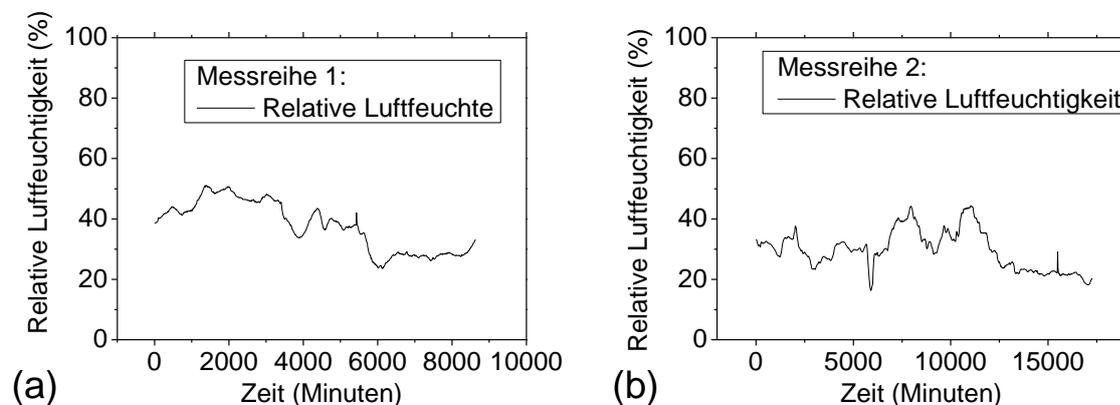


Abbildung 19: Schwankungen in der relativen Luftfeuchtigkeit der Laborluft bei zwei unterschiedlichen Messreihen, die repräsentativ ausgewählt wurden.

Folglich ist es erforderlich, unter reproduzierbaren atmosphärischen Bedingungen zu arbeiten. Vorarbeiten von Hintz und Dettinger ergaben spezielle Degradationskammern, welche die entsprechenden Experimente ermöglichen.<sup>233,234</sup> Der luftdichte Aufbau der im UV/VIS vermessbaren Kammern ist in Abbildung 20 dargestellt.

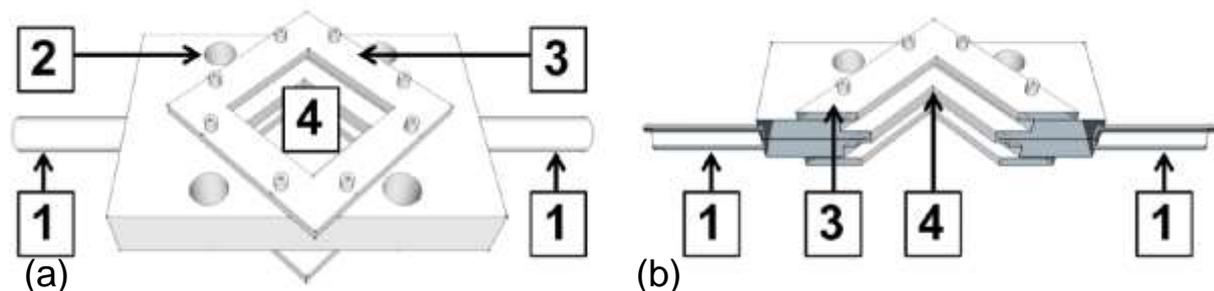


Abbildung 20: Schematischer Aufbau der Degradationskammern wie in der Arbeit von Dettinger beschrieben. 1) Gasleitungen, 2) Bohrungen für Arretierung im optischen Setup, 3) Fensterrahmen zur luftdichten Verschraubung der Quarzglasfenster, 4) Probeneinsatz.<sup>233</sup>

### 3.4.2 Ozon-Degradationsaufbau

Damit das Oxidationsverhalten von organischen Halbleitern auf Ozon bestimmt werden kann, muss ein Setup verwendet werden, das konstante Ozonkonzentrationen zwischen 0,05 ppm und 20 ppm bei einem konstanten Fluss erzeugen kann. Das Ozon wird generiert, indem synthetische Luft durch eine Quarzampulle geleitet wird, die durch eine UV-Lampe (Peschl Ultraviolett GmbH) bestrahlt wird. Quarzampulle und UV-Lampe befinden sich in einem Stahlrohr, welches die Umgebung vor ozonerzeugender Strahlung schützt und gleichzeitig die Intensität im Quarzrohr durch Reflexionen erhöht. Wie in Abbildung 21 schematisch dargestellt, steuern drei Massendurchflussregler (Brooks Instruments B.V) die Ozonkonzentration. Verwaltet werden die MFC von einer Steuerungseinheit (4 Kanal Flowcomputer RS232, WMR 400, Westphal Mess- und Regeltechnik), welche die Befehle von einem COM-Anschluss an die MFC weitergibt. Es zeigte sich, dass trotz Axiallüfter (2,4W, 80x80x25 mm, 3600 Umin<sup>-1</sup>, 8400N DC, Papst) bereits leichte Temperaturschwankungen in der Umgebungsluft zu Intensitätsschwankungen in der Lampe führten, was ausreichte, um die Ozonkonzentration stark zu beeinflussen.

Eine automatisierte Einstellung der Ozonkonzentration bei konstantem Fluss wurde über eine in LabVIEW programmierte Regelschleife erreicht. Das Programm liest die Ozonkonzentration des Ozonsensors (OS-4 Ozone Switch Sensor, Eco Sensor) mithilfe eines Analog-Digital-Wandler (SAB-S16-N12-P, National Instruments) aus. Etwaige Abweichung von der eingestellten Ozonkonzentration werden von dem PI-Regler erfasst und über einen festgelegten Zeitraum integriert (I-Anteil), um Übersteuerung und Reaktionen auf Rauschen zu vermeiden. Diese zeitlich integrierte Abweichung wird mit einem einstellbaren Proportionalitätsfaktor (P-Anteil) multipliziert und der Fluss von MFC1 bis MFC3 entsprechend angepasst. Das Programm stellt die Summe der Flüsse von MFC1 und MFC3 konstant auf 100 ml min<sup>-1</sup> ein, damit der Luftstrom über die Proben unverändert bleibt, wenn die Regelung die Ozonkonzentration über den MFC3 anpassen muss. Zusätzlich wird die Summe der Flüsse von MFC2 und MFC3 konstant auf 35 ml min<sup>-1</sup> gehalten, um die Konzentration in der Quarzampulle konstant zu halten. Da meist ein Fluss von etwa 5 ml min<sup>-1</sup> durch den MFC3 floss, wurde ein Großteil der ozonhaltigen synthetischen Luft in den Abzug geleitet und kleine Änderungen von 1 ml min<sup>-1</sup> haben keinen Einfluss auf das Ozonreservoir in der Quarzampulle. Hinter der Degradationskammer (Abbildung 20) befindet sich ein weiterer Sensor, gefolgt von einem Bläschenzähler, der eine Diffusion der Laborluft gegen den Luftstrom verhindert. Beide Ozonsensoren vor und hinter der Degradationskammer sind in Teflon-Kammern eingebaut.

Ein UV/VIS Spektrometer, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, ist an den Computer angeschlossen, der auch das LabView Programm betreibt. Es sind während des Ozon-Degradation zeitgleiche Messungen mit UV/VIS möglich (wie in Abbildung 21 schematisch dargestellt).

Für IR-Messungen muss die Probe luftdicht zu einem Handschuhkasten transferiert werden. Dort wird die Probe aus der Degradationskammer ausgebaut und in einen IR-Halterung eingebaut. Schließlich wird die Probe luftdicht zum Vertex 70v transportiert und dort vermessen. Für eine Fortsetzung des Ozon-Degradationsprozesses werden die beschriebenen Schritte in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt. Da die Atmosphäre in der Degradationskammer nach jeder IR-Messung aus reinem Stickstoff besteht, kommt es kurzzeitig zu leichten Schwankungen in der Ozonkonzentration, die der Detektor hinter der Degradationskammer aufzeichnet.

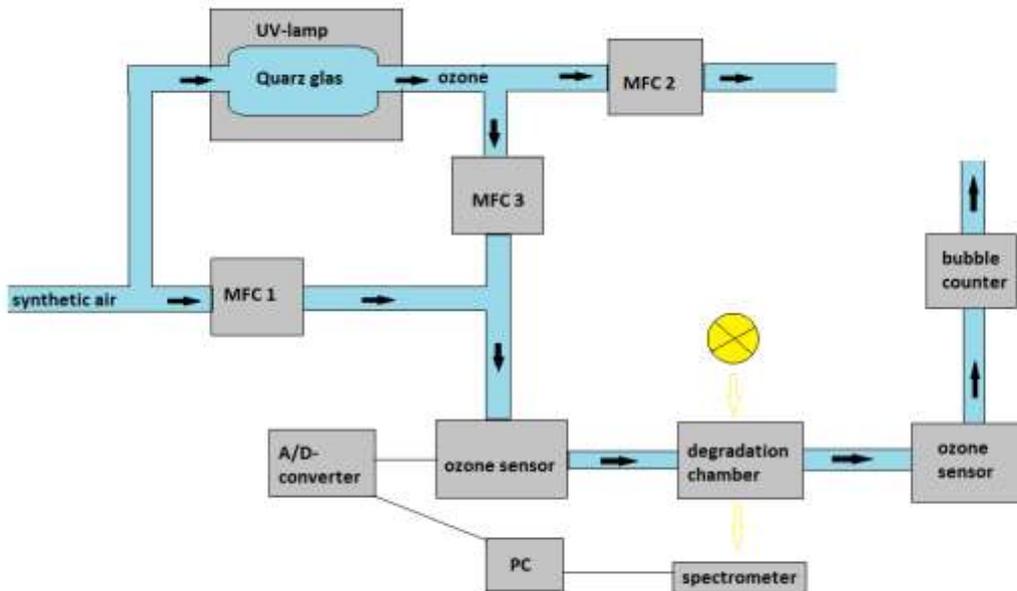


Abbildung 21: Gasflussgesteuerter Ozon-Degradationsaufbau.<sup>56</sup>

Die Abbildung 22 zeigt für jede verwendete Ozonkonzentration eine repräsentativ dargestellte Messreihe. Die größten Schwankungen zeigten die zuerst vermessenen Werte bei 10 ppm Ozon, anschließend wurden optimalere P- und I-Faktoren gewählt.

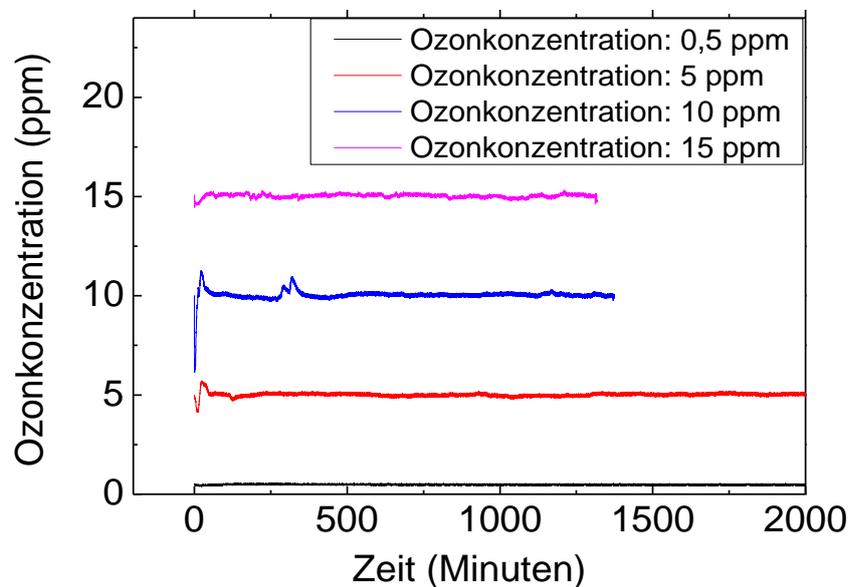


Abbildung 22: Ozonkonzentration, die vom Ozonsensor hinter der Degradationskammer detektiert wird für alle gemessenen Konzentrationswerte, je eine Messreihe repräsentativ dargestellt.

### 3.4.3 Degradationsaufbau mit dem Solar Simulator

Entwickelt wurde das experimentelle Setup für die Photo-Oxidation bei AM1.5G von Dr. Ulf Dettinger.<sup>233</sup> In gekürzter Form soll der Aufbau, der in Abbildung 23 schematisch dargestellt ist, beschrieben werden. Der Solarsimulator erzeugt ein sonnenähnliches Spektrum (AM1.5). Die Intensität von  $1000 \text{ Wm}^{-2}$  wird mit einer kalibrierten Referenz-Solarzelle (ReRa-System) manuell eingestellt und kontrolliert. Die Degradationskammer (Abbildung 20) wird bei Bestrahlung durch vier Lüfter (8400N DC, Papst) gekühlt.

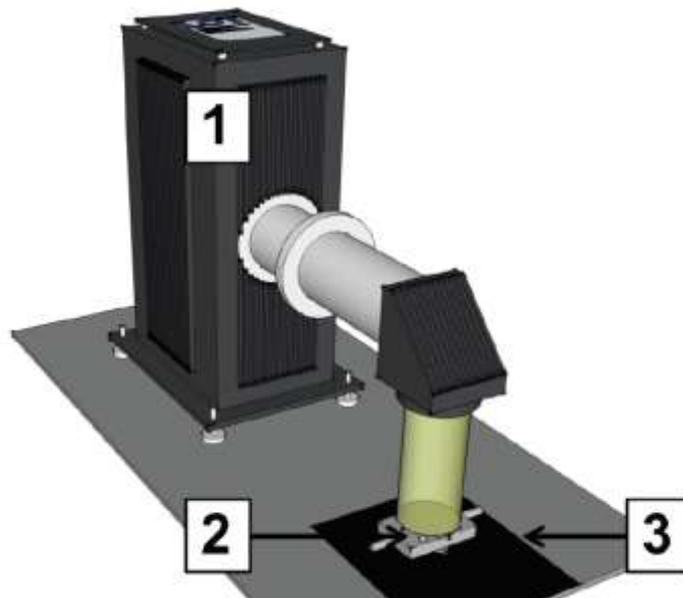


Abbildung 23: Experimenteller Aufbau der Photo-Oxidation unter sonnenähnlichen Bedingungen (AM1.5) entnommen von Dettinger.<sup>233</sup> 1) Xe-Lampe mit verschiedenen Filtern, 2) Degradationszelle, 3) nicht reflektierender Untergrund.

### 3.4.4 Aufbauten für die wellenlängenabhängige Degradation

Analog zum Degradationsaufbau des Solar-Simulators (Kapitel 3.4.3) gibt es für dieses Setup Vorarbeiten im AK Chassé. Entwickelt wurde der experimentelle Aufbau von Dr. Holger Hintz, wonach eine Weiterentwicklung von Dr. Ulf Dettinger durchgeführt wurde. Die Details sind entsprechend in den jeweiligen Arbeiten beschrieben und soll hier nur in Kürze behandelt werden.<sup>233,234</sup> Die monochromatischen Lichtquellen bestehen aus insgesamt 20 Hochleistungs-Leuchtdioden (Luxeon Rebel, Philips), die je 4 hintereinander in 5 Reihen auf eine Leiterplatte gelötet wurden und von einem Lüfter gekühlt werden.

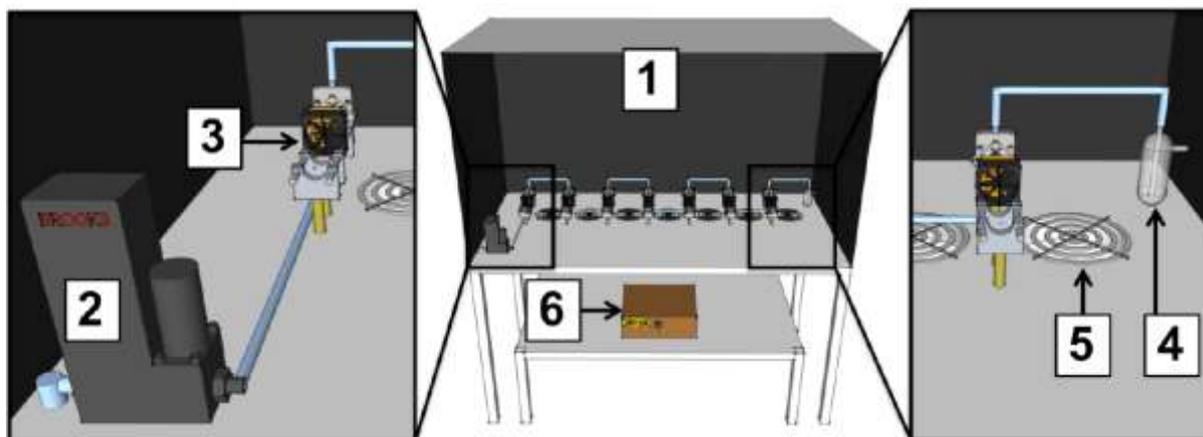


Abbildung 24: Von Dettinger entnommener schematischer Aufbau der sieben monochromatischen Photo-Oxidationsexperimente.<sup>233</sup> 1) Abdunklungsvorrichtung, 2) MFC, 3) Bestrahlungseinheit, 4) Bläschenzähler, 5) Kühlung, 6) Konstantstromquelle für die LEDs.

Der Bestrahlungsabstand von der Probenoberfläche in den Degradationskammern bis zur LED-Platine beträgt 4,5 cm. Bei dieser Distanz wird eine Fläche mit 1,5 cm Durchmesser gleichmäßig bestrahlt.<sup>234</sup> Das in Abbildung 24 gezeigte Setup kann die simultane Degradation von sieben monochromatischen Lichtquellen unter konstanten Bedingungen ermöglichen. Die verbauten Lichtquellen mit spezifischen Emissionsparametern sind in Tabelle 5 aufgelistet:

Wellenlänge (nm)	Photonenfluss (Mol s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	Halbwertsbreite (nm)
370	1.0	13
406	0.69	15
445	18	16
525	14	32
591	4.8	15
636	13	16
700	4.1	26

Tabelle 5: Spektral integrierte absolute Intensität der genutzten monochromatischen Lichtquellen mit Halbwertsbreiten.

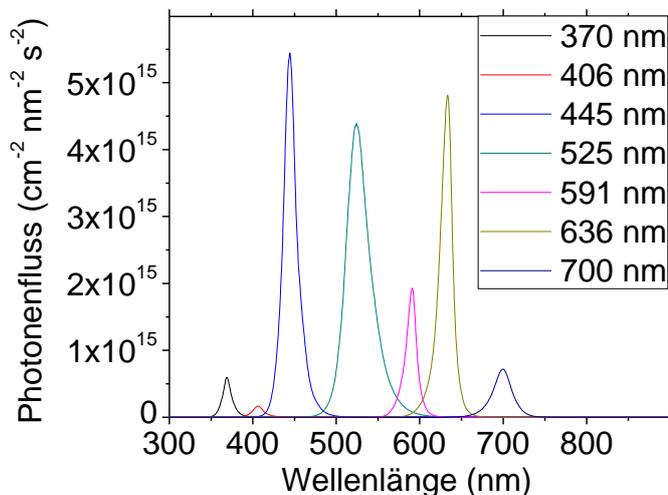


Abbildung 25: Spektrale Auflösung der Intensitätsverteilung der benutzten monochromatischen Lichtquellen.

### 3.5 Molekulare Modellierung

Die Leistungsfähigkeit von organischer Elektronik hängt stark von der Orientierung der halbleitenden Polymerketten ab. Eine Orientierungsanalyse mittels Schwingungsspektroskopie ist möglich, benötigt allerdings die Kenntnis der Richtung des Übergangsdipolmoments der jeweiligen Schwingung. Für hochsymmetrische Moleküle kann die Gruppentheorie zusammen mit den IR-Auswahlregeln für eine Zuordnung der Übergangsdipolmomente genutzt werden. Debe nutzte beispielsweise einen wenig geordneten Phthalocyanin-Film, der stufenweise erhitzt wurde, bis sich eine Umwandlung in die

thermodynamisch stabilere Phase mit höherer Ordnung einstellte.<sup>88</sup> Er konnte das kollektive Verhalten der Peaks in je drei unterschiedlichen Gruppen beobachten, die sich aus den drei Richtungen der Übergangsdipolmomente der  $D_{2h}$ -Symmetrie erschließen. Bei Molekülen mit wenigen Symmetriezentren gestaltete sich eine experimentelle Zuordnung der genauen Richtung meist als schwierig. Es werden meist Einkristalle oder hochorientierte Filme mit bekannter Struktur als Basis genommen.<sup>237,238</sup> Diese Art der experimentellen Auflösung ist bei vielen Polymeren nicht möglich, da sich stets ein signifikanter Anteil der Polymerkette amorph anordnet, weshalb vollständig kristalline Proben nicht experimentell zugänglich sind. Arbeiten von orientierten PPV-Filmen, die polarisationsabhängig IR- vermessen wurden, sind in der Literatur auffindbar. Zuordnung der Polymere wurden aus den Ergebnissen der Oligomere übernommen.<sup>239,240</sup>

Erste empirische Berechnungen der Normalkoordinaten von PPV-Oligomeren wurden im Jahre 1991 publiziert, wobei bereits eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen berichtet wurde.<sup>241</sup> Die Kenntnis der Schwingungsbanden erlaubt die in situ IRRAS-Analyse der Morphologie von laufenden MEH-PPV Solarzellen bei elektrischem Stress.<sup>242</sup> Watanabe et al. konnten für *trans*-Stilben, das als Modellmolekül für das PPV angesehen werden kann, gute Übereinstimmungen der strukturellen Parameter von Experiment und DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311+G\*\*) berichten.<sup>243</sup> Auch Honda et al. bewies durch Vergleiche mit experimentellen Daten im Jahr 2006, dass fortschrittliche DFT-Berechnungen (B3LYP/cc-pVDZ) inzwischen ein zuverlässiges Fundament zur Bestimmung des vektoriellen Übergangsdipolmomentes liefern.<sup>244</sup> Benková et al. zeigte im gleichen Jahr gute Übereinstimmung mit experimentellen Befunden für Thiazol, Benzothiazol und Derivate beider Verbindungen mit den Methoden B3LYP und MP2 kombiniert mit einer Vielzahl von Basissätzen.<sup>245</sup> Mittlerweile sind quantenchemische Kalkulationen zur Ermittlung der Schwingungsanisotropie in der Literatur weit verbreitet.<sup>241–244,246–264</sup>

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Orientierung von Metall-Phthalocyaninen mit  $D_{4h}$  und  $C_{4v}$  Punktgruppen wurde in der Arbeitsgruppe Chassé von F. Latteyer am Raman Mikroskop in Polarisationsabhängigkeit durchgeführt.<sup>265,266</sup> Er nutzte das Programm Gaussian 09 mit der Methode B3LYP und dem Basissatz 6-311++G(d,p), um den Raman Tensor zu bestimmen.<sup>267</sup> Aus dem Depolarisationsverhältnis der Signale mit  $A_1$ -Symmetrie wird der Kippwinkel der Molekülebene (GaCIPc und AlCIPc) zum Substrat (Gold und ITO) berechnet.<sup>265</sup> Das im Arbeitskreis zur Verfügung stehende Raman-Spektrometer ermöglicht eine orts aufgelöste mikroskopische Untersuchung der Morphologie dünner Schichten.<sup>266</sup> Die quantenmechanischen Rechnungen von Latteyer für Metall-Phthalocyanine dienten als ein potentieller Ausgangspunkt für die molekulare Modellierung der Polymere.

Damit für die Berechnung der Übergangsdipolmomente die geeignetste Kombination aus Methode und Basissatz verwendet wird, sind Tauglichkeitstests (Benchmarking) aus der Literatur gemustert worden.<sup>244,252,254,258</sup> Die Literaturrecherche ergab, dass bereits B3LYP zufriedenstellende Ergebnisse im Bereich von maximal  $\pm 6^\circ$  liefert.<sup>244,261</sup> Umfangreiche Tests sind von Hickey et al. durchgeführt worden, die eine Kombination aus CCSD/aug-cc-pVTZ, MP2/aug-cc-pVTZ oder Hybrid-Methoden mit selbigen Basissätzen vorschlagen.<sup>258</sup> Aus diesen Ergebnissen, die auch von den Testreihen von Benková et al. bzw. Hait et al. bestätigt werden, ist ersichtlich, dass die Hybrid-Methode PBE0/cc-pVTZ zuverlässige Ergebnisse für das Dipolmoment (normierte RMS  $\sim 3\%$ ) liefert, dafür jedoch weit weniger Rechenleistung benötigt.<sup>245,252,258</sup> Die Abweichungen dieses Basissatzes sind bei der Polarisierbarkeit leicht höher als das von Hickey vorgeschlagene Theorieniveau, jedoch liegt der Fehler noch innerhalb der Grenze von 5 %. Da Raman lediglich zur Kontrolle dient, ist die Kombination aus Methode und Basissatz vertretbar für die meisten Moleküle. Bei orthogonalen Vektoren haben Abweichungen von selbst  $\pm 5^\circ$  keinen großen Einfluss auf die Berechnung der Orientierung, die einem  $\sin^2$  folgt. In dem gewählten Beispiel liegt der Fehler unterhalb von 1 % der Intensität und kann in guter Näherung

vernachlässigt werden. Ist der Winkel zwischen zwei Vektoren jedoch ohnehin steil, muss auf aufwendigere Methoden zurückgegriffen werden, um eine große Unsicherheit in der Orientierungsbestimmung zu vermeiden.

Die quantenmechanischen Rechnungen sind, sofern nicht anders beschrieben, mit Gaussian 16<sup>268</sup> auf dem Rechencluster JUSTUS in Ulm durchgeführt worden. Die molekulare Modellierung wurde für die Zuordnung von Schwingungsbanden aus der IR- und Ramanspektroskopie verwendet. Hierbei wurden, neben der Peakposition, auch die Anisotropie des Dipolmoments und der Polarisierung ausgewertet. Dadurch sind Schlussfolgerungen über eine Orientierung in den Filmen möglich. Alle Polymere wurden von Monomer bis zum Trimer berechnet und an den Enden mit Methylgruppen versehen. Schwingungen an den Enden der Oligomere haben einen Anteil der Methylendgruppen und können folglich verschobene Frequenzen aufweisen. Polymere wie P3HT, PCPDTBT, PDTSTzTz und PCPDTQ (Strukturformel siehe A. 1) mit kleineren Monomeren werden bis zum Pentamer berechnet. Die Seitenketten aller Polymere werden durch Ethylgruppen (in manchen Fällen, wie bei den TK-Polymeren, durch Ethoxy) ausgetauscht. Die Geometrieoptimierung wird ohne Beschränkungen mit einer anfänglichen Konformation durchgeführt, die soweit möglich planar und linear (analog zur in Abbildung 9 vorgegebenen Ausrichtung) vorliegt. Die Seitenketten der Polymere, die der Löslichkeit dienen, geben den Polymeren die Punktgruppe  $C_1$ . Alle Schwingungen fallen demnach in die gleiche Symmetrierasse A, weshalb die Richtungen der Übergangsdipolmomente vektoriell angegeben werden müssen. Die einzelnen x, y und z Komponenten aus der Rechnung besitzen die Einheit  $\sqrt{km\ mol^{-1}}$ . Die Summe der Quadrate der drei Komponenten ergeben die über die Wellenzahl integrierte Intensität eines Übergangs mit der Einheit  $km\ mol^{-1}$ . Die Herleitung ist in Gleichung (57) aus den SI-Einheiten nach IUPAC ersichtlich:

$$[\varepsilon(\tilde{\nu})] = \frac{l}{mol\ cm} = 0,1\ m^2\ mol^{-1} \quad (57)$$

Die Integration der Bande  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  über alle Wellenzahlen ergibt folglich die Einheit Länge pro Teilchen. In der IR Spektroskopie werden üblicherweise in  $km\ mol^{-1}$  angegeben.

Die organischen Moleküle wurden in der Gasphase berechnet und soweit nicht anders beschrieben durch die Methode B3LYP und mit dem Basissatz 6-31G(d') geometrisch voroptimiert, bis eine Konvergenz erreicht war. In seltenen Fällen kam es zu negativen Frequenzen, woraufhin die Geometrieoptimierung überprüft und mit dem Begriff „Stable=opt“ wiederholt wurde. Die nachfolgenden quantenchemischen Rechnungen der Übergangsdipolmomente nutzen unterschiedliche Methoden und Basissätze, um ein zuverlässiges Ergebnis zu gewährleisten. Die Geometrie aller voroptimierten Polymere wurde mit der Hybrid-Methode B3LYP/6-31G(d') auf Kraftkonstanten und resultierende Schwingungsfrequenzen und Intensitäten weitergerechnet. In den meisten Fällen wurde auch ein Basissatz mit guter Polarisierbarkeitsberechnung genutzt. Die Methode B3LYP/AUG-cc-pVTZ wurde wiederholt geometrisch optimiert, woraufhin die Schwingungsfrequenzen errechnet wurden. Bei Monomeren wurde zusätzlich die zweite Geometrie-Optimierung mit der Hybrid-Methode PBE0 mit den Optionen „opt=tight“ und „Int=UltraFine“ durchgeführt. Bei Molekülen, die keine drei orthogonal zueinander liegenden Übergangsdipolmomente besitzen, wurden zusätzlich die sehr rechenintensive, aber genauere Kombination PBE0/AUG-cc-pVTZ verwendet. Es werden stets Schwingungen ausgewählt, die von der Konformation des Polymers unabhängig sind. Wenn möglich, wurden Schwingungen von derselben Ringgruppe verwendet. Sollte das raumfeste Koordinatensystem aus der DFT-Rechnung nicht der in Abbildung 9 erläuterten Form entsprechen, wurden alle Vektoren dieser Rechnung mit einer Transformationsmatrix rotiert, so dass alle Polymere die analoge Ausgangsposition haben. Es wurde darauf geachtet, dass die zur Orientierungsanalyse benutzten Schwingungen isoliert vorkommen und nicht durch Schwingungen überlagert werden, deren Übergangsdipolmoment eine verschiedene Richtung aufweist.

## 4 Ergebnisse

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sollen zusätzliche Erkenntnisse über die vorliegenden Degradationspfade der Polymere P3HT, MDMO-PPV, PCPDTBT, PDTSTzTz und PCPDTzTBTT liefern. Eine ausführliche und zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse ist in Kapitel 5 vorzufinden. Die Untersuchung halbleitender Polymere beinhaltet die Model polymere P3HT und MDMO-PPV (Strukturformel unter A. 1 a und c). Bei MDMO-PPV gibt es aromatische und  $\pi$ -konjugierte Vinyl-Doppelbindungen und eignet sich demnach gut für einen Vergleich zwischen Ozon- und Photo-Oxidation. Die photoaktiven Polymere PCPDTBT und PDTSTzTz wurden mit „push-pull“ Segmenten konzipiert, um die Bandlücke zu verringern.<sup>160</sup>

Die meisten optisch aktiven Materialien für BHJ Solarzellen können maximal zu Schichtdicken mit einer Größe zwischen 60 und 110 nm konzipiert werden, weil größere Schichten einen Verlust des Füllfaktors zur Folge hätten. PDTSTzTz hingegen zeigt einen hohen Füllfaktor von über 60 % selbst bei Schichtdicken über 200 nm. Durch die erhöhte Schichtdicke kann eine größere Anzahl an Photonen absorbiert werden, woraufhin die externe Quantenausbeute steigt.<sup>160</sup> Entsprechend interessant wird das Polymer als Modellsystem, weshalb Distler et al. Stabilitätstests in inerter Atmosphäre durchführten. Sie beweisen mit HPLC und UV/VIS die Dimerisierung von PC<sub>60</sub>BM bei Bestrahlung, wobei dieser Effekt durch Tempern bei 120 °C teilweise reversibel ist.<sup>158</sup>

Im ersten Schritt wurden die Extinktionskoeffizienten aus kombinierten UV/VIS und AFM Schichtdickenmessungen bestimmt, damit quantitative Schlussfolgerungen über die Flächendichte möglich werden. Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  wurde aus den UV/VIS Maxima der Extinktion  $E$  und der Probenschichtdicke  $d$  der jeweiligen Polymere ermittelt. Damit der Extinktionskoeffizient so exakt wie möglich bestimmt wird, werden die Ergebnisse von insgesamt 10 Proben gemittelt und die Standardabweichung bestimmt. Es war experimentell nicht möglich, die Konzentration der nanometerdünnen Polymerfilme zu ermitteln. Eine Berechnung der Konzentration  $c$  ist über die molare Masse  $M$  und die Dichte  $\rho$  möglich, die sich üblicherweise im dünnen Film nicht stark vom Festkörper unterscheidet.<sup>142</sup>

$$\epsilon = E \cdot d^{-1} \cdot c^{-1} = E \cdot d^{-1} \cdot \rho^{-1} \cdot M \quad (58)$$

Für P3HT und MDMO-PPV sind die Dichten  $1,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  bzw.  $1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  und die molaren Massen jeweils  $166,28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $288,42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .<sup>269,270</sup> Mit Gleichung (58) ergibt sich  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  für P3HT und  $1600 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  für MDMO-PPV an den jeweiligen Maxima, wie in Abbildung 26 für alle Wellenlängen im UV/VIS dargestellt. Die dazugehörigen AFM-Messungen sind in A. 3 abgebildet und die MDMO-PPV Einzelmessungen sind tabellarisch in A. 2 dargestellt.

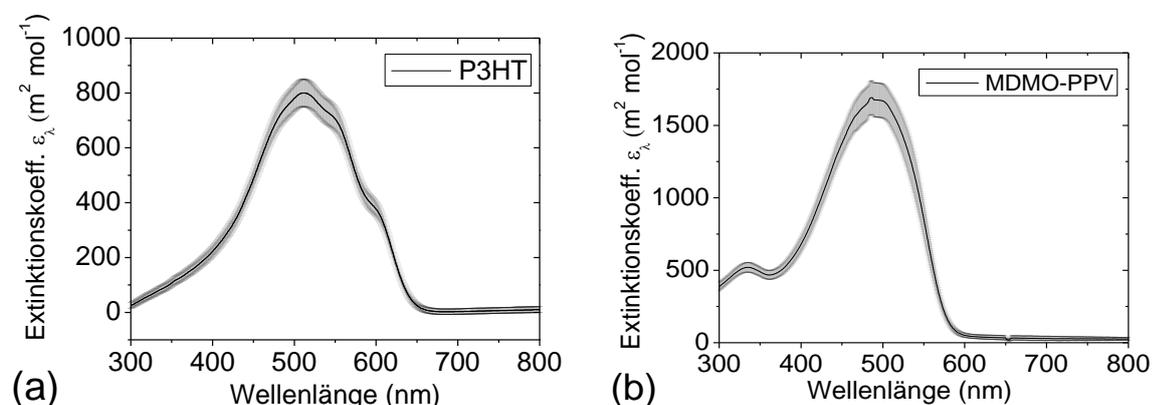


Abbildung 26: Gemittelte Extinktionskoeffizienten mit der zweifachen Standardabweichung in grau von a) P3HT und b) MDMO-PPV.

Mithilfe des Extinktionskoeffizienten kann die Reaktion am  $\pi$ -konjugierten Rückgrat des Polymers durch automatische spektroskopische Messungen verfolgt werden. Die Intensität wurde soweit möglich minimiert und entsprach etwa 0,2 % der Sonnenintensität. Eine Photo-Oxidation, die linear mit der Lichtintensität skaliert,<sup>63</sup> würde unter diesen Bedingungen 500-mal länger dauern als bei trockener synthetischer Luft unter AM1.5. Die Zeitskala einer Ozonolyse der Filme bei 15 ppm lag im Bereich eines Tages, weshalb die Photo-Oxidation, die bei dieser Intensität 9,5 Jahre bräuchte, vernachlässigt werden kann.

## 4.1 Ozonoxidation

Bei der Herstellung von organischen Solarzellen kommt es bereits bei Abwesenheit von Licht zu einer Degradation des Wirkungsgrades, wenn die  $\pi$ -konjugierten Polymere über mehrere Tage der Laborluft ausgesetzt sind. Die Anwesenheit von Sauerstoff sollte bei Dunkelheit keine Oxidation verursachen. Eine mögliche Ursache könnten daher reaktive Spezies aus der Umgebungsluft darstellen.<sup>127,271</sup> Ozon ist ein um  $116,8^\circ$  gewinkeltes Molekül, das durch ultraviolette Strahlung oder durch reaktive Gase in der Luft gebildet wird. Die Standardbildungsenthalpie von Ozon beträgt 142 KJ pro Mol.<sup>272</sup> Die Bindungsenergie beträgt 1,05 eV,<sup>130</sup> daher ist eine Dissoziation durch eine Chappuis-Absorption im sichtbaren Bereich möglich.

Damit die Messergebnisse unabhängig von den experimentellen Gegebenheiten werden, muss ein quasistationärer Zustand gewährleistet werden. Die Ozonkonzentration muss in der Degradationskammer konstant gehalten werden. Demnach muss der Gasfluss hoch genug eingestellt werden, um das reagierte Ozon auszugleichen. Die in A. 4 gezeigten Messungen mit Gasflüssen zwischen  $10 \text{ ml min}^{-1}$  und  $200 \text{ ml min}^{-1}$  ergaben, dass ein Fluss  $100 \text{ ml min}^{-1}$  ausreichend für den quasistationären Zustand ist.

### 4.1.1 Ozondegradation von ungeschützten halbleitenden Polymeren

Dieses Kapitel der Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss von Ozon auf die halbleitenden Polymere P3HT und MDMO-PPV. Die Spektren werden minütlich aufgenommen, um eine gute Verfolgung der Reaktion zu gewährleisten. In Abbildung 27 sind die repräsentativen Reaktionsspektren der beiden Polymere dargestellt.

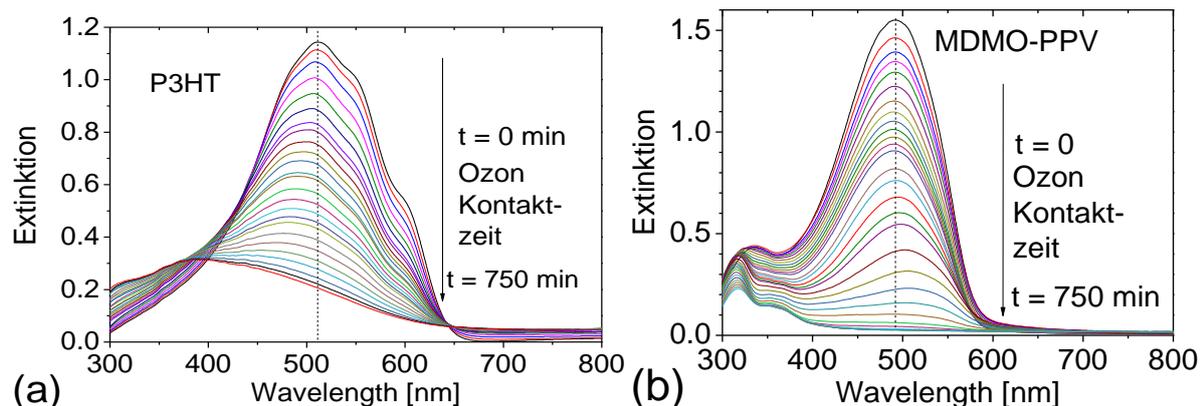


Abbildung 27: Repräsentative Reaktionsspektren von den halbleitenden Polymerfilmen a) P3HT und b) MDMO-PPV bei Kontakt mit 15 ppm Ozon bei einer Flussrate von  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .

Die Bandlücke aus dem Spektrum des undegradierten P3HT-Films deutet mit 2,0 eV auf eine Konjugationslänge von etwa 20 Monomer-Einheiten hin.<sup>273</sup> Bei MDMO-PPV geht die Literatur von einer höheren Unordnung aus und gibt basierend auf der Position der maximalen Extinktion eine effektive Konjugationslänge von 11 Monomer-Einheiten an.<sup>274</sup> MDMO-PPV hat die maximale

Extinktion, die durch Übergänge des konjugierten  $\pi$ -Systems entsteht, bei 498 nm und eine weniger intensive Bande bei 330 nm, die von dem substituierten Benzolring stammt.<sup>274</sup> Kommen P3HT- oder MDMO-PPV-Filme mit einer Schichtdicke von jeweils 230 nm und 280 nm in Kontakt mit Ozon, so bleichen die Polymere aus, bis sie im sichtbaren Bereich transparent geworden ist. Es zeigt sich ein Verlust der Extinktion unter 5 % des Ausgangswertes für beide Polymere. Bei P3HT kommt es zu einer Blauverschiebung um mehr als 100 nm, wohingegen es bei MDMO-PPV zu einer leichten Rotverschiebung von etwa 20 nm kommt. Bei MDMO-PPV bleibt die Bande im UV-Bereich bei 320 nm bis zum Ende des Experiments teilweise erhalten, während die Extinktion im sichtbaren Bereich vollständig verloren geht. Diese Bande wird dem substituierten aromatischen Ring zugeordnet und nimmt langsamer ab als die Hauptbande.

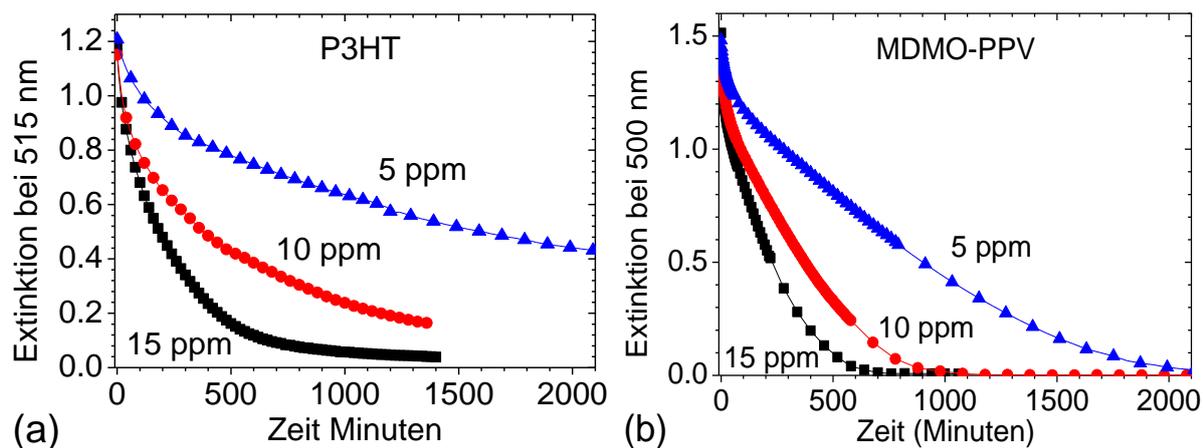


Abbildung 28: Reaktionskinetik der Extinktion der ursprünglichen Maxima bei a) 510 nm für P3HT und b) 498 nm für MDMO-PPV. Die Gasflüsse waren für alle Messungen  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .

Um die Kinetik der Reaktionen der Polymere zu studieren, wird die Extinktion bei der Wellenlänge des Maximums gegen die Zeit aufgetragen. Abbildung 28 a) zeigt die Oxidation des konjugierten  $\pi$ -Systems bei drei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen. Die Reaktionskinetiken der drei Experimente zeigen eine höhere Rate im Anfangsbereich, die gleichzeitig mit der Extinktion gegen Null strebt. MDMO-PPV zeigt in Abbildung 28 b) ebenfalls eine schnelle Anfangsrate, wobei hier ein mittlerer Bereich zwischen 80 % und 20 % relativer Extinktion existiert, der eine annähernd lineare Form hat. Auf den mittleren linearen Verlauf folgt ein dritter Bereich, der wie P3HT gegen eine Extinktion von Null strebt. Nach 200 Minuten Kontakt mit 15 ppm Ozon verliert ein P3HT-Film mit 230 nm Schichtdicke die Hälfte seiner anfänglichen Extinktion.

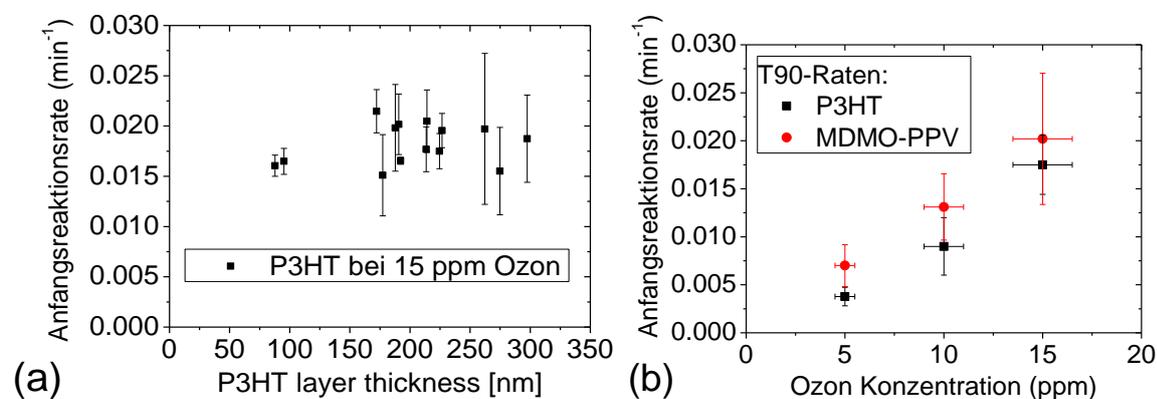


Abbildung 29: Anfangsreaktionsraten von P3HT und MDMO-PPV bei Ozonkonzentrationen bis 15 ppm. Die Raten sind berechnet aus der benötigten Zeit, bis die ersten 5 % der Extinktion gebleicht wurden.

Die Anfangsraten von MDMO-PPV sind für alle Ozonkonzentrationen größer als von P3HT. Die in Abbildung 29 a) dargestellten Anfangsreaktionsraten sind bei Schichten größer als 100 nm nicht signifikant von der Schichtdicke abhängig. Die Anfangsreaktionsraten wurden durch eine lineare Anpassung über die ersten 5 % des Extinktionsverlustes ermittelt. Dieser Schritt musste gewählt werden, da keine einfache funktionelle Abhängigkeit wie beispielsweise exponentiell oder polynominal vorhanden ist. Die vertikalen Fehlerbalken aus Abbildung 29 a) und b) entsprechen den Abweichungen der verschiedenen linearen Anpassungen bis 95 %, 90 % und 85 % relative Extinktion. Eigentlich wäre die Anfangssteigung aus dem Grenzwert der Ableitung zu bestimmen, da jedoch die Fehlergrenze des UV/VIS Spektrometers einen nicht zu eliminierenden Faktor darstellt, wird stattdessen über einen definierten Bereich gemittelt. Die horizontalen Fehlerbalken von Abbildung 29 b) entsprechen 10% der Ozonkonzentration und stammen von der Fehlergrenze von des Ozondetektors.

Bei einem Vergleich der Reaktionsraten in Abhängigkeit der Ozonkonzentration aus Abbildung 29 b) offenbarte sich ein nahezu linearer Zusammenhang der Rate mit der Konzentration für den Anfangsbereich der Reaktion bis etwa 80 % der ursprünglichen Extinktion. Nachdem mehr als 20 % der anfänglichen Extinktion abgenommen hat, zeigen die Raten keine einfache Abhängigkeit der Ozonkonzentration.

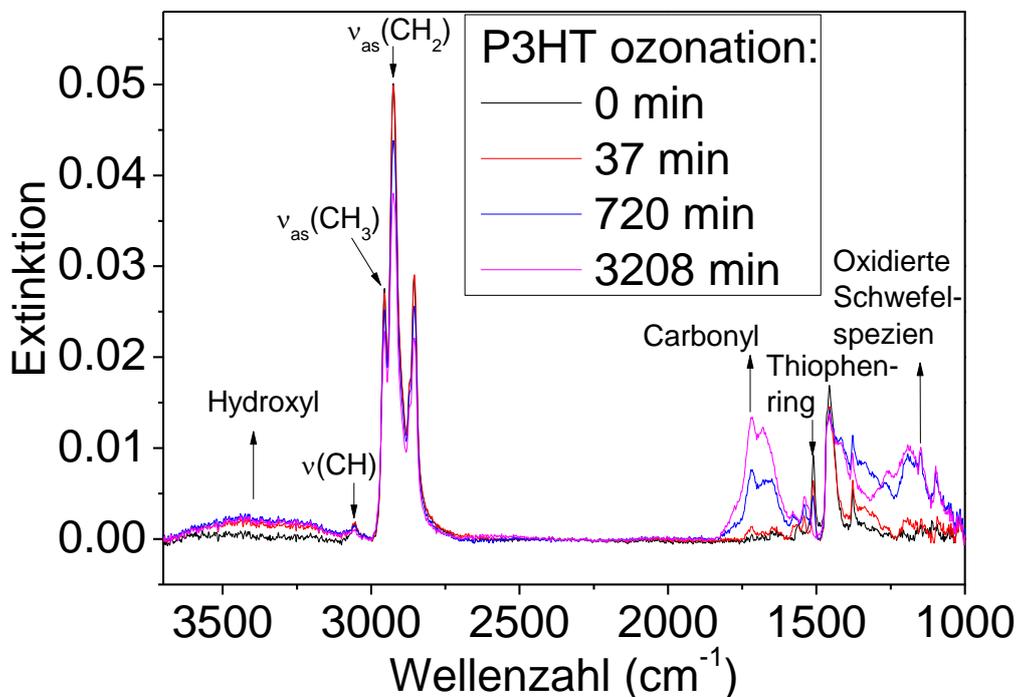


Abbildung 30: FTIR-Reaktionsspektren von P3HT-Filmen mit 230 nm Schichtdicke bei Kontakt mit 15 ppm ozonhaltiger synthetischer Luft.

Das IR-Spektrum von P3HT zeigt vor der Ozonolyse charakteristische Schwingungen für aromatische und gesättigte Kohlenwasserstoffe in dem typischen Bereich zwischen  $3100\text{ cm}^{-1}$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung der restlichen Signale erfolgte über die Berechnung der Schwingungsbanden von P3HT wie im Kapitel 3.5 beschrieben, wobei für alle Signale eine gute Übereinstimmung mit der Literatur vorliegt.<sup>64,122,275,276</sup> Eine tabellarische Zuordnung ist im Anhang A. 5 zu finden. In trockener ozonhaltiger Atmosphäre zeigen die IR-Spektren von P3HT eine schnelle Degradation der aromatischen C-H Vibrationen und der Thiophen-Gruppen, aber nur einen leichten Abfall der aliphatischen C-H Schwingungen. In den IR-Spektren von Abbildung 30 sind zahlreiche Oxidationsspezies in dem Hydroxyl- und Carbonyl-Bereich zu finden.

Weiterhin bilden sich in dem Bereich unterhalb von  $1400\text{ cm}^{-1}$  eine Vielzahl oxidierter Schwefelgruppen, die sich gegenseitig überlagern. Die Zuordnung der einzelnen Produktgruppen (siehe A. 6) wurde im Detail von Manceau et al. durchgeführt.<sup>122,277</sup>

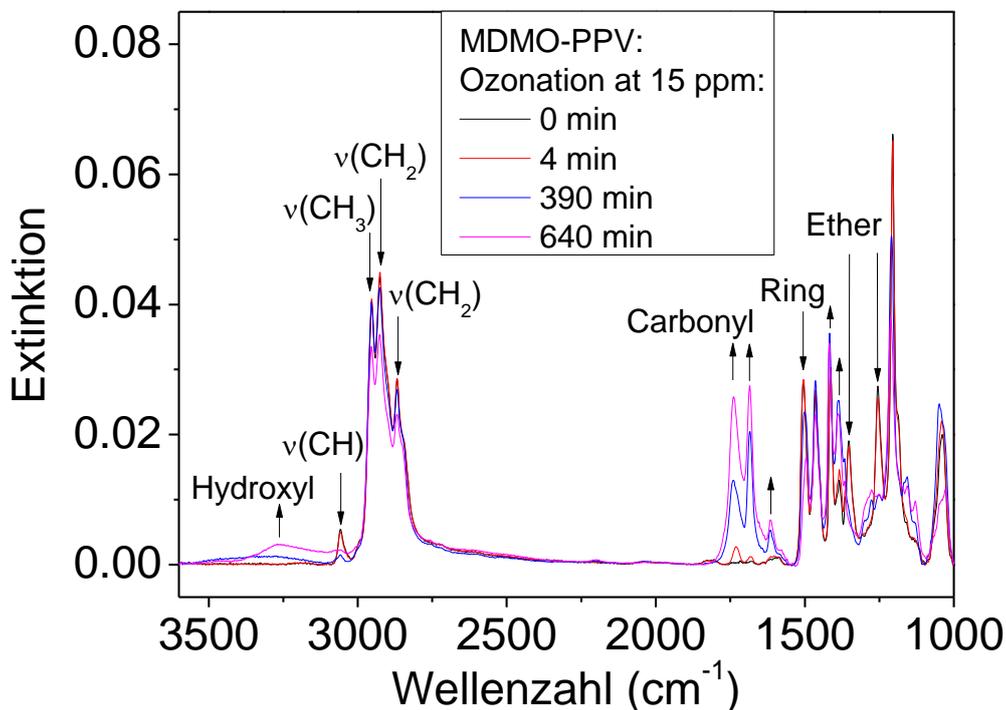


Abbildung 31: FTIR-Reaktionsspektren von MDMO-PPV-Filmen mit 280 nm Schichtdicke bei Kontakt mit 15 ppm ozonhaltiger synthetischer Luft.

Aus den Spektren von unoxidiertem MDMO-PPV lassen sich Kohlenwasserstoffe und Ether-Gruppen identifizieren. Die Zuordnung der IR-Spektren von MDMO-PPV wurde, wie auch für P3HT, mit DFT-Rechnungen durchgeführt und anschließend mit der Literatur, die eine große Übereinstimmung zeigt, in A. 5 und A. 6 tabellarisch verglichen.<sup>278,279</sup> Die Spektren zu den Oxidationsexperimenten aus Abbildung 31 zeigen einen rapiden Verlust der Ether- und Vinyl-Gruppen. Wie bei P3HT werden bei MDMO-PPV die aliphatischen CH-Gruppen nicht stark von Ozon angegriffen. Die Reaktionsprodukte von MDMO-PPV sind Hydroxyl- und Carbonyl-Gruppen. In der Carbonyl-Region zwischen  $1600$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$  sind drei scharfe getrennte Peaks sichtbar, die in ihrer Intensität ein annähernd konstantes Verhältnis zeigen. Eine erste signifikante Abnahme der aliphatischen Seitenketten ist nach rund 200 Minuten erkennbar.

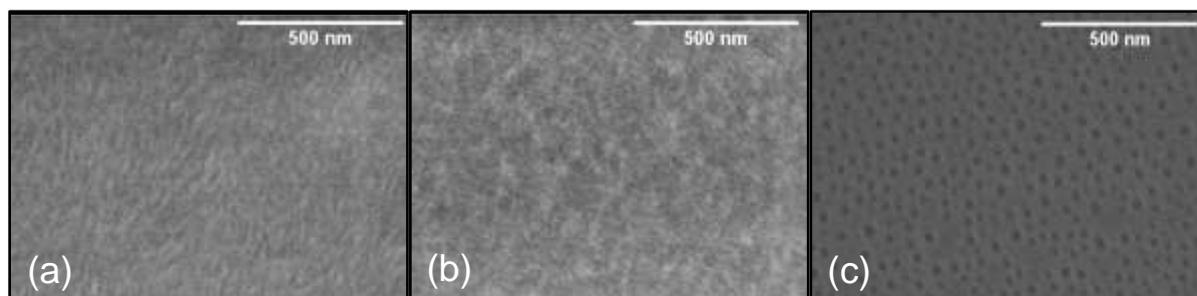


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines 230 nm dicken P3HT-Films a) vor Kontakt und nach einer 15 ppm ozonhaltigen Expositionszeit von b) 33 Stunden und c) 750 Stunden. Sekundärelektronen Detektionsmodus mit dem „lower“ Detektor.

Zur Untersuchung der Auswirkungen von Ozon auf die Filmoberflächen wurden mikroskopische analytische Methoden angewendet. Die Rasterelektronenmikroskopie gibt Aufschluss über die strukturelle Beschaffenheit an der Oberfläche und durch AFM wird die Topografie abgebildet. Wie in Abbildung 32 dargestellt wird die Filmoberfläche bei den Bedingungen von 15 ppm Ozon innerhalb von 33 Stunden kaum verletzt, obwohl im gleichen Zeitraum die farbigen Polymere vollständig ausgebleicht sind. Erst nach einer wesentlich längeren Ozonexposition bei 15 ppm sind bei P3HT-Filmen Löcher in der Größenordnung von 20 Nanometer erkennbar. Am REM sind die Aufnahmen nach 33 und 750 Stunden aufgrund von Aufladungseffekten nur mit großer Sorgfalt messbar, woraus geschlossen werden kann, dass die elektrische Leitfähigkeit stark reduziert wurde. Die Messreihe von MDMO-PPV liefert ähnliche Schlüsse, jedoch sind die Fortschritte deutlicher erkennbar (dargestellt in A. 7).

Messungen am AFM zeigen defektfreie homogene Polymerschichten mit einer Rauheit von  $1,18 \pm 0,8$  nm für P3HT und  $0,68 \pm 0,09$  nm für MDMO-PPV. AFM-Aufnahmen nach Ozon Kontakt ergaben eine nur leicht gesteigerte Rauheit der Oberfläche vor und nach dem Verlust des Absorptionsvermögens von  $2,0 \pm 1,3$  nm für P3HT und  $3,4 \pm 1,9$  nm für MDMO-PPV. Aus „scratch test“ Messungen vor und nach Reaktion ergibt sich eine nur minimal kleinere Schichtdicke von  $3 \pm 2$  % für beide Polymere. Von der Vielzahl der AFM Messungen sind in A. 2 für beide Polymere vor und nach Extinktionsverlust repräsentativ je ein Bild dargestellt.

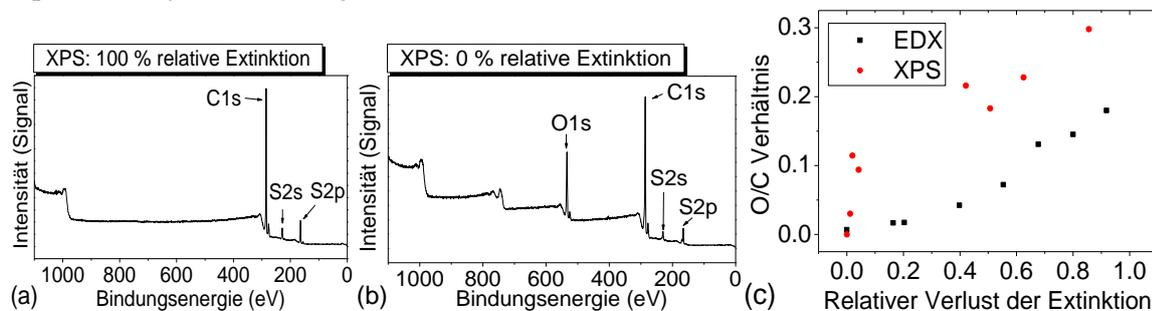


Abbildung 33: P3HT-Filme unter 15 ppm ozonhaltiger Atmosphäre: a) XPS-Übersichtsspektrum vor der Ozonexposition und b) nach vollständigen Schwund der UV-Vis-Extinktion sowie c) Verhältnisse der elementaren Zusammensetzung von Sauerstoff und Kohlenstoff aufgetragen gegen den relativen Verlust der UV-Vis-Extinktion bei 515 nm.

Die Elementaranalyse aus dem XPS-Übersichtsspektrum (Abbildung 33 a) zeigen für P3HT-Filme die Zusammensetzung 93,4 % Kohlenstoff und 6,6 % Schwefel. Das eigentliche stöchiometrische Verhältnis wäre 10 Kohlenstoffatome pro Schwefelatome. Aufgrund von einer Orientierung der Seitenketten zur Oberfläche hin könnte dieser Befund erklärt werden. Bei einer Edge-on Orientierung, welche für P3HT die bevorzugte Struktur ist,<sup>280</sup> sind die Seitenketten nach oben aus dem Film abstehend. Nachdem die relative Extinktion unter 5 % abgesunken ist, zeigen die XPS-Daten von Abbildung 33 b einen Sauerstoffanteil von  $21 \pm 5$  %. Damit sind mehr als zwei Sauerstoffatome pro P3HT-Monomer-Einheit im Film gebunden. Zusätzlich zu XPS, welches eine oberflächensensitive Methode ist und nur die obersten 10 nm analysiert, wurden EDX-Messungen durchgeführt.

EDX hat bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und der organischen Zusammensetzung des Polymers eine Eindringtiefe im Mikrometerbereich und eignet sich daher für eine Untersuchung der Elementarzusammensetzung des gesamten Films. Abbildung 33 c) zeigt die unterschiedlichen Ergebnisse beider Methoden XPS und EDX. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff wird gegen den relativen Extinktionsverlust dargestellt, der ein Maß für den Fortschritt der Ozonolyse am konjugierten  $\pi$ -System ist. EDX ergibt einen linearen Zusammenhang mit der Extinktion im UV/VIS. Gegen Ende der Reaktion beträgt das Verhältnis Sauerstoff zu Kohlenstoff etwa 0,2. Bei einer gleichmäßigen Verteilung des Sauerstoffs im Film entspricht das Verhältnis zwei Sauerstoffatome pro P3HT-Monomer-Einheit. Dieser Wert ist kleiner als bei der oberflächennahen XPS-Analyse, womit die

Oberfläche eine stärkere Sauerstoffaufnahme als der Rest des Films aufweist. Die O/C-Verhältnisse aus dem XPS sind nicht linear mit der Extinktion im UV/VIS, sondern zeigen bereits am Anfang einen starken Anstieg des Sauerstoffs. Bei 4 % Verlust in der Extinktion bei 515 nm resultiert im XPS ein O/C-Verhältnis von  $0,1 \pm 0,05$ . XPS zeigt im Vergleich zu EDX einen höheren elementaren Anteil an Sauerstoff.

#### 4.1.2 Einfluss von Schutzschichten auf die Ozonolyse ungesättigter Polymere

Dr. Hintz forschte in der Arbeitsgruppe Chassé bereits am Einfluss von Ozon auf halbleitende Polymere und konnte eine schützende Wirkung durch dünne PMMA-Filme, die über P3HT aufgebracht waren, nachweisen. Um die schützende Wirkung der Polymerfilme zu verstehen, wurden 230 nm dicke P3HT-Filme zunächst mit PMMA-Filmen unterschiedlicher Schichtdicke bedeckt. Die exakte P3HT-Schichtdicke wurde über den Extinktionskoeffizienten ermittelt und beträgt im Durchschnitt  $230 \pm 15$  nm. Die Schichtdicke der transparenten Polymer-Filme wurde aus der Differenz zwischen der P3HT und der Gesamtschichtdicke beider Filme berechnet. Das PMMA kann nur mit bestimmten Lösungsmitteln, die den darunterliegenden P3HT-Film nicht lösen, homogen aufgebracht werden.

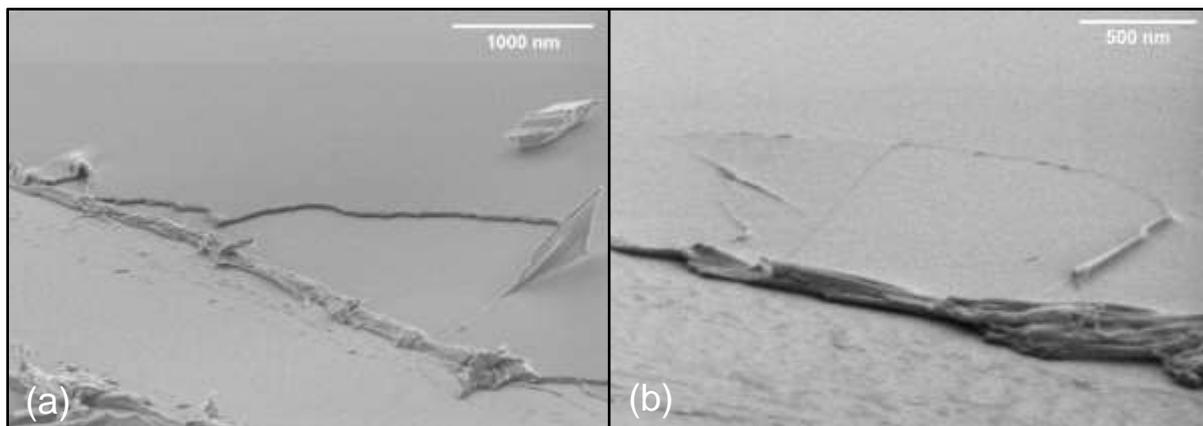


Abbildung 34: REM-Aufnahmen („lower“ Detektor, Probe um  $60^\circ$  gekippt) von dem Zweischichtsystem (PMMA-Film über einer P3HT-Schicht). P3HT Schichtdicke jeweils 225 nm mit einem a) 100 nm und b) 20 nm dicken PMMA-Film darüber.

Alle PMMA-Schichten hatten die Anforderung, keinerlei Löcher aufzuweisen, da diese eine Diffusion in den darunterliegenden P3HT-Film zugelassen hätte. Die Herstellungsbedingungen mussten bestmöglich optimiert werden. Eine erste Charakterisierung der Schichten wurde mit dem Lichtmikroskop durchgeführt, da die Methode schnell und auf makroskopischer sowie teilweise auf mikroskopischer Ebene aussagekräftig über die Homogenität ist.

Homogene Doppelschichten wie in Abbildung 34 lassen sich mit dem Lösungsmittel MIBK bei einer langsamen Filmziehggeschwindigkeit von 2,5 mm/s und Raumtemperatur erzeugen. Die PMMA-Schutzschichten sind auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene frei von Löchern.

Schon geringe PMMA-Schichtdicken von 60 nm genügen für einen guten Schutz vor Ozon, wie aus Abbildung 35 ersichtlich. Sind die PMMA-Filme über 100 nm, so ist über 2 Monate keine Abnahme der Extinktion erkennbar. Aber auch ein 27 nm PMMA-Film reduziert die Anfangsreaktionsrate um zwei Größenordnungen. Die Kinetik ändert sich bei ungeschütztem P3HT von ähnlich exponentiell zu linear. Die schützende Wirkung von PMMA beschränkt sich nicht auf P3HT, sondern ist gültig für alle Materialien, wie ein Kontrollexperiment mit MDMO-PPV in A. 9 gezeigt hat.

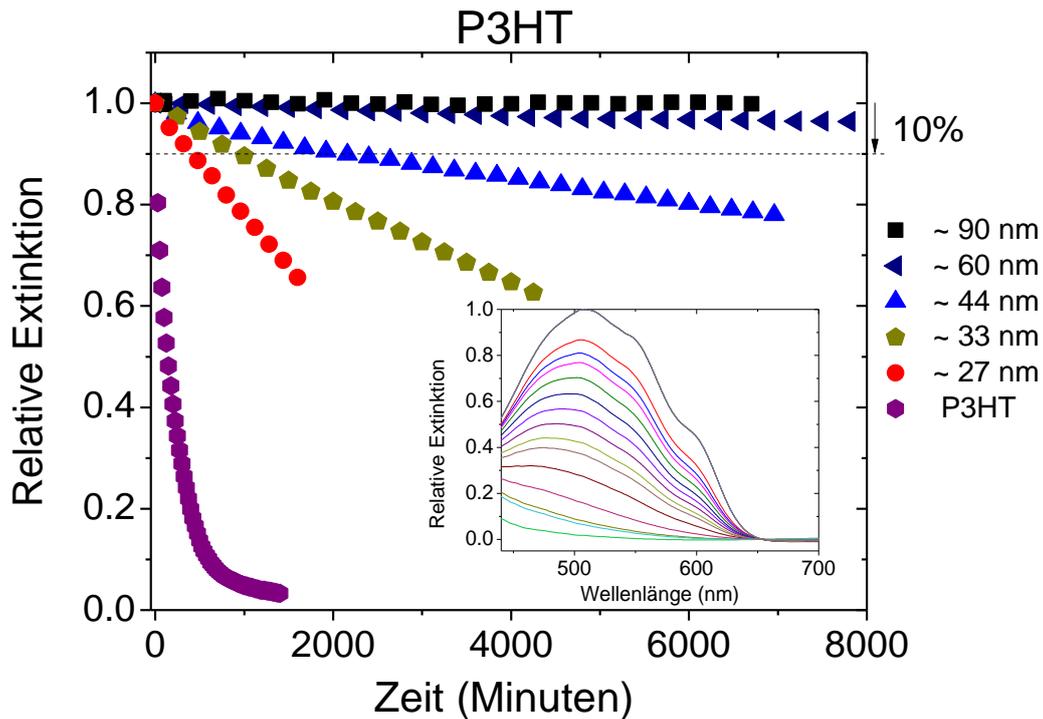


Abbildung 35: Degradationskinetik von P3HT bei verschiedenen PMMA-Schutzschichten. Alle Extinktionswerte wurden normiert. Ein repräsentatives Reaktionsspektrum von der PMMA-Schicht mit 33 nm.

Um aufzuschlüsseln, weshalb PMMA die darunterliegenden Schichten so effektiv schützt, wurde die Stabilität eines PMMA-Films ohne darunterliegendes P3HT schwingungs-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse der Expositionszeiten von bis zu 235 Stunden sind in Abbildung 36 gezeigt. Lediglich kleine Änderungen im Bereich der Kohlenwasserstoffe sind bei einer milden Konzentration von 15 ppm Ozon erkennbar. Die Extinktion der alkyl-CH-Streckschwingungen nimmt nach 235 Stunden um 10 % ab, während die restlichen Schwingungen wie die Carbonyl-Streckschwingung bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  oder die Ether-Streckschwingung bei  $1194\text{ cm}^{-1}$  nicht signifikant zu- oder abnehmen. AFM-Untersuchungen zeigten eine minimale Erhöhung der Rauheit von 1,1 nm auf 3,1 nm, wobei die Schichtdicke nicht signifikant abgenommen hat. Folglich kann die schützende Wirkung von PMMA vor Ozon nicht auf einer Opferschicht, die verbraucht wird, beruhen. Der Film lässt sich nach der Ozonexposition in Chloroform auflösen, weshalb eine Verlinkung durch Ozon nicht oder nur in untergeordnetem Maßstab stattgefunden hat.

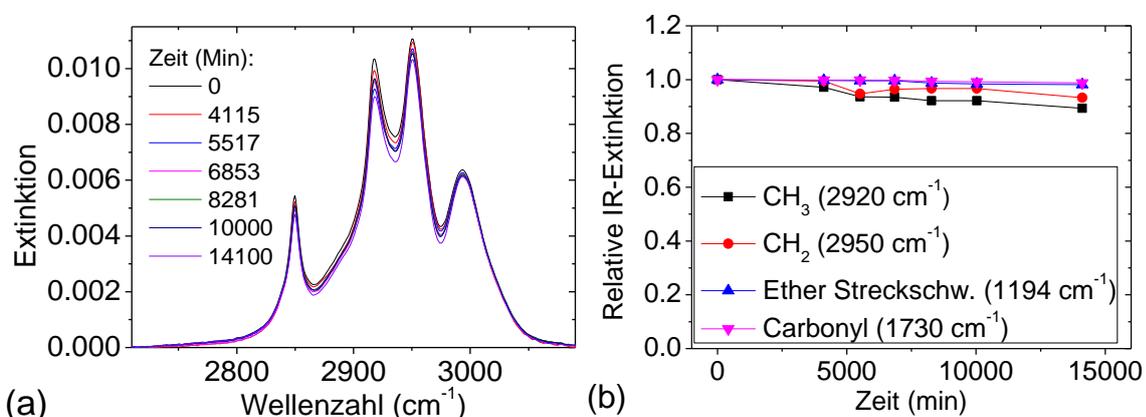


Abbildung 36: Ozondegradation (15 ppm) einer 100 nm dicken PMMA-Schicht auf einem  $\text{CaF}_2$ -Träger. Die resultierenden a) IR-Spektren der CH-Schwingungen und b) Intensitäten wichtiger funktioneller Gruppen sind bis zur Kontaktzeit von 235 Stunden abgebildet.<sup>56</sup>

Die bisherigen Ergebnisse ergeben die Hypothese, dass die Reaktion verlangsamt wird, weil das Ozon erst durch die PMMA-Schicht hindurchdiffundieren muss. Abhängig von der Schichtdicke wird der Ozonfluss reduziert und aufgrund dessen auch die Rate verringert. Ein Test dieser Hypothese wird formuliert: Wird PMMA durch ein Polymer mit höherer Permeabilität ersetzt, sollte das Resultat der Ozonolyse bei gleichen Bedingungen eine höhere Rate sein. Polystyrol (PS, Strukturformel unter A. 1 i) wurde als Polymer mit einem großen freien Volumen gewählt.

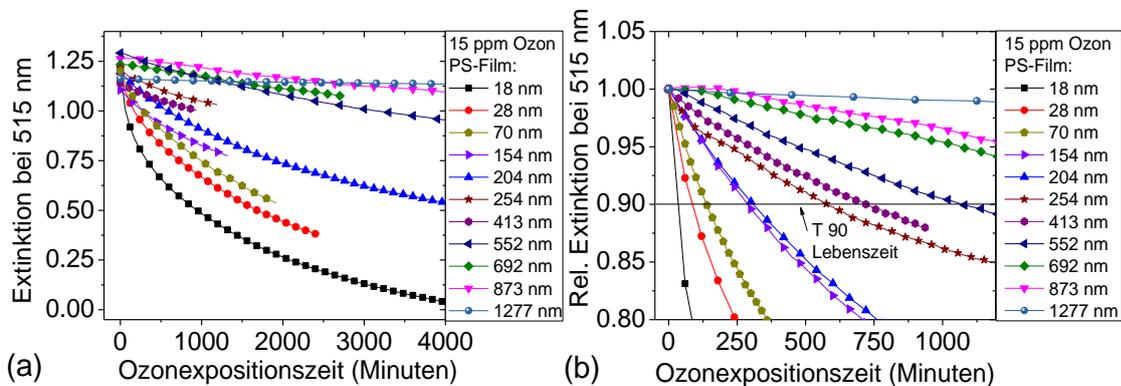


Abbildung 37: Kinetik der P3HT Ozonolyse bei 15 ppm Ozonkonzentration mit PS-Schutzschichten zwischen 18 nm und 1277 nm Schichtdicke. Aufgetragen sind a) Extinktion von P3HT bei 510 nm bis zu einer Zeit von 67 Stunden (wobei der Film mit 1277 nm bis 473 Stunden gemessen wurde) und b) die relative Extinktion als vergrößerter Anfangsbereich.

Die Hypothese wurde durch die Testreihe mit Polystyrol-Schutzschichten verifiziert (Abbildung 37). Die Raten sind bei gleichen Schichtdicken wesentlich höher als bei PMMA-Schutzschichten und auch ein 1277 nm dicker PS-Film schützte das darunterliegende P3HT noch nicht vollständig. Die Kinetik wechselt dabei von einem exponentiell ähnlichen Verhalten zu einer linearen Kinetik ab etwa 254 nm PS-Schichtdicke. Der Film mit 1277 nm Schichtdicke wurde mehr als 28000 Stunden lang gemessen (20 Tage) und verändert die lineare Rate nicht. Innerhalb dieser Zeit verlor der darunterliegende P3HT-Film 12 % seiner Extinktion. Untersucht wurden des Weiteren die Polymer-Schutzschichten PVAc, PVDF und PVAI (Strukturformeln siehe A. 1), die in der Literatur stark unterschiedliche Permeabilität zu Sauerstoff besitzen. Die Resultate mit allen Polymer-Schutzschichten sind im Diskussionsteil 5.1 in zusammengefasster Form diskutiert.<sup>281</sup>

## 4.2 Photo-Degradation von halbleitenden Polymeren

In der Degradation von organischer Elektronik spielen die Faktoren Licht, Sauerstoff und Feuchtigkeit eine entscheidende Rolle.<sup>63</sup> Da diese Einflüsse nicht vollständig vermeidbar sind, wird in diesem Kapitel neben der Photolyse in Stickstoffatmosphäre auch das Photo-Oxidationsverhalten von halbleitenden Polymeren in sauerstoffhaltiger Atmosphäre untersucht. Die Degradationspfade von optoelektronischen Materialien in Anwesenheit von Sauerstoff werden in der Literatur mit zwei unterschiedlichen Mechanismen erklärt.<sup>61</sup> Einerseits wird der Radikalmechanismus vorgeschlagen, dessen Rate stark von der Energie der eingestrahlteten Photonen abhängig ist.<sup>153,157</sup> Andererseits wird in der Literatur der Singulett-Sauerstoff basierende Mechanismus vorgeschlagen. Dabei entsteht Singulett-Sauerstoff durch eine Photosensibilisierung des Polymers,<sup>151,154-156</sup> das zunächst angeregt werden muss. Der angeregte Zustand muss ausreichend lange beibehalten werden, bis ein Kontakt mit Sauerstoff im Grundzustand wahrscheinlich wird. Der gebildete Singulett-Sauerstoff greift anschließend das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem des Polymers über eine thermische [4+2]-Cycloaddition an.<sup>151</sup>

## 4.2.1 Experimente unter Bestrahlung AM1.5

Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit von Photo-Degradationsexperimenten wird der Standard AM1.5G genutzt, der in Kapitel 3.4.3 beschrieben wurde. Sämtliche Degradationsexperimente werden mittels Transmissionsmessungen im UV/VIS und FTIR-Spektroskopie verfolgt. Das genutzte CaF<sub>2</sub>-Substrat ist im UV/VIS und im IR-Bereich bis zu einer Wellenzahl von 1000 cm<sup>-1</sup> transparent. Die Photo-Oxidationsexperimente werden durch insgesamt drei Messreihen auf Reproduzierbarkeit und Standardabweichung getestet, wie in A. 14 für P3HT exemplarisch abgebildet.

### 4.2.1.1 Photo-Oxidation von P3HT in synthetischer Luft

Die Untersuchungen von P3HT beinhalten neben der Ozonolyse, die in Kapitel 4.1 und 5.1 behandelt werden, auch die Photo-Oxidation von P3HT bei den Bestrahlungsbedingungen AM1.5. Die während der Reaktion aufgenommenen UV/VIS-Spektren sind in Abbildung 38 a) für trockene und b) für 100 % relativer Luftfeuchte gezeigt. Die Extinktion geht im Verlauf des Degradationsprozesses verloren und verschiebt hypsochrom um 20 nm bei trockener und 10 nm bei 100 % Luftfeuchte. Die Reaktionszeit eines 230 nm dicken Filmes in synthetischer Luft bei ununterbrochener Beleuchtung beträgt bis zum vollständigen Verlust der Extinktion etwa 7 Tage bei trockener und 4,5 Tage bei 100 % Feuchtigkeit.

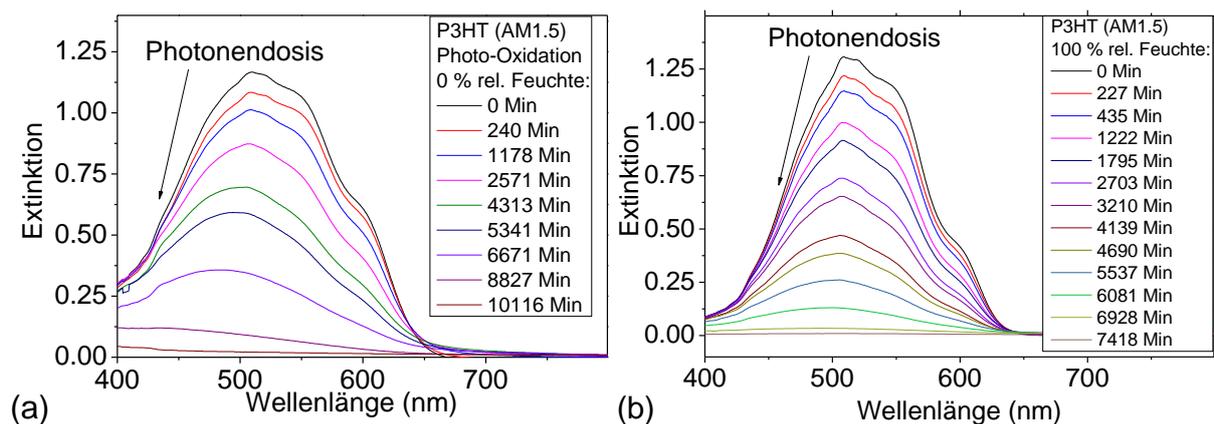


Abbildung 38: Repräsentative UV/VIS-Reaktionsspektren von P3HT, die während des Degradationsprozesses aufgenommen wurden. Die Reaktionsspektren entsprechen den Bedingungen bei a) trockener synthetischer Luft und b) synthetischer Luft mit 100 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Die FTIR-Spektren der Photo-Oxidation bei Bestrahlung mit dem Solar-Simulator aus Abbildung 39 zeigen einen schnellen Intensitätsverlust von Thiophen- und konjugierten CH-Signalen. Die Intensitätsabnahme der wichtigen funktionellen Gruppen beschleunigt sich durch die Anwesenheit von Wasser in der Probenatmosphäre um den Faktor 1,8 (Abbildung 39 a und b).

Die Schwingungen, die der Seitenkette zugeordnet werden, offenbaren hingegen eine langsamere Kinetik, so dass nach vollständigem Verlust des Absorptionsvermögens bei beiden Bedingungen noch  $43 \pm 3$  % der Methyl- und Methylengruppen intakt sind. Im Fall der trockenen synthetischen Luft entsteht eine etwas größere Anzahl an Carbonyl-Einheiten. Experimente bei 100 % relativer Luftfeuchte zeigen dagegen eine leicht erhöhte Menge an Hydroxyl- und oxidierten Schwefel-Gruppen, die von Manceau et al. identifiziert wurden und in A. 6 aufgelistet sind.

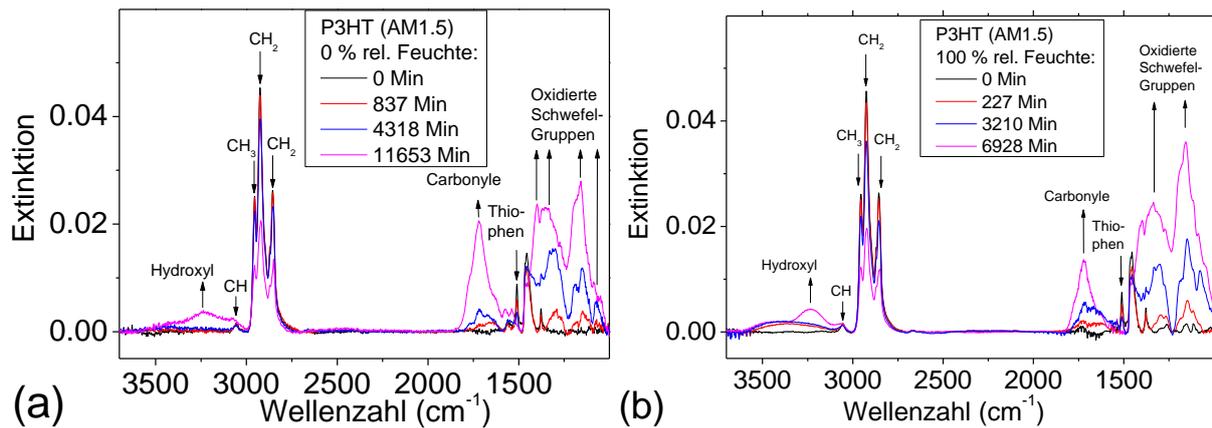


Abbildung 39: Repräsentative FTIR-Reaktionsspektren von P3HT, die während des Degradationsprozesses aufgenommen wurden. Die Reaktionsspektren entsprechen den Bedingungen bei a) trockener synthetischer Luft und b) synthetischer Luft mit 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Pfeile markieren die Zu- oder Abnahme der funktionellen Gruppen.

Zur Untersuchung der schützenden Wirkung von PMMA-Polymerschutzfilmen, die bei Ozon einen großen Effekt auf die Reaktionsrate hatten, wurden 230 nm dicke P3HT-Filme und P3HT, welches mit 100 nm PMMA überschichtet wurde, unter gleichen Bedingungen oxidiert. Im Kapitel 4.1.2 wird beschrieben, dass bereits 100 nm PMMA-Filme die darunterliegende P3HT-Schicht über einen Zeitraum von Monaten vollständig schützen.

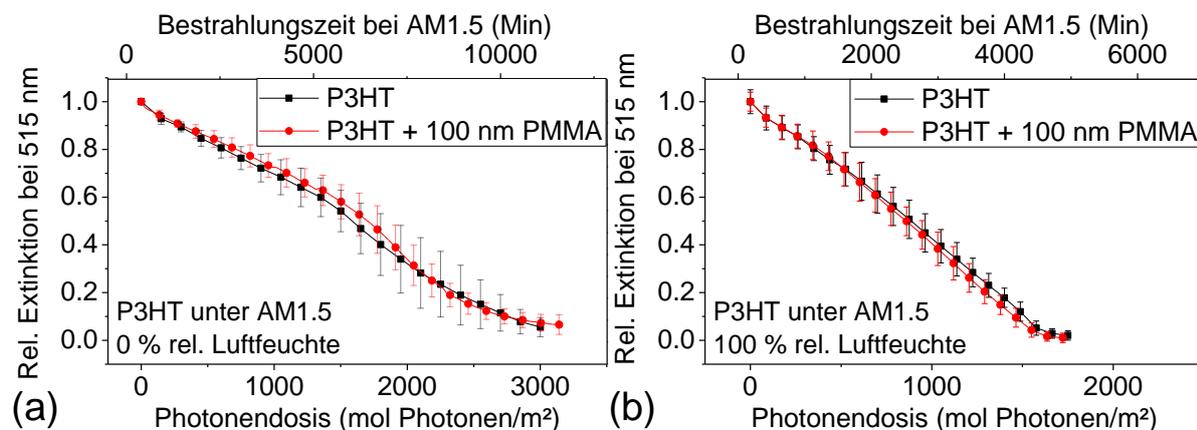


Abbildung 40: Photo-Oxidation von 230 nm P3HT-Filmen (schwarz) im Vergleich zu P3HT, das mit 100 nm PMMA überschichtet wurde. Die gemittelte relative Extinktion aus je drei Messreihen ist aufgetragen gegen die Bestrahlungszeit (oben) und die Photonendosis (unten). Die Polymerfilme wurden bei AM1.5 unter synthetischer Luft mit a) 0 % und b) 100 % relativer Feuchte photo-oxidiert.

Gegensätzlich zur Ozonolyse bei 15 ppm schützt ein 100 nm PMMA-Film das darunterliegende P3HT nicht vor einer Degradation des  $\pi$ -Systems durch Bestrahlung bei AM1.5. Abbildung 40 a) zeigt die gleich schnelle Oxidation bei trockener synthetischer Luft von einem 230 nm P3HT-Film im Vergleich zu einem mit 100 nm PMMA-Film überschichteten. Innerhalb von 7,6 Tagen sind beide Filme gebleicht. Bei einem Vergleich von trockener Luft mit 100 % Luftfeuchte zeigt sich, dass, wie aus Abbildung 40 b) entnehmbar, auch hier PMMA keine schützende Wirkung aufweist. Die aus drei Messreihen gebildeten Mittelwerte der mit PMMA geschützten und ungeschützten P3HT-Filme zeigen die gleiche Kinetik, die nach 3,5 Tagen Bestrahlung beendet ist. Der Vergleich zwischen trockener Luft und mit Wasser gesättigter Luft zeigt in der UV/VIS-Kinetik eine Beschleunigung um den Faktor 1,8.

#### 4.2.1.2 Photo-Oxidation von MDMO-PPV in synthetischer Luft

Die Photo-Oxidation von MDMO-PPV verläuft bei trockener synthetischer Luft im Vergleich zu P3HT um fast zwei Größenordnungen schneller. Die UV/VIS-Absorption ist bereits nach 180 Minuten komplett verloren gegangen, wie in Abbildung 41 für synthetische Luft mit a) 0 % und b) 100 % rel. Luftfeuchte dargestellt. Eine hohe Luftfeuchtigkeit wirkt sich bei MDMO-PPV konträr zu P3HT nicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Die UV/VIS Spektren mit und ohne Feuchte zeigen keinen signifikanten Unterschied. Das Absorptionsmaximum verschiebt stark hypsochrom von 500 nm zum UV-Bereich. Das Nebenmaximum bei 256 nm besitzt nach einer Zeit von 180, 1118 und 4283 Minuten noch jeweils 85, 20 und 7 % der Ausgangsextinktion.

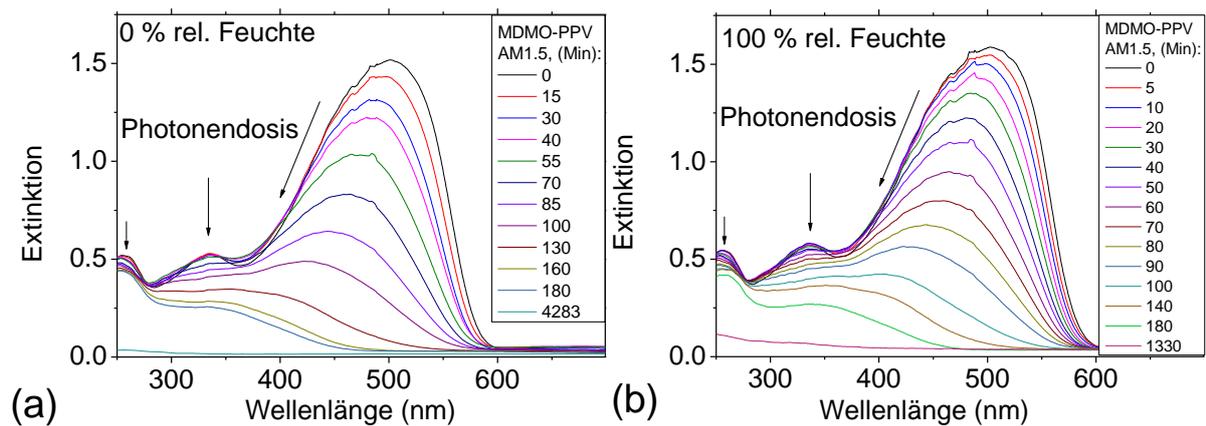


Abbildung 41: UV/VIS-Reaktionsspektren von MDMO-PPV, die während des Degradations-prozesses aufgenommen wurden. Die Reaktionsspektren entsprechen den Bedingungen bei a) trockener synthetischer Luft und b) synthetischer Luft mit 100 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Die aus Abbildung 42 exemplarisch ausgewählten FTIR-Spektren zeigen einen rapiden Verlust aller funktioneller Gruppen des MDMO-PPV-Films, wobei die Ethersignale ( $1352\text{ cm}^{-1}$ ) gefolgt von den Vinyl-CH-Schwingungen ( $3059\text{ cm}^{-1}$ ) die größte Abnahme zeigen. Der Intensitätsverlust ist geringer für Signale, die in der Literatur (siehe A. 5) dem aromatischen Ring ( $1504\text{ cm}^{-1}$ ) und den Seitenketten ( $2926\text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet werden. Unterschiede zwischen synthetischer Luft mit 0 und mit 100 % relativer Feuchte finden sich vor allem bei der Intensität der Carbonyl-Region, wie aus Abbildung 42 a) und b) ersichtlich. Ähnlich wie P3HT (Abbildung 39) besitzt auch der oxidierte MDMO-PPV eine größere Menge an Carbonylen, wenn die Luft frei von Wasser ist.

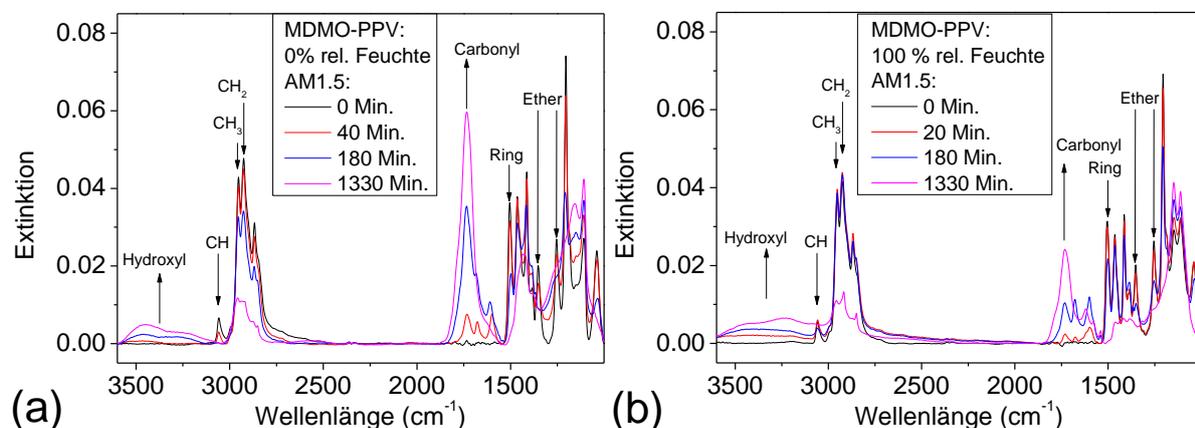


Abbildung 42: FTIR-Reaktionsspektren von MDMO-PPV, die während des Degradations-prozesses aufgenommen wurden. Die Pfeile markieren die Zu- oder Abnahme der funktionellen Gruppen.

### 4.2.1.3 Photo-Oxidation von PDTSTzTz in synthetischer Luft

Die Bandlücke von PDTSTzTz wurde über eine Tauc-Auftragung (A. 20 b) bestimmt und entspricht 665 nm oder 1,86 eV. Der Reaktionsverlauf von 120 nm dicken PDTSTzTz-Filmen auf Glassubstraten wurde unter dem Bestrahlungsstandard AM1.5 bei den Bedingungen synthetische Luft mit 0 % und 100 % relative Luftfeuchtigkeit getestet. Zur Detektion von Veränderungen am  $\pi$ -konjugierten System wurde die Reaktion mit UV/VIS-Spektroskopie, wie in Abbildung 43 dargestellt, verfolgt. Erkennbar für beide Bedingungen ist die stetige Abnahme des Absorptionsmaximums bei 584 nm sowie des Nebenmaximums bei 632 nm, welche gegenüber der Hauptbande beschleunigt an Intensität verliert.

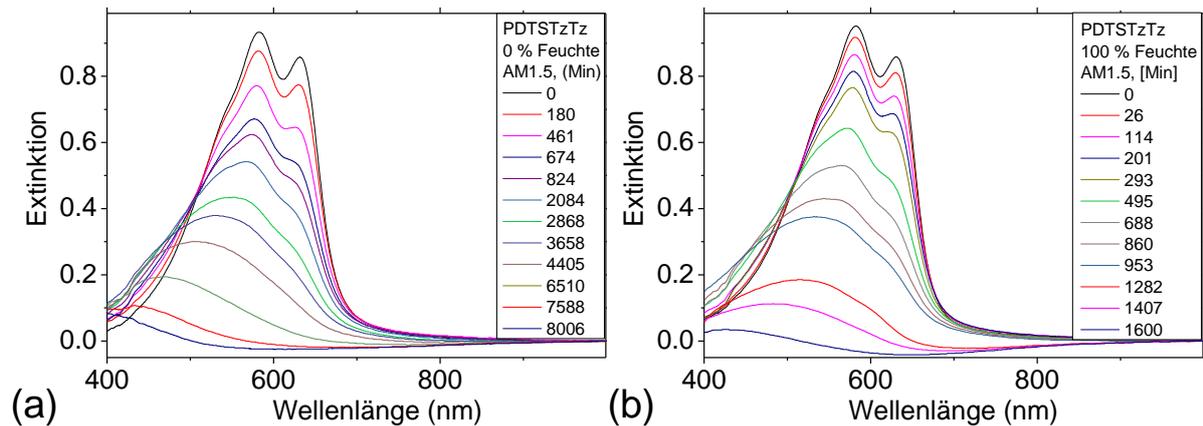


Abbildung 43: Exemplarische UV/VIS Spektren der UV/VIS-Reaktionsspektren von PDTSTzTz-Filmen mit 160 nm Schichtdicke, die während der Photo-Oxidation bei AM1.5 aufgenommen wurden. Die Reaktionsspektren entsprechen den Bedingungen bei a) trockener synthetischer Luft und b) synthetischer Luft mit 100 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Um quantitative Aussagen zu extrahieren, wurde die Extinktion an der Stelle 584 nm gegen die Zeit, bzw. gegen die errechnete eingestrahlte Photonendosis aufgetragen. Die experimentellen Wiederholungen der Photo-Oxidation des PDTSTzTz-Films in trockener synthetischer Luft (Abbildung 44 a) zeigten lediglich kleine Abweichungen. Die Extinktion der Filme mit Schichtdicken zwischen 140 nm und 134 nm geht bei Abwesenheit von Wasser in der Atmosphäre innerhalb einer Photonendosis von 2000 Mol Photonen pro Quadratmeter verloren.

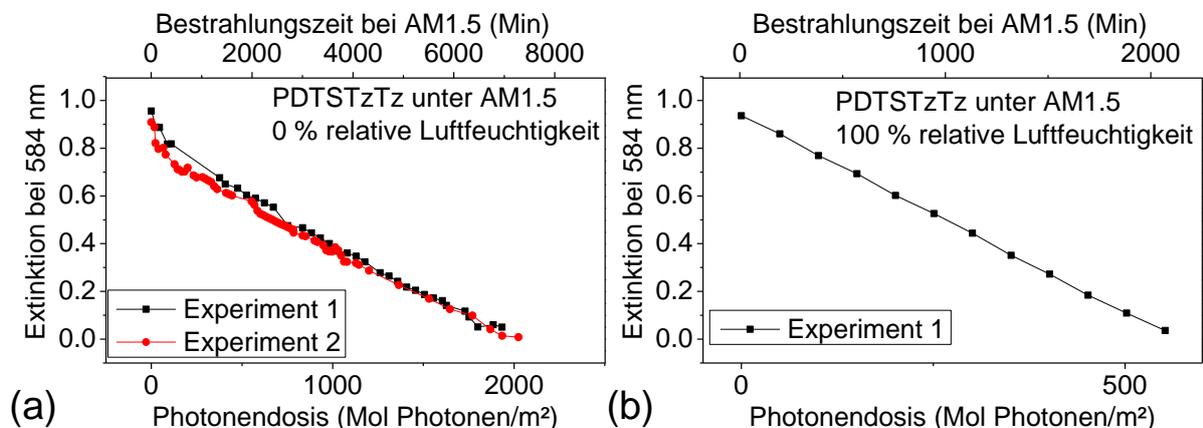


Abbildung 44: Degradationkinetik von PDTSTzTz mit Schichtdicke von etwa 135 nm. Die Reaktionsbedingungen waren Bestrahlung durch AM1.5 in synthetischer Luft mit a) 0 % und b) mit 100 % relativer Luftfeuchte.

Ist die Atmosphäre mit Luftfeuchtigkeit gesättigt, reduziert sich die zum Bleichen notwendige Photonendosis auf  $560 \text{ Mol m}^{-2}$ . Während MDMO-PPV keine und P3HT eine moderate Beschleunigung der Reaktionsrate (Faktor  $1,8 \pm 0,2$ ) durch 100 % Luftfeuchte erfahren, wird PDTSTzTz, wie aus Abbildung 44 b) ersichtlich, stark beeinflusst und zeigt eine Beschleunigung um den Faktor  $3,7 \pm 0,3$ .

Die Blauverschiebung des Extinktionsmaximums ist zunächst schwach ausgeprägt. Nach einem Extinktionsverlust von 50 % befindet sich das Maximum an der Position 568 nm, wie in der Abbildung 45 a) dargestellt. Mit voranschreitender Degradation ändert sich die Position bis zum UV-Bereich auf unter 400 nm. Zwischen den Experimenten bei 0 und 100 % relativer Luftfeuchte konnte kein signifikanter Unterschied in der Art der Verschiebung der Maxima gefunden werden, wie aus Abbildung 45 b) ersichtlich.

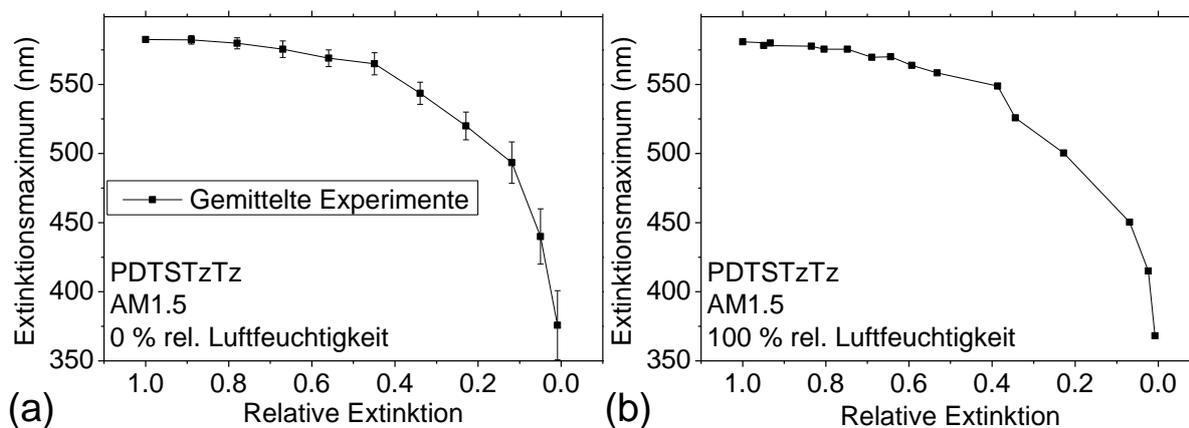


Abbildung 45: Verschiebung des Extinktionsmaximums von PDTSTzTz im Verlauf der Photo-Oxidation durch die Bestrahlungsstärke AM1.5. Die Position der maximalen Extinktion unter den Bedingungen a) 0 % und b) 100 % relativer Luftfeuchte ist gegen die relative Extinktion aufgetragen.

Neben UV/VIS-Spektroskopie wurden die Proben zusätzlich im IR-Spektrometer vermessen. Für das Polymer PDTSTzTz existierte, nach bestem Wissen, bisher noch keine Zuordnung der Schwingungsbanden in der Literatur. Um die einzelnen IR-Banden den funktionellen Gruppen zuzuordnen, wurden dichtefunktionaltheoretische Rechnungen, mit dem Hybrid-Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-31G(d), genutzt. Da es unmöglich ist, ein Polymer zu berechnen, wurden die Oligomere mit Methyl-Gruppen an den Enden und alle Seitenketten, mit Ausnahme die des Monomers, mit Ethyl-Gruppen versehen. Die Rechnung des Tetramers zeigt, wie in Abbildung 46 a) dargestellt, eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren. Es wurden alle PDTSTzTz-Oligomere vom Monomer bis zum Tetramer gerechnet, wie in Abbildung 46 b) gezeigt.

Die vollständige Zuordnung von PDTSTzTz anhand der DFT-Rechnungen ist tabellarisch in A. 25 aufgelistet. Ein Vergleich der IR-Zuordnung der strukturverwandten chemischen Einheiten mit Literaturdaten wird in Kapitel 5.2.1.3 diskutiert. Wichtige Schwingungen, die im Einzelnen weiter ausgewertet wurden, sind die aromatische Streckschwingung der Ringsysteme bei  $3053 \text{ cm}^{-1}$ , die Methylen-Signale bei  $2923 \text{ cm}^{-1}$ , die Thiophen-Bande bei  $1491 \text{ cm}^{-1}$ , die Si-verbrückten Bithiophen-Signale (Dithienosilol) bei  $1358 \text{ cm}^{-1}$  und die Signale der Thiazolothiazol-Gruppe bei  $1303 \text{ cm}^{-1}$ . Die DFT-Kalkulationen aus Abbildung 46 b) geben die Intensität des errechneten IR-Spektrums wieder. Da ein Tetramer mit vier Einheiten eine größere Intensität als ein Monomer besitzt, wurden die Intensitäten auf die höchste Bande normiert, um eine gute Vergleichbarkeit zu erhalten.

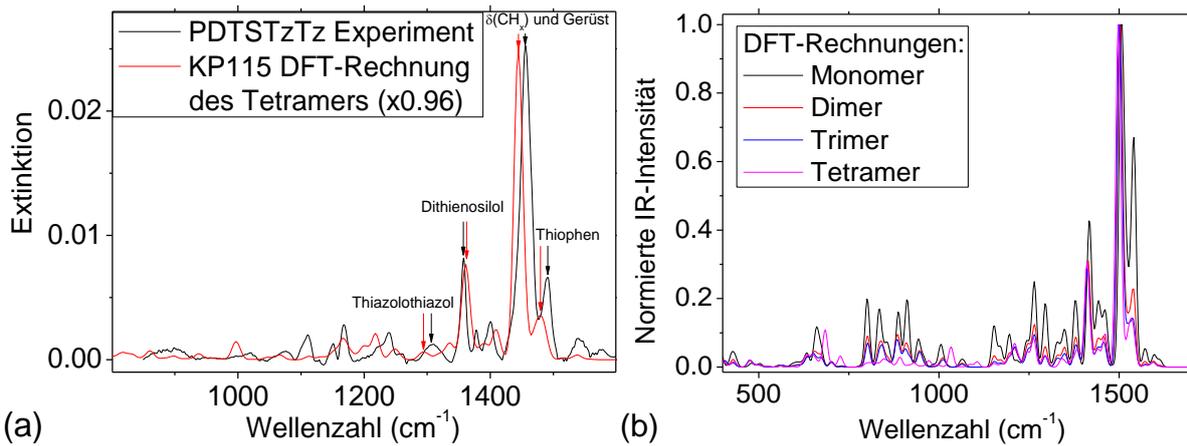


Abbildung 46: DFT-Quantenmechanische Rechnungen von PDTSTzTz mit dem Hybridfunktional B3LYP und dem Basissatz 6-31G(d). Die Rechnung des Tetramers wird mit a) einem IR-Spektrum eines PDTSTzTz-Films und b) den DFT-Rechnungen von Monomer, Dimer und Trimer verglichen. Der Skalierungsfaktor für die Wellenzahl ist 0.96.

Nach der Zuordnung wichtiger funktioneller Gruppen können die FTIR-Reaktionsspektren interpretiert werden. Die aromatischen CH-Schwingungen, die Thiazolothiazol- und die Silizium überbrückten Thiophen-Einheiten nehmen stark ab. Die Signale zwischen 2800 und 3000  $\text{cm}^{-1}$ , die von den Seitenketten stammen, verlieren nur langsam an Intensität. Auch die Bande bei 1450  $\text{cm}^{-1}$  folgt diesem Trend, wenn auch leicht beschleunigt, da auch schwächere Signale von dem Polymerrückgrat in diesem Bereich vorkommen, die entsprechend schneller die Intensität verlieren. Neben einer Abnahme der funktionellen Gruppen von PDTSTzTz ist in Abbildung 47 ein Anstieg der Signale zwischen 1650 und 1800  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Ein Anstieg in der Carbonyl-Region zeigt eine breite Verteilung unterschiedlicher Carbonyl-Spezies ähnlich wie P3HT. Das Maximum der Carbonyl-Signale ist bei 1723  $\text{cm}^{-1}$  lokalisiert, wie aus Abbildung 47 ersichtlich.

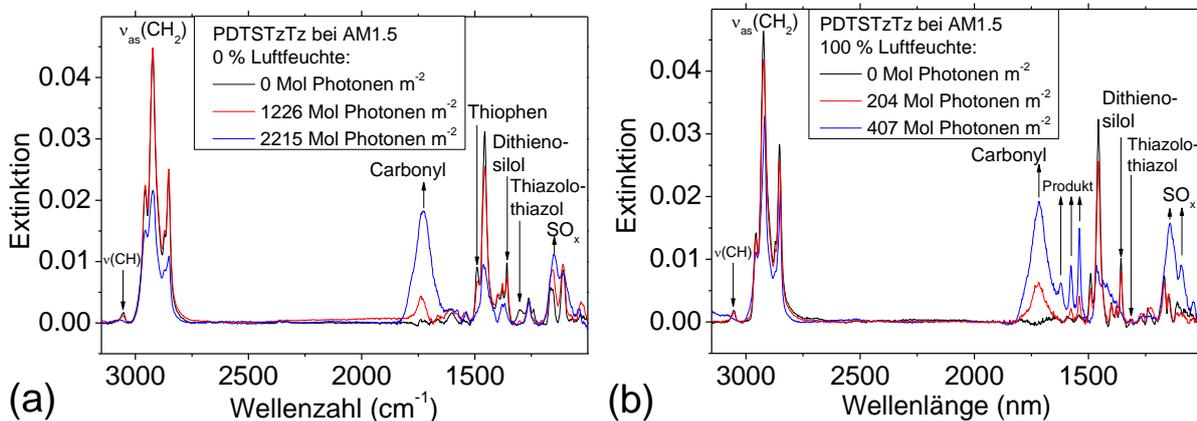


Abbildung 47: Reaktionsspektren von PDTSTzTz bei AM1.5 unter synthetischer Luft mit a) 0 % und b) mit 100 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Vor und nach den Photo-Oxidationsexperimenten wurden AFM- und REM-Aufnahmen der oxidierten Filme durchgeführt. Proben unter trockener synthetischer Luft zeigten keine signifikanten Unterschiede in der Morphologie oder in der Schichtdicke. Für synthetische Luft mit 100 % relativer Luftfeuchte ändert sich die Topographie von 1,5 nm auf 10 nm Rauheit. Die Filme zeigen nach der Oxidation im REM kleine Partikel (Abbildung 48 a), die bereits nach kurzer Messdauer nicht mehr sichtbar sind. Die Abbildung 48 b) zeigt eine Aufnahme, die auf der rechten Seite zwei Minuten mit den Elektronenstrahl vom REM in Kontakt gekommen ist und an dieser Stelle keine Partikel vorweist.

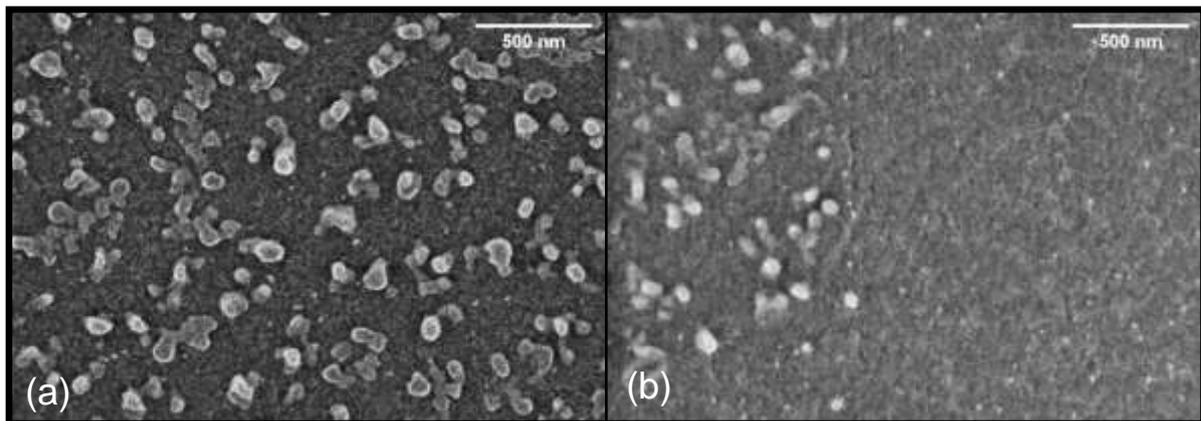


Abbildung 48: REM-Aufnahmen von einem 135 nm dicken PDTSTzTz-Film, der unter AM1.5 und in synthetischer Luft mit 100 % relativer Feuchte oxidiert wurde. Die Messungen wurden a) mit minimaler Messdauer durch den Elektronenstrahl und b) nach vorheriger 2-minütiger Vermessung der Fläche auf der rechten Hälfte aufgenommen.

#### 4.2.1.4 Photolyse von PDTSTzTz in Stickstoffatmosphäre

Da eine Photo-Oxidation in sauerstoffhaltiger Atmosphäre photolytische Prozesse nicht ausschließt, soll in diesem Kapitel der Einfluss der Photolyse untersucht werden. Hierzu wurden PDTSTzTz-Filme unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser in einer reinen Stickstoffatmosphäre mit AM1.5 bestrahlt. Der Film wurde in regelmäßigen Intervallen mit UV/VIS und IR spektroskopischen Methoden untersucht, um den Degradationsverlauf zu verfolgen.

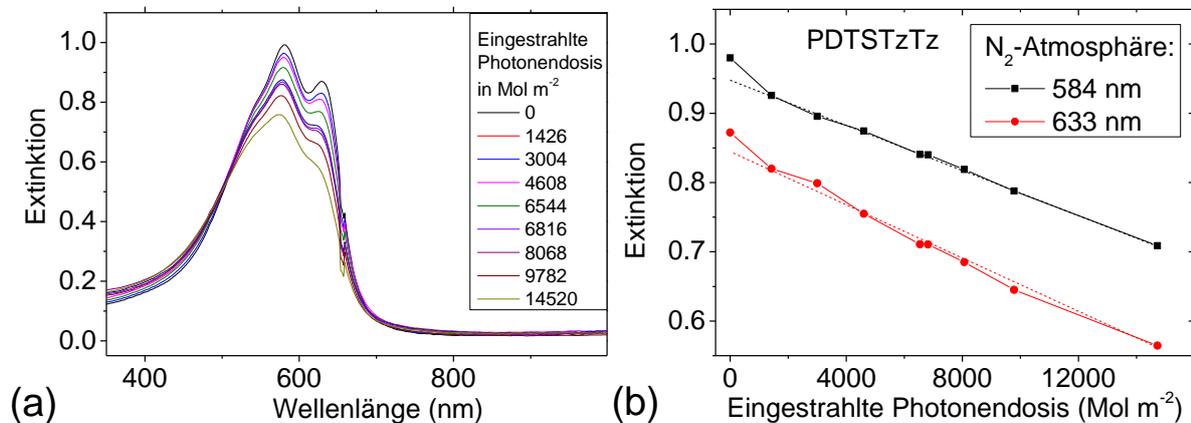


Abbildung 49: Die a) UV/VIS Reaktionsspektren und b) Kinetik der Photolyse durch die Bestrahlung eines 120 nm dicken PDTSTzTz-Films mit AM1.5.

Die UV/VIS-Reaktionsspektren sind in Abbildung 49 a) dargestellt und verlieren an Intensität abhängig von der eingestrahlten Photonendosis. Die Aggregationsbande bei 633 nm, die in Abbildung 49 b) in Rot hervorgehoben ist, zeigt eine schnellere Abnahme der Extinktion als die Hauptbande bei 584 nm (schwarz). Die Kinetik beider Banden zeigt einen beschleunigten Anfangsbereich, der etwa 5 % des Gesamtverlustes in der Extinktion bei 584 nm ausmacht und im folgenden Phase 1 bezeichnet wird. Der Großteil der Kinetik der Photolyse von PDTSTzTz verläuft linear und wird wie bei der Photo-Oxidation von P3HT, PCPDTBT und PDTSTzTz mit Phase 2 gekennzeichnet. Nach 8360 eingestrahelter Mol Photonen pro Quadratmeter verliert der Film 30 % der Extinktion.

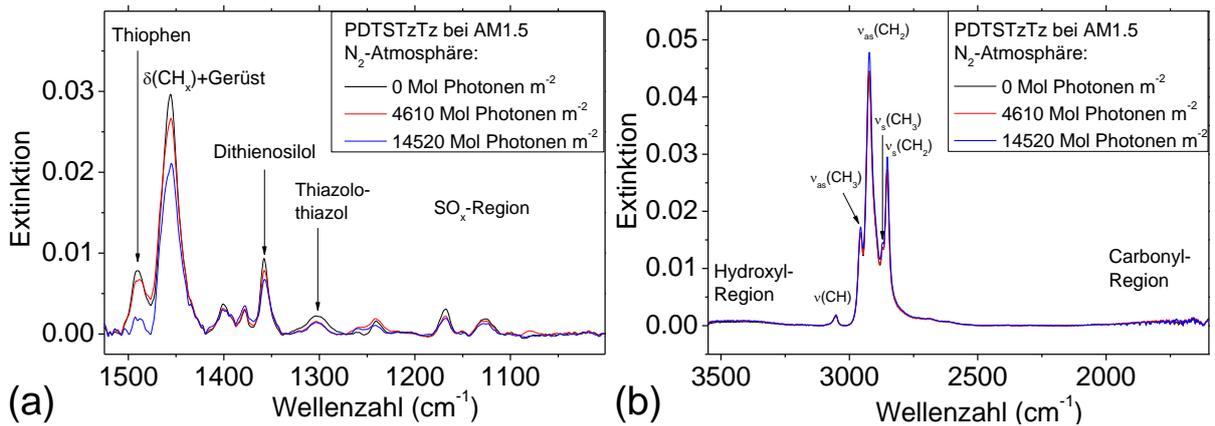


Abbildung 50: Reaktionsspektren von PDTSTzTz bei AM1.5 unter inerter Stickstoffatmosphäre im Bereich zwischen a) 1000 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  und b) 1600 und 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Verfolgung der Photolyse von PDTSTzTz zeigt eine Abnahme der Thiophen-Gruppen, wie die Abbildung 50 a) zeigt. Auch die Dithienosilol- und die Thiazolothiazol-Einheiten verlieren langsam, aber stetig an Intensität. Die IR-Spektren weisen in den typischen Hydroxyl- (3100 – 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) und Carbonyl-Regionen (1600 – 1900  $\text{cm}^{-1}$ ) keine Spuren von typischen oxidativen Sauerstoffreaktionsprodukten auf. Auch durch Sauerstoff oxidierte Schwefelgruppen, die in dem Bereich 1200 – 1145  $\text{cm}^{-1}$  für Sulfonylverbindungen oder 1070 – 1030  $\text{cm}^{-1}$  für Sulfoxide zu erwarten wären, sind nicht im Spektrum auffindbar. Zwar kann durch den Messprozess die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser nicht hundertprozentig ausgeschlossen werden, jedoch sind unter Stickstoffatmosphäre keine sauerstoffhaltenden Gruppen in den Reaktionsprodukten. Bis 7360  $\text{Mol m}^{-2}$  ist keine Abnahme der Methylengruppen erkennbar, wie aus Abbildung 50 b) ersichtlich.

## 4.2.2 Wellenlängenabhängige Bestrahlung

### 4.2.2.1 Monochromatische Photo-Oxidation von PDTSTzTz in trockener syn. Luft

In diesem Kapitel werden monochromatische Degradationsexperimente bei unterschiedlichen Wellenlängen zwischen 370 und 700 nm in sauerstoffhaltiger Atmosphäre vorgestellt, um möglicherweise eine Unterscheidung zwischen Radikal- und Singulett-Sauerstoff-Mechanismus zu erhalten.

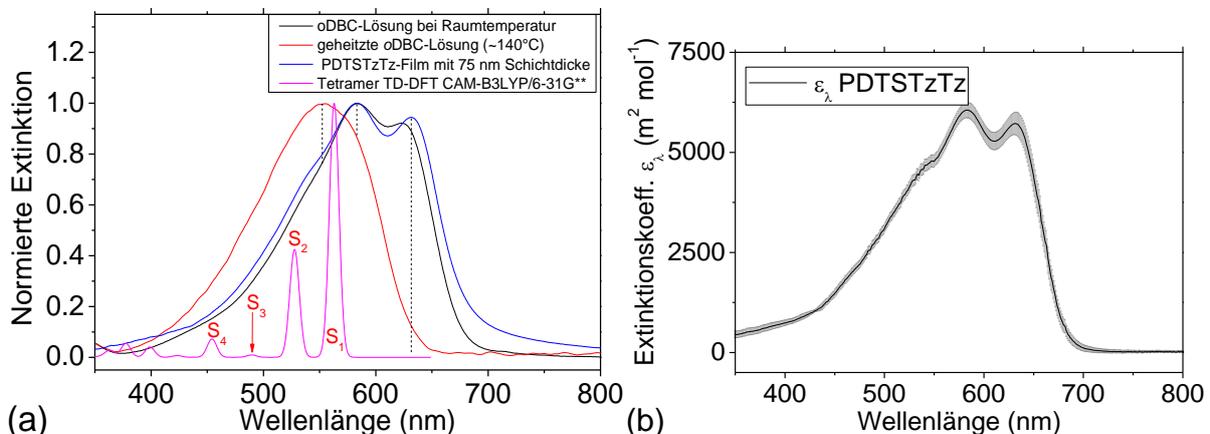


Abbildung 51: Normierte Extinktionsspektren von PDTSTzTz von schwarz) einer Lösung bei RT in oDCB, Rot) einer Lösung bei 140 °C in oDCB, Blau) einem 75 nm dicken Film und Magenta) einer DFT-Rechnung des Tetramers. Der aus 17 Proben ermittelte b) Extinktionskoeffizient in Schwarz mit Standardabweichung in grau.

Für einen Überblick der ablaufenden elektronischen Übergänge werden Untersuchungen in Lösung und in kondensierter Phase durchgeführt und mit quantenmechanischen Rechnungen verglichen. Abbildung 51 a) zeigt einen nur kleinen Unterschied zwischen einem PDTSTzTz-Film (blau) und einer *o*DCB-Lösung bei Raumtemperatur (schwarz). Beide Spektren zeigen ein Extinktionsmaximum bei 584 nm, ein Nebenmaximum bei 632 nm und eine Schulter bei 554 nm. Erst bei stark erhitzter *o*DCB-Lösung ist eine Änderung im Absorptionsverhalten mit einem einzelnen Maximum bei 554 nm sichtbar.

Für eine quantitative Auswertung wird der Extinktionskoeffizient von PDTSTzTz benötigt, welcher über kombinierte UV/VIS und AFM-Schichtdickenmessungen analog zu P3HT und MDMO-PPV bestimmt wurde. In A. 3 ist beispielhaft eine AFM-Schichtdickenmessung dargestellt. Insgesamt wurden 17 Proben an je 10 verschiedenen Stellen vermessen, um einen möglichst exakten Extinktionskoeffizienten von PDTSTzTz mit einer geringen Standardabweichung wie in Abbildung 51 b) zu erhalten. Diese Bestimmung ist am Maximum eines Films näherungsweise zuverlässig, jedoch überwiegen an den Absorptionskanten der Reflexionsanteil und der Imaginärteil der Permittivität wird unzuverlässig dargestellt. Um den Reflexionsanteil zu berücksichtigen, der an den Absorptionskanten nicht vernachlässigt werden kann, wurden PL-Anregungsexperimente am Film durchgeführt. Die Photolumineszenz wurde bei 820 nm aufgenommen und die Anregungswellenlänge in einem Bereich zwischen 250 bis 800 nm variiert. Das erhaltene Anregungsspektrum, das ein Maß für die Absorption darstellt, zeigte wie erwartet kleinere relative Werte für die Absorptionskante bei 700 nm und größere relative Werte bei kleinen Wellenlängen.

Da das PL-Spektrum keine absolut bestimmbare Extinktion wiedergibt, wurde das PL-Spektrum auf das Maximum der UV/VIS Transmissionsmessung des gleichen Films normiert. Anschließend wurden die beiden Spektren verrechnet, wobei von Null bis zum halben Maximum des Extinktionskoeffizienten das normierte PL-Spektrum und im Bereich des Maximums das UV/VIS-Transmissionsspektrum von PDTSTzTz benutzt wird. Wie in Abbildung 51 b) erkennbar, besitzt das Polymer bei 584 nm ein Absorptionsmaximum mit einem Extinktionskoeffizienten von  $6058 \pm 210 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  sowie bei 632 nm ein Nebenmaxima mit einem Extinktionskoeffizienten von  $5721 \pm 444 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Das Nebenmaximum hat abhängig von der exakten Temperaturbehandlung  $95 \% \pm 2 \%$  der Intensität der Hauptbande.

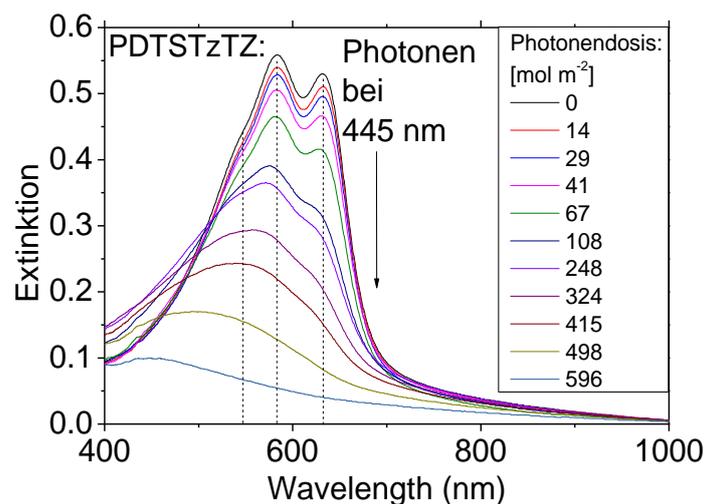


Abbildung 52: UV/VIS Reaktionsspektren von PDTSTzTz unter trockener synthetischer Luft bei der exemplarischen Degradationswellenlänge von 445 nm.

Die Photo-Oxidation von PDTSTzTz wurde, wie aus Abbildung 52 ersichtlich, spektroskopisch verfolgt. Die UV/VIS Spektren zeigen eine Abnahme des Extinktionsverhaltens mit der eingestrahlten Photonendosis. Die beiden scharfen Maxima bei 584 nm und 632 nm verlieren an Intensität, wobei die Abnahme bei 632 nm für alle Wellenlängen leicht beschleunigt abläuft, wie aus A. 18 ersichtlich. Das

Maximum der Extinktion verschiebt sich langsam innerhalb von 50 % des Extinktionsverlustes hypsochrom von 584 nm zu 554 nm. Bei weiterer Photonenexposition verstärkt sich die Blauverschiebung und das Maximum verändert sich um 200 nm drastisch zu etwa 350 nm bei 100 % Extinktionsverlust, wie in A. 19 dargestellt. Dieses Verhalten ist, wie aus A. 18 ersichtlich, für alle gemessenen Wellenlängen gleich.

Die Schichtdicke der Filme kann nach der erfolgreichen Bestimmung des Extinktionskoeffizienten über Lambert-Beer bestimmt werden und liegt für alle Proben in dem Bereich von  $75 \pm 3$  nm. Eine Voraussetzung für die zuverlässige Bestimmung ist die Homogenität des Films im Messbereich, die durch die geringe Rauheit von etwa 1 nm gegeben ist (Abbildung 53 a). Wie exemplarisch für die Bestrahlungswellenlänge bei 445 nm dargestellt, sind nur leichte topographische Unterschiede der PDTSTzTz-Filme bei einer Rauheit von 3 nm nach Photo-Oxidation erkennbar (Abbildung 53 b).

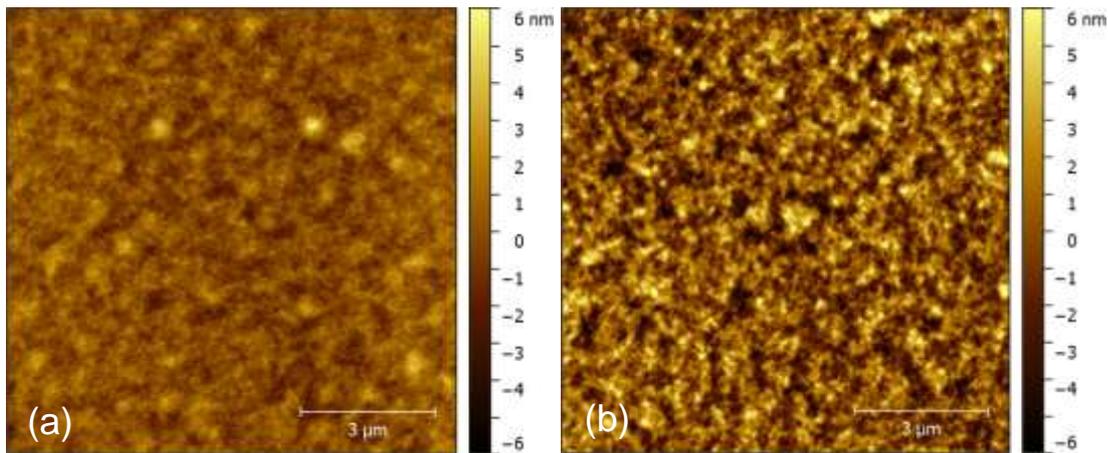


Abbildung 53: AFM-Topographie von a) einem unveränderten und frisch hergestellten PDTSTzTz-Film und b) einem PDTSTzTz-Film nach vollständigem Verlust der Extinktion durch monochromatische Bestrahlung bei 445 nm Wellenlänge.

Bei einer Untersuchung der gleichen Probe mit REM bestätigen sich die Ergebnisse im AFM. Der oxidierte PDTSTzTz-Film in Abbildung 54 b) zeigt keine Änderung der Topographie, allerdings ist die Aufnahme der Probe im REM nach Photo-Oxidation durch Aufladungseffekte deutlich erschwert. Die Abbildung 54 zeigt die Filmoberfläche nach einer monochromatischen Bestrahlung bei 445 nm, jedoch sind die Aufnahmen repräsentativ und das Verhalten für alle 7 monochromatischen Wellenlängen nicht signifikant unterscheidbar. REM-Aufnahmen vor und nach Degradation zeigen zudem stark unterschiedliches mechanisches Verhalten.

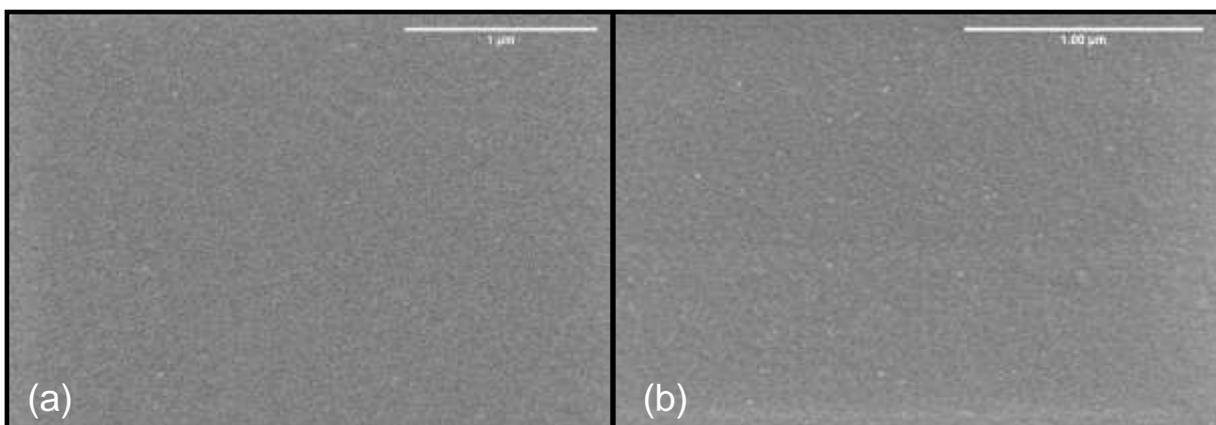


Abbildung 54: REM-Aufnahmen von PDTSTzTz a) vor und b) nach Verlust der Extinktion bei 584 nm durch monochromatische Bestrahlung bei 445 nm Photonenwellenlänge.

Die Kinetik der Reaktion wurde über die gesamte Dauer der monochromatischen Photo-Oxidationsexperimente bei der Wellenlänge 584 nm abgelesen. Die relative Kinetik, bezogen auf die eingestrahle Photonendosis der einzelnen Beleuchtungsquellen, ist in Abbildung 55 aufgelistet. Alle wellenlängenabhängigen Photo-Oxidationsexperimente wurden drei Mal wiederholt, um eine möglichst gute Statistik zu erhalten und die Wiederholbarkeit zu gewährleisten. Die relative Extinktion der einzelnen Experimente ist hierbei um 5 % gegeneinander verschoben. Die Experimente wurden anschließend mit einer Punktdichte gemittelt, die den ersten 10 Anfangsmesspunkten entspricht. Somit kann eine künstliche Erzeugung von Punkten ausgeschlossen werden, da mindestens ein Punkt von wenigstens einem Experiment zwischen jedem gemittelten Punkt liegt.

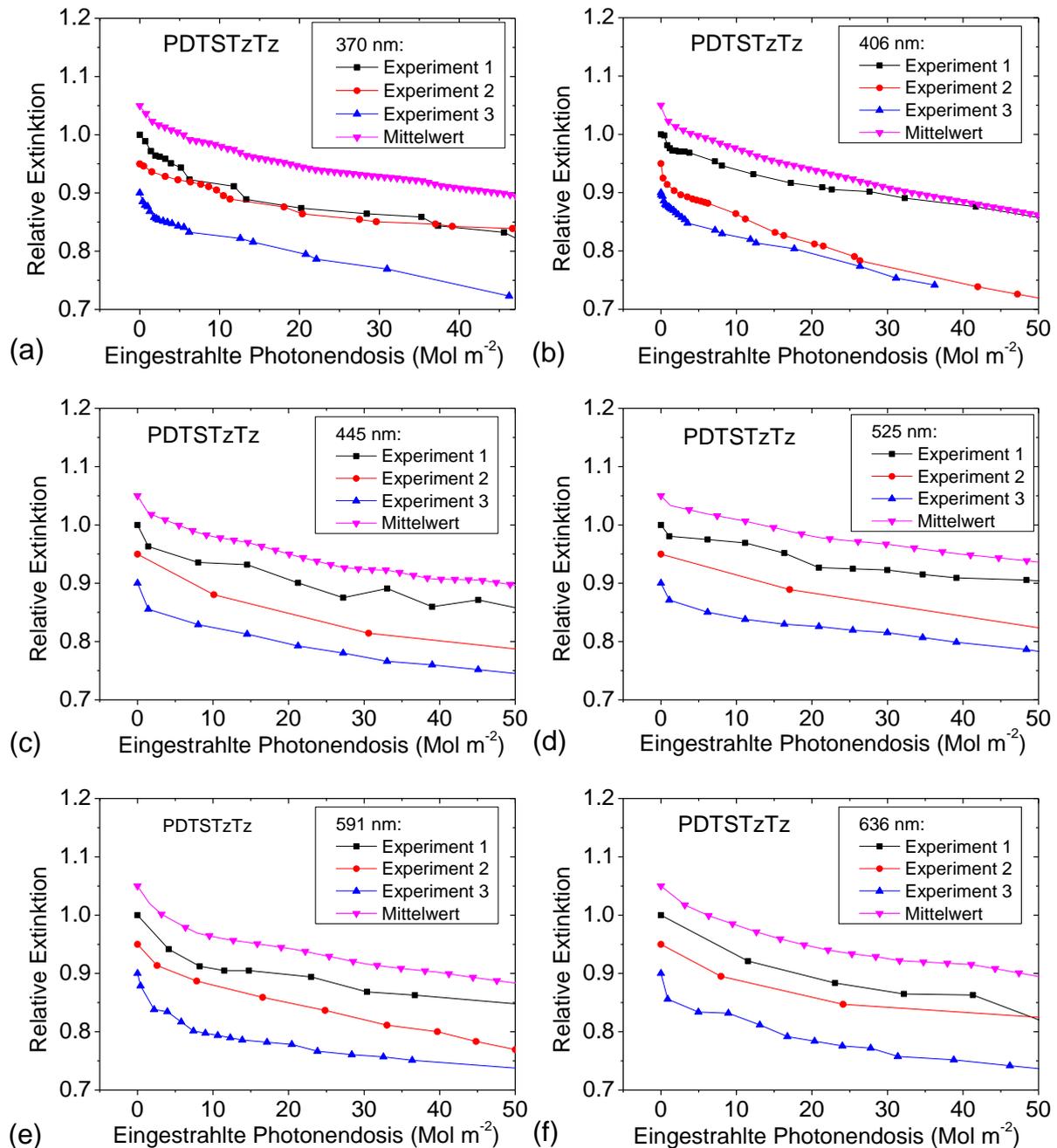


Abbildung 55: Vergrößerung des Anfangsbereiches der Reaktionskinetik für a) 370 nm, b) 406 nm, c) 445 nm, d) 525, e) 591 nm und f) 636 nm eingestrahle Wellenlänge. Die einzelnen Experimente sind für eine bessere Darstellung um jeweils 5 % gegeneinander verschoben.

Die Abbildung 55 zeigt hierbei den Anfangsbereich vergrößert, da dieser Bereich für die nachfolgenden Auswertungen entscheidend ist. Der Anfangsbereich zeigt bei allen Wellenlängen eine höhere Rate, die innerhalb der ersten 10 Mol eingestrahler Photonen pro Quadratmeter abflacht. Der Anfangsbereich, der im Folgenden als Phase 1 bezeichnet wird, hat einen wellenlängenabhängigen Anteil an der Reaktion zwischen 8 und 26 %.

Die Flächendichte  $c$  wird aus dem Extinktionskoeffizienten von Abbildung 51 b) mit der Formel:  $c(d) = E(d)\epsilon^{-1}$  berechnet. Hierbei ist  $E$  die Extinktion und  $d$  die Schichtdicke. Die Flächendichte der PDTSTzTz-Monomereinheiten einer 75 nm dicken Schicht beträgt  $80 \mu\text{Mol m}^{-2}$  und nimmt bei einer Bestrahlung im sichtbaren Bereich rapide ab. Unabhängig von der Wellenlänge reduziert sich die Flächendichte um etwa  $10 \mu\text{Mol m}^{-2}$  nach einer eingestrahlt Photonendosis von  $25 \text{ Mol m}^{-2}$ . Wie in Abbildung 56 a) erkennbar zeigt Phase 1 keine eindeutige Wellenlängenabhängigkeit, wohingegen der spätere Teil der Reaktion, der nachfolgend als Phase 2 bezeichnet wird, einen eindeutigen energieabhängigen Trend besitzt. Die Kinetik der Phase 2 einer Photo-Oxidation von PDTSTzTz ist stark von der eingestrahlt Wellenlänge des Lichts abhängig, wie die Abbildung 56 beweist. Für eine gute Vergleichbarkeit der einzelnen monochromatischen Bestrahlungswellenlängen untereinander wurde der Anfangsbereich mit Phase 1 und ein kurzer Abschnitt von Phase 2 in Abbildung 56 b) vergrößert dargestellt. Dabei wurden die jeweiligen Messreihen unterschiedlicher Bestrahlungsquellen um 5 % relative Extinktion gegeneinander verschoben.

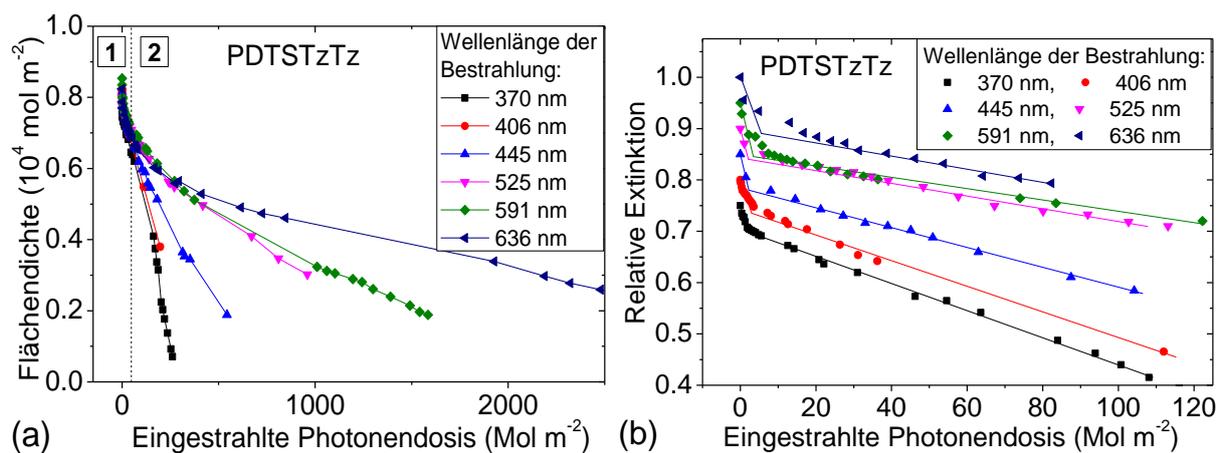


Abbildung 56: Degradationkinetiken einer Photo-Oxidation von PDTSTzTz bei monochromatischer Beleuchtung. Die Lichtquellen mit Wellenlängen im Bereich zwischen 370 bis 636 nm sind wie folgend aufgetragen: a) Flächendichte gegen die eingestrahlt Photonendosis und b) relative Extinktion gegen den Anfangsbereich der eingestrahlt Photonendosis.

Für eine genauere Untersuchung der unterschiedlichen Phasen in der Reaktion wurden zusätzliche Experimente mit einer gleichzeitigen Fluoreszenzmessung durchgeführt. Die Messergebnisse für eine repräsentative Bestrahlungswellenlänge (445 nm) sind in Abbildung 57 dargestellt. Teil a) zeigt den drastischen Verlust der Fluoreszenz, selbst bei geringer Photonendosis. Da die Fluoreszenzspektren nach längeren Bestrahlungen in der linearen Darstellung nicht mehr erkennbar sind wurden die Spektren zusätzlich logarithmisch skaliert. Aus Abbildung 57 b) wird ersichtlich, dass die Intensität zwar stark abnimmt, die Spektrform sich jedoch erst ändert, wenn die Reaktion weit fortgeschritten ist. Die Photolumineszenz verschiebt dann hypsochrom, wenn auch das Absorptionsspektrum eine deutliche Blauverschiebung aufweist.

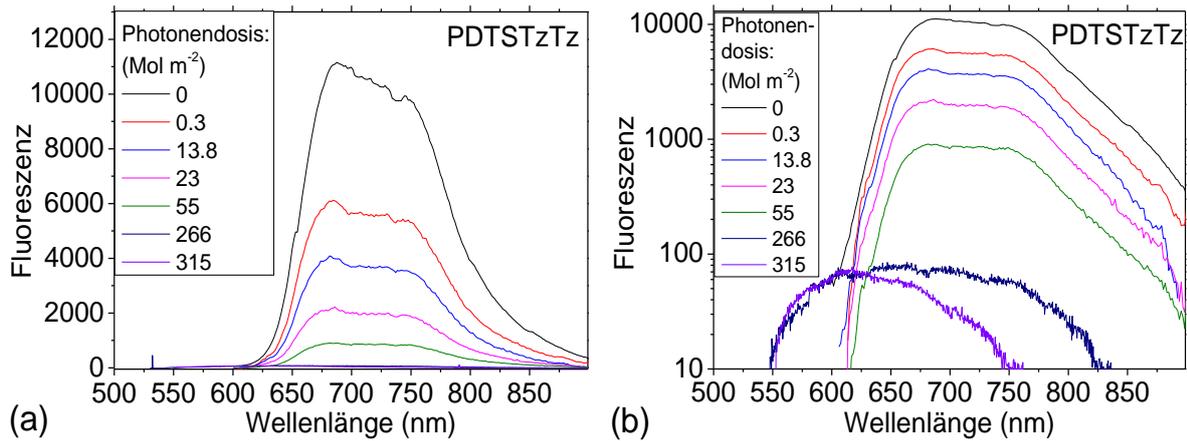


Abbildung 57: Fluoreszenzspektren einer Photo-Oxidation der exemplarisch dargestellten Messreihe bei einer Bestrahlungswellenlänge von 445 nm mit a) linearer und b) logarithmischer Skalierung zur besseren Darstellung der weniger intensiven Messungen.

In Abbildung 58 sind die Extinktion und die Fluoreszenz einer Messreihe bei den Bestrahlungswellenlängen a) 370 und b) 445 nm dargestellt. Insgesamt nimmt die Fluoreszenzintensität viel schneller ab als die Extinktion von PDTSTzTz. Es zeigt sich für beide Wellenlängen ein ähnliches Verhalten der Fluoreszenz, die innerhalb von 25 Mol eingestrahler Photonen  $m^{-2}$  auf etwa 20 % der Ausgangsintensität abfällt. In der gleichen Zeit ändert sich die Rate, in der die Extinktion abnimmt und es kommt zu einem Übergang von Phase 1 zu Phase 2. Charakteristisch für Phase 2 ist währenddessen eine niedrigere relative Fluoreszenz und eine annähernd lineare Kinetik in der Extinktionsabnahme. Die relative Fluoreszenz sinkt im Verlauf von Phase 2 weiter monoton ab, verschwindet jedoch erst vollständig, wenn auch die Extinktion vollständig verschwunden ist.

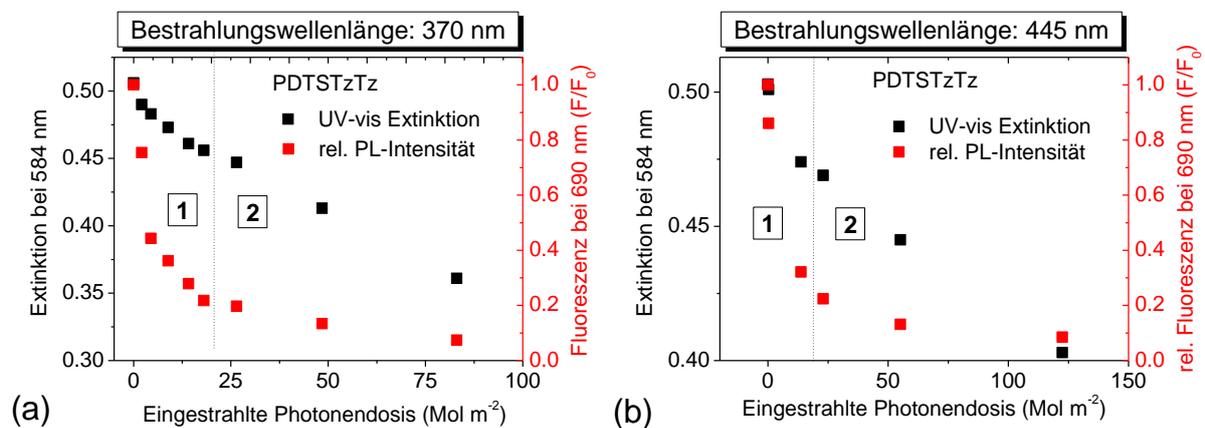


Abbildung 58: Kombinierte UV/VIS- (schwarz) und PL-Messungen (rot) der Photo-Oxidation von PDTSTzTz bei den Bestrahlungswellenlängen a) 370 nm und b) 445 nm.

#### 4.2.2.2 Monochromatische Photo-Oxidation von PDTSTzTz bei 100 % Luftfeuchte

Die Auswertung der Photo-Oxidation in synthetischer Luft mit 100 % relativer Luftfeuchtigkeit erfolgt analog zu trockener synthetischer Luft. Die aufgenommenen Reaktionsspektren sind für alle Wellenlängen unter A. 23 aufgeführt. Die Wellenabhängigkeit der Reaktionskinetik von PDTSTzTz ist in Abbildung 59 erkennbar. Die Reaktionsraten sind bei einer Atmosphäre mit 100 % Luftfeuchtigkeit für alle Bestrahlungswellenlängen beschleunigt, wie ein Vergleich mit Abbildung 56 zeigt.

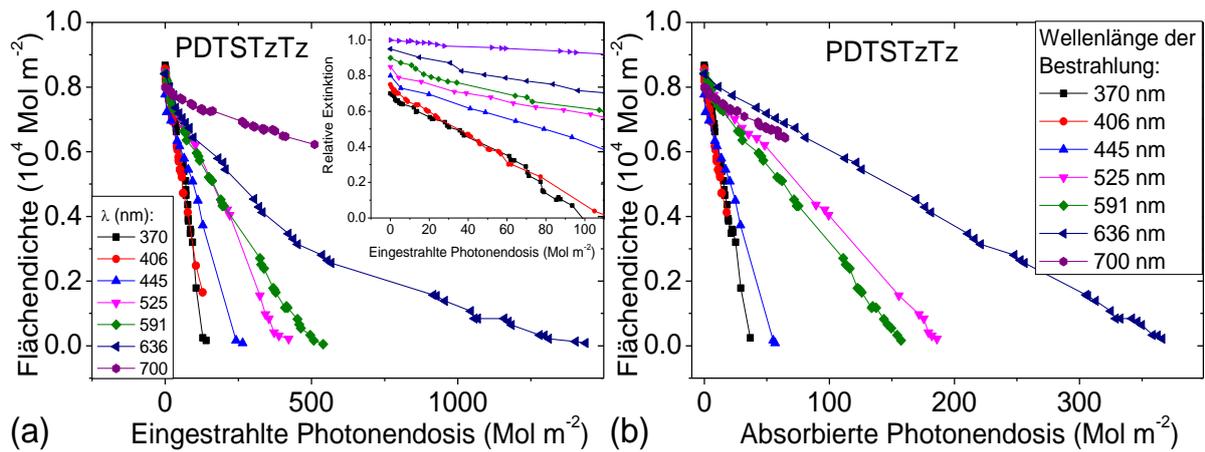


Abbildung 59: Degradationkinetiken einer Photo-Oxidation von PDTSTzTz bei monochromatischer Beleuchtung in synthetischer Luft mit 100 % relativer Luftfeuchte. Die Flächendichte ist gegen a) die eingestrahlte Photonendosis und b) die absorbierte Photonendosis aufgetragen.

Wird die Kinetik auf die Anzahl absorbierter Photonen bezogen (Abbildung 59 b) ist der Verlauf stärker linear mit Ausnahme des Anfangsbereiches, der ähnlich wie die Phase 1 bei trockener synthetischer Luft beschleunigt ist. Phase 1 ist bei Photo-Oxidation in einer Atmosphäre mit 100 % Luftfeuchtigkeit weniger ausgeprägt als in trockener synthetischer Luft. Während Phase 1 in trockener synthetischer Luft bei Schichtdicken von 75 nm einen deutlichen Einfluss zeigt, besitzt Phase 1 in der Photokinetik unter 100 % Luftfeuchte einen geringen Anteil an der Gesamtreaktion, der 5 % nicht übersteigt.

#### 4.2.2.3 Monochromatische Photolyse von PDTSTzTz in inerter $\text{N}_2$ -Atmosphäre

Für eine Untersuchung der allgemeinen Photostabilität von PDTSTzTz wurden zusätzliche Versuche in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bei den Messungen wurde auf einen Ausschluss von Sauerstoff geachtet. Trotzdem könnten beim Probentransfer während der Messungen winzige Mengen der Atmosphäre an die Probe gelangt sein. Sollte sich der Sauerstoff im Film gelöst haben und auch durch die 10-minütige Spülung im Stickstoffstrom ( $100 \text{ ml min}^{-1}$ ), die vor jeder weiteren Beleuchtung durchgeführt wird, nicht entfernt worden sein, wäre ein Einfluss nicht vollständig auszuschließen. Anhand der fehlenden Sauerstoffprodukte im IR, beispielsweise Carbonyle oder Schwefeloxide, wird von einem erfolgreichen Sauerstoffausschluss ausgegangen.

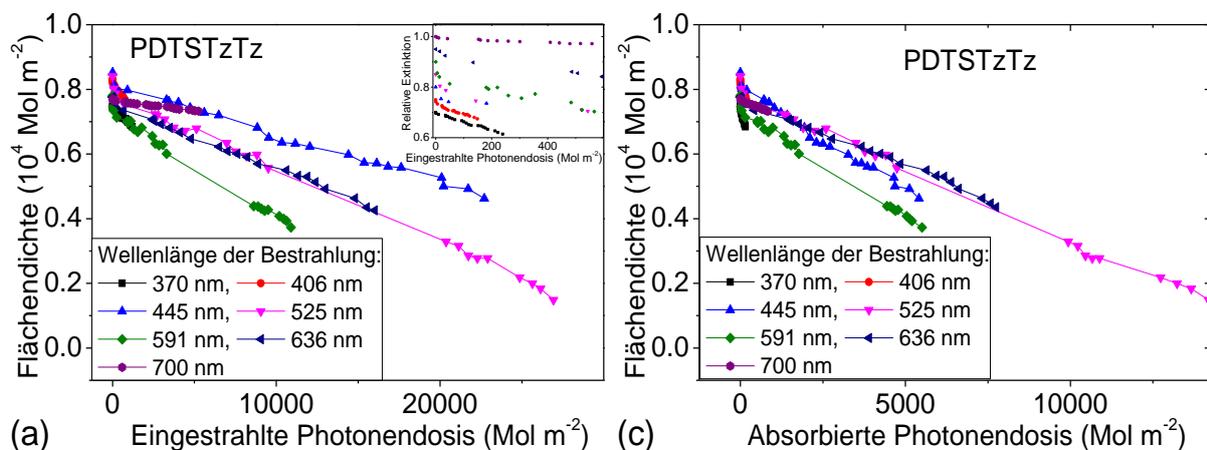


Abbildung 60: Degradationkinetiken einer Photolyse von PDTSTzTz bei monochromatischer Beleuchtung in Stickstoffatmosphäre. Die Lichtquellen mit Wellenlängen im Bereich zwischen 370 bis 700 nm sind aufgetragen a) Flächendichte gegen die eingestrahlte Photonendosis und b) relative Extinktion gegen den Anfangsbereich der eingestrahelten Photonendosis. In b) wurde zur besseren Darstellung die relative Extinktion um jeweils 5 % gegeneinander verschoben.

Die aufgenommenen Reaktionsspektren sind unter A. 24 aufgeführt und ähneln der Form der relativen Degradation von PDTSTzTz in synthetischer Luft. Es verschwindet die Aggregationsbande bei 633 nm und das Maximum verschiebt hypsochrom. Durch die Blauverschiebung erhöht sich die Extinktion unterhalb von 500 nm temporär, bis das Absorptionsvermögen vollständig verloren geht. Die Kinetik der Photolyse in Abhängigkeit der eingestrahlten Photonendosis ist in Abbildung 60 a) dargestellt und zeigt verglichen mit der Photo-Oxidation einen unterschiedlichen Verlauf der Wellenlängenabhängigkeit der Raten. Zwar ist die Kinetik der Bestrahlungswellenlängen 370 und 406 nm im UV-Bereich noch immer deutlich schneller, doch zeigt sich ein Einfluss der Absorption zwischen 445 und 700 nm. Die Flächendichte nimmt innerhalb des sichtbaren Bereiches für 591 nm am schnellsten ab.

#### 4.2.2.4 Monochromatische Photo-Oxidation von PCPDTzTBTT

Das Polymer PCPDTzTBTT, dessen Strukturformel in A. 1 e) zu finden ist, wurde von der Arbeitsgruppe Scherf synthetisiert und im Rahmen dieser Arbeit auf die Stabilität gegen eine Photo-Oxidation untersucht. Die Bandlücke wurde über einen Tauc-Plot bestimmt und ergibt sich zu 1,7 eV (729 nm). Das Polymer besitzt ein Maximum bei 633 nm und eine Aggregationsbande bei 680 nm, die etwa 90 % der Intensität des Maximums besitzt. Nach ersten Testversuchen offenbarte sich ein schneller Verlust des Absorptionsvermögens, woraufhin das Polymer auf Stabilität in Sauerstoffatmosphäre getestet wurde. Hier zeigte sich keine signifikante Abnahme der UV/VIS Extinktion, weshalb das Polymer als luftstabil im Dunkeln angesehen werden kann. Auch die geringe Bestrahlung durch die UV/VIS-Messung, die eine um Faktor 100 kleinere Intensität als die LED-Beleuchtungsquellen besitzt, wirkt sich nicht signifikant auf die Ergebnisse aus, da eine Messung wenige Sekunden dauert und ein Einfluss erst nach Stunden in der Messapparatur ersichtlich wird.

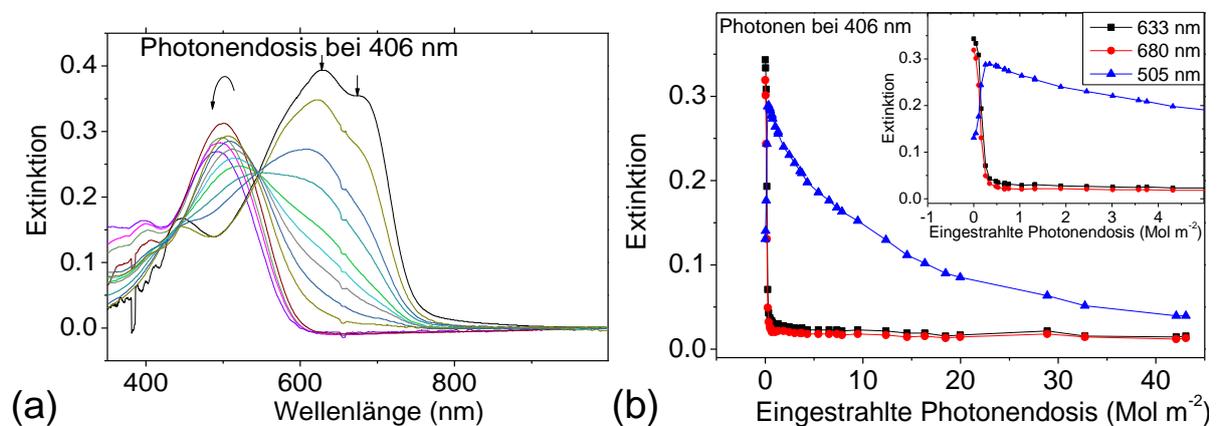


Abbildung 61: Monochromatische Photo-Oxidation von PCPDTzTBTT in synthetischer Luft bei 0 % relativer Luftfeuchte. Exemplarisch dargestellt sind a) die Reaktionsspektren und b) die Kinetik der Reaktion bei einer Bestrahlungswellenlänge 406 nm.

Die Reaktionsspektren, die für die Bestrahlungswellenlänge 406 nm repräsentativ in Abbildung 61 a) dargestellt sind, zeigen einen schnellen Verlust der Banden bei 633 und 680 nm, allerdings entsteht im gleichen Zeitfenster eine neue Bande bei 580 nm, die etwa  $84 \pm 3$  % der Höhe des ursprünglichen Maximums erreicht. Ein Vergleich zwischen Anfangsspektrum und dem Spektrum bei maximaler Bande bei 505 nm zeigt, dass die neue Bande sehr unterschiedliches Absorptionsverhalten aufweist. Da das undegradierete Spektrum eine Aggregationsbande aufweist und die Halbwertsbreiten der Banden unterschiedlich sind, muss das Spektrum integriert werden, um Aussagen über die relative Intensität der Banden zu erhalten. Hierfür wird die Differenz der zwischen 400 und 850 nm integrierten Extinktion beider Spektren ermittelt. Wird die Intensität aller elektronischen Übergänge zwischen 400 und 850 nm betrachtet, ergibt sich eine Abnahme um  $42 \pm 6$  %. Wie durch Abbildung 61 b) ersichtlich, ist die

entstandene Bande bei 580 nm wesentlich stabiler gegen eine Photo-Oxidation. Die einzelnen Reaktionsspektren der jeweiligen Bestrahlungswellenlängen sind in A. 27 aufgeführt. Die Reaktionskinetik der drei Absorptionsbanden ist unter A. 28 zu finden. Im Folgenden wird die anfängliche Umwandlung im Absorptionsvermögen von 633 zu 505 nm als Phase 1 und die spätere langsamere Degradation der Bande bei 505 nm als Phase 2 bezeichnet.

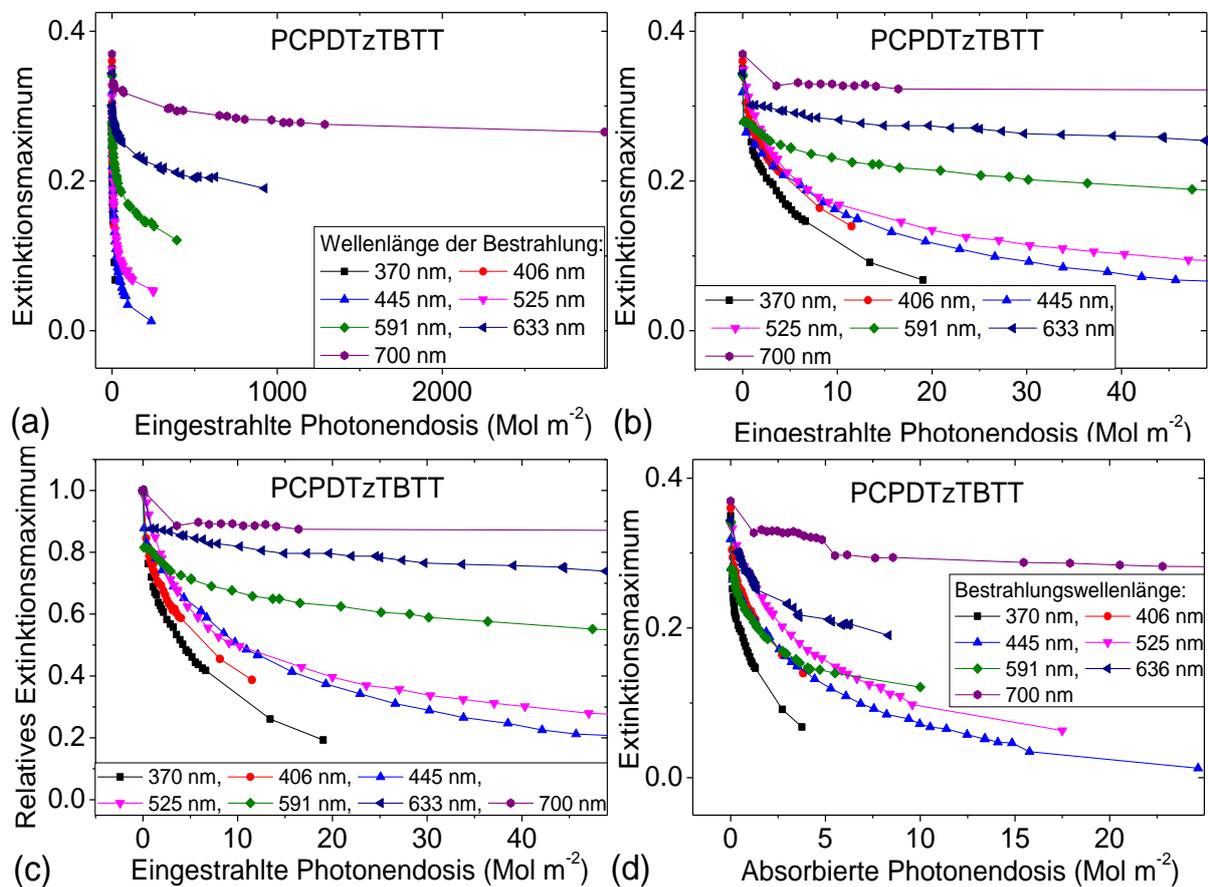


Abbildung 62: Degradationkinetiken einer Photo-Oxidation von PCPDTzTBTT bei monochromatischer Beleuchtung in trockener synthetischer Luft. Die Kinetik des Extinktionsmaximums bei Bestrahlung durch Lichtquellen mit Wellenlängen im Bereich zwischen 370 bis 700 nm ist aufgetragen gegen a) bis c) die eingestrahelte Photonendosis und d) die absorbierte Photonendosis. In b) wurde zur besseren Darstellung der Anfangsbereich von a) vergrößert dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Extinktionsmaximum in c) normiert.

Die anfängliche Veränderung des Extinktionsspektrums ist unabhängig von der Energie der eingestrahnten Photonen, wie aus A. 28 entnommen werden kann. Die Degradation der Bande bei 505 nm zeigt einen starken Einfluss der Wellenlänge auf die Kinetik, wie Abbildung 62 belegt. Bei einer Wellenlänge von 370 nm genügt bereits eine eingestrahelte Dosis von 20 Mol m<sup>-2</sup> für eine Änderung der Extinktion um 0,29, wohingegen bei 700 nm nach einer Dosis von 3000 Mol m<sup>-2</sup> lediglich ein Verlust von 0,1 vorliegt (Abbildung 62 a und b). Eine gute Vergleichbarkeit ist durch die Kinetik des relativen Extinktionsmaximums in Abbildung 62 c) gegeben. So ist der relative Extinktionsverlust nach 10 Mol m<sup>-2</sup> eingestrahelter Photonen für die Wellenlängen 370, 406, 445, 525, 591, 636 und 700 nm jeweils 68, 59, 51, 49, 33, 18 und 13 %. Wird die Kinetik auf die absorbierten Photonen bezogen, ändert sich der Verlauf der Energieabhängigkeit leicht. Wie Abbildung 62 d) zeigt, ist die Reaktionskinetik im Bereich zwischen 406 und 591 nm ähnlich schnell. Die Kinetik bei Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge 370 nm zeigt den größten Verlust der Extinktion, wohingegen 700 nm den geringsten Verlust zeigt.

### 4.3 Einfluss von PCBM auf PDTSTzTz-Mischsysteme

In organischen Solarzellen ist ein Donor-Akzeptorsystem nötig, damit es, wie in Kapitel 2.9.1 genauer erklärt, zur Ladungstrennung kommt. Traditionell werden die Polymere mit Fulleren-Derivaten gemischt und eine bestimmte Zeit bei der Glastemperatur getempert, um eine Ausbildung von Perkolationspfaden zu erhalten. Im idealen Fall besitzen die Pfade einen Durchmesser von 10 nm und erreichen die jeweilige Elektrode. Zur Untersuchung dieses mikroskopischen Verhaltens werden mikroskopische Verfahren wie AFM, Lichtmikroskopie und REM eingesetzt.

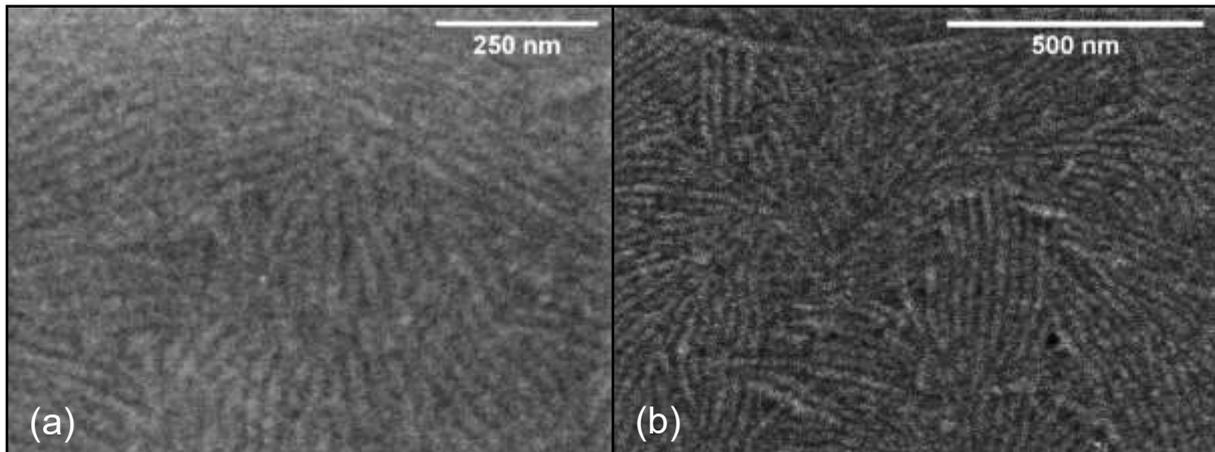


Abbildung 63: REM-Aufnahmen von einem bei 180 °C getemperten PDTSTzTz-Film an unterschiedlichen Stellen.

Die Untersuchung im REM offenbart eine Lamellenstruktur, die eine durchschnittliche Länge von etwa  $200 \pm 100$  nm besitzt. Die durchschnittlichen Breiten der Lamellen sind  $12 \pm 5$  nm, wie aus Abbildung 63 a) und b) extrahierbar ist. Im Vergleich zu anderen Polymeren zeigt PDTSTzTz eine gut ausgeprägte Lamellenstruktur, die azimutal zufällig verteilt ist.

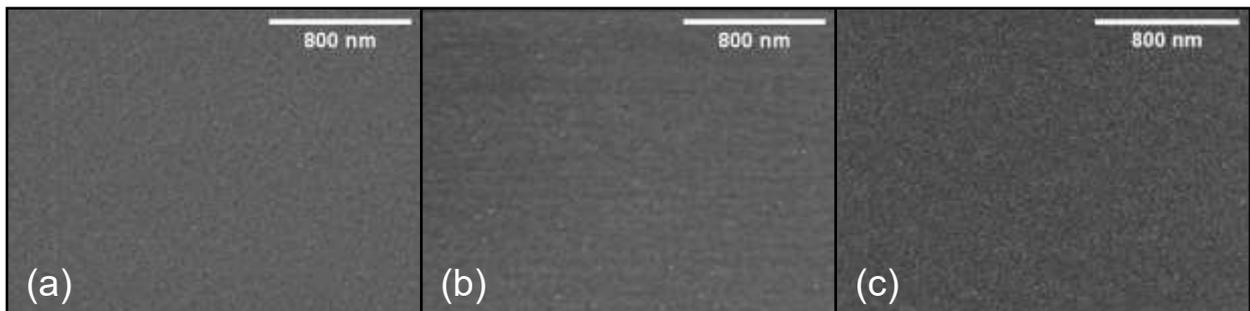


Abbildung 64: REM-Aufnahmen von Filmen, die in einem Verhältnis von eins zu zwei aus PDTSTzTz und PCBM bestehen. Die Filme wurden bei a) 50 °C, b) 70 °C und c) 90 °C von einer 1 (w%) gewichtsprozentigen Lösung aus oDCB und oXylen gezogen.

Bei einer Mischung mit PCBM im Verhältnis 1:2 zeigt das PDTSTzTz keine, bzw. nur eine kleine Ausprägung einer Lamellenstruktur. Abbildung 64 zeigt die entsprechenden Filme bei einer Beschichtungstemperatur zwischen 50 und 90 °C. Alle Polymer-PCBM-Schichten, die innerhalb dieser Temperatur aus einer Lösung, die aus oDCB und oXylen im 1:1 Gewichtsverhältnis besteht, zeigen eine gute Vermischung von PCBM und PDTSTzTz mit einer geringen Heterogenität auf der Nanoskala.

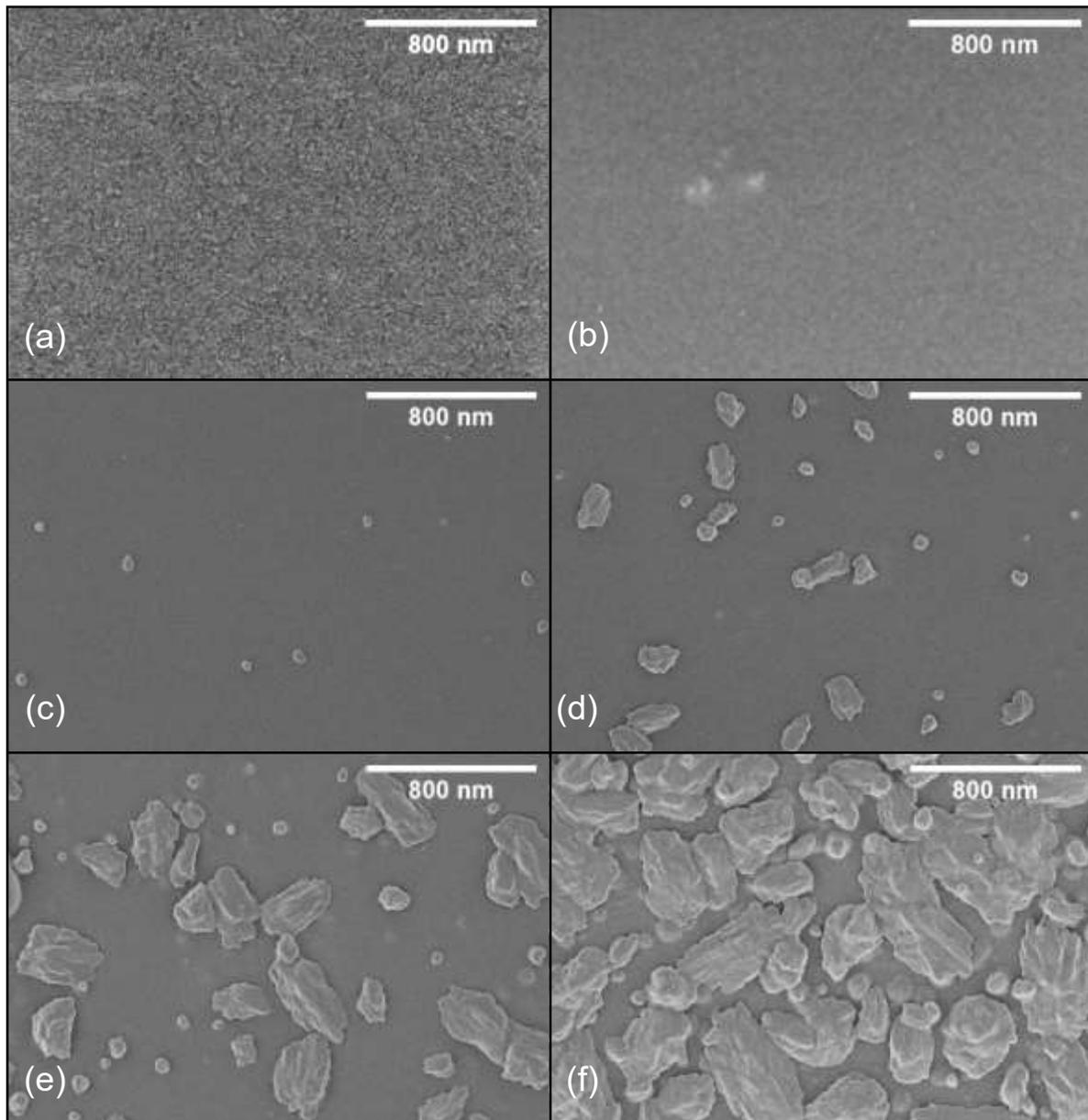


Abbildung 65: REM-Aufnahmen eines Films aus einem (Verhältnis 1:2) PDTSTzTz-PCBM-Mischsystem, welcher a) vor und nach b) 5 Minuten, c) 10 Minuten, d) 20 Minuten, e) 40 Minuten und f) 60 Minuten bei einer Temperatur von 140 °C behandelt wurde.

Durch eine Temperaturbehandlung bei 140 °C entmischt sich der Film. Nach 5 Minuten sind im Film deutliche Spuren von Kristallisationskeimen auffindbar, wie in Abbildung 65 b) dargestellt. Mit zunehmender Dauer steigt die Anzahl an Inseln, die sich aus einem homogenen Film herausbilden. Die Partikel-Bedeckung beträgt für Temperaturbehandlungsdauern unterhalb von 10 Minuten weniger als 1 % der Fläche (Abbildung 65 a-c). Nach 20, 40 und 60 Minuten sind jeweils  $5 \pm 1 \%$ ,  $21 \pm 3 \%$  und  $90 \pm 6 \%$  der Fläche von den Partikeln bedeckt, wie aus den Abbildung 65 d) – e) mit dem Programm Image-J extrahiert wurde. Je größer die Inseln, desto kristallähnlicher ihr Aussehen. Anzahl und Größe der Inseln hängt von der Temperatur, der Dauer des Temperns und dem Mischungsverhältnis ab. Bei einem PDTSTzTz-PCBM-Gewichtsverhältnis von 1:1 sind die Inseln typischerweise 1  $\mu\text{m}$  lang und bedecken bis etwa die Hälfte der Fläche (siehe A. 30).

Wird die Probenoberfläche im REM gegenüber den Elektronenstrahl verkippt, wird die Topographie verbessert dargestellt. Die in Abbildung 66 dargestellten Aufnahmen sind mit einem Verkipfungswinkel von 60° aufgenommen worden.

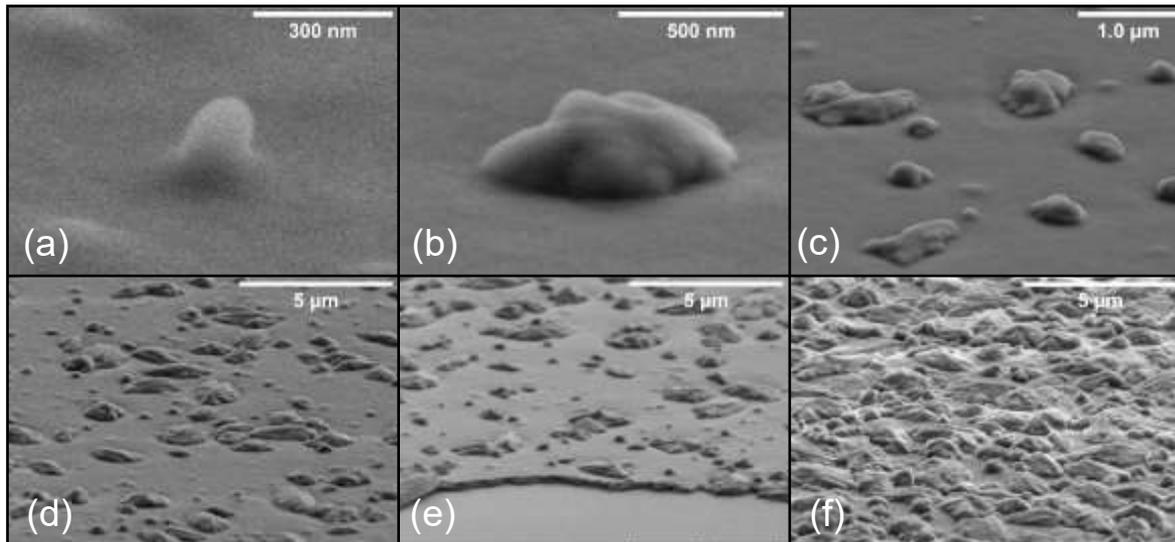


Abbildung 66: REM-Messungen eines temperaturbehandelten Filmes aus einer PDTSTzTz-PCBM-Mischung mit dem Verhältnis 1:2. Die Aufnahmen entsprechen den Zeiten a) 5 Min., b) 10 Min., c) 20 Min., d) und e) 40 Min. und f) 60 Minuten.

In Abbildung 66 b) zeigen sich erste Inseln, die bisher nur vereinzelt vorkommen. Größere Inseln sind immer in Mulden zu finden, somit auch in dem Film von Abbildung 66 d) und e), der eine Zeit von 40 Minuten bei 140 °C getempert wurden. Durch längeres Tempern bedecken die Inseln die gesamte Filmoberfläche.

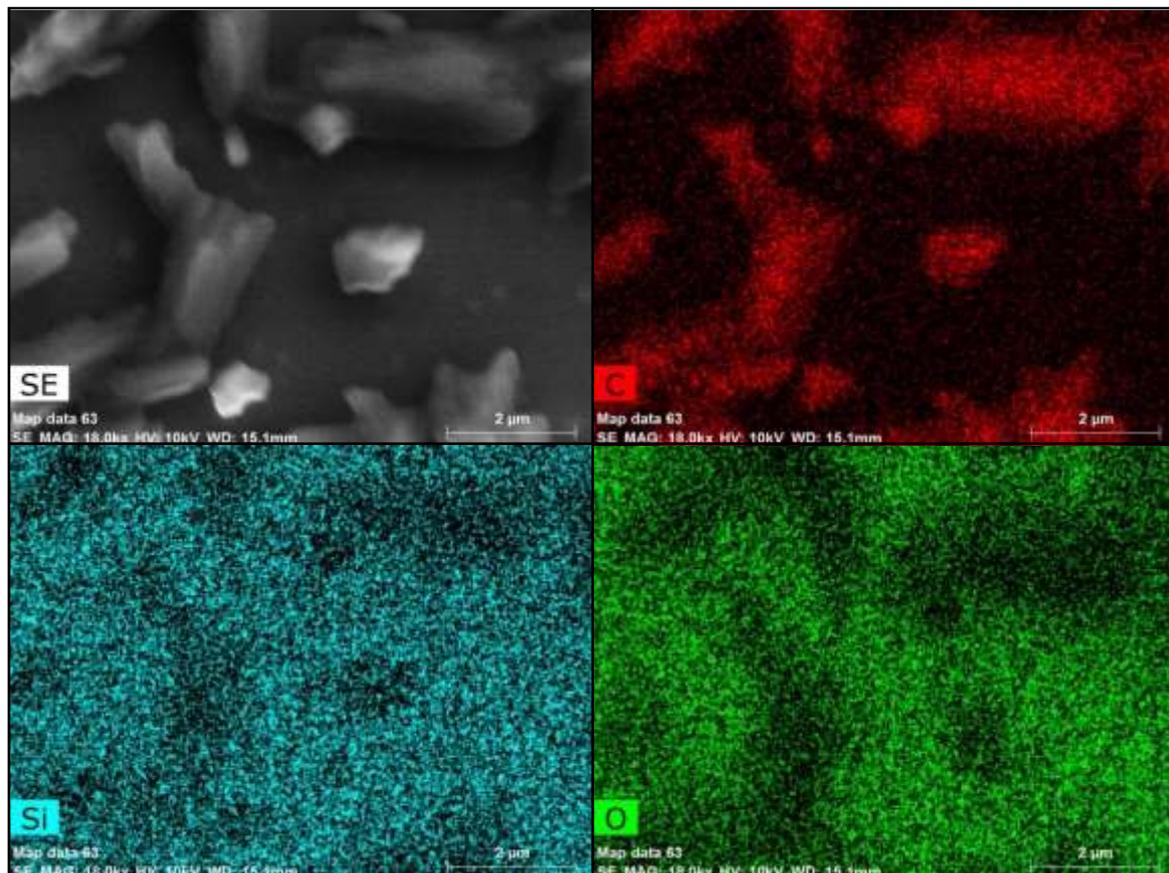


Abbildung 67: Ortsaufgelöste EDX-Spektroskopie von PDTSTzTz-PCBM-Filmmischung (1:1) auf einem Glassubstrat. In weiß sind die Sekundärelektronen der normalen REM-Messung (oben links) gezeigt. Dargestellt sind die aus dem EDX extrahierten Elemente Kohlenstoff in Rot (oben rechts), Silizium in Türkis (unten links) und Sauerstoff in Grün (unten rechts).

Ziel war die Unterscheidung zwischen PCBM- und Polymer-Regionen im heterogenen Film. Aus Abbildung 67 ist in Rot das erhöhte Kohlenstoffvorkommen deutlich erkennbar. Weiterhin ist ein reduziertes Elementvorkommen der Atome Silizium und Sauerstoff an den Inseln ersichtlich. Silizium und Sauerstoff sind beide im Substrat enthalten und eine Reduktion der Signale ist auf eine erhöhte Schichtdicke der Inseln zurückzuführen. Der Linienscan aus A. 29 zeigt zusätzlich die Schwefelintensität, die jedoch über die gesamte Messung konstant niedrig blieb.

#### 4.3.1 Einfluss von PCBM auf die Photo-Oxidation PDTSTzTz

Eine funktionsfähige Solarzelle benötigt ein Donor-Akzeptorgemisch, wofür häufig ein Fulleren-Derivat als Akzeptor verwendet wird. Insofern wird im Rahmen dieser Arbeit die Stabilität von PDTSTzTz:PCBM-Gemischen untersucht.

##### 4.3.1.1 Bestrahlung von PDTSTzTz:PCBM-Filmen durch AM1.5

Die Photo-Oxidation von PDTSTzTz:PCBM-Mischungen wurde mit drei unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen durchgeführt. Die UV/VIS-Reaktionsspektren der Degradationsmessreihen sind in Abbildung 68 a), b) und c) für die jeweiligen Verhältnisse 1 zu 1, 1 zu 1,5 und 1 zu 2 dargestellt. Die Spektren zeigen vor einer Bestrahlung die beiden elektronischen Übergänge des Polymers bei 584 und 633 nm. Zusätzlich ist bei 335 nm ein Nebenmaximum von PCBM erkennbar, das abhängig von dem Gewichtsverhältnis unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Um eine möglichst genaue Kinetik der Polymerdegradation zu erhalten, wurde das UV/VIS Spektrum von PDTSTzTz im Bereich ab 420 nm basislinienkorrigiert. Die Extinktion, die bei den drei Messreihen dem Polymer zuzuschreiben ist, entspräche bei einem reinen PDTSTzTz-Film einer Schichtdicke von  $115 \pm 10$  nm.

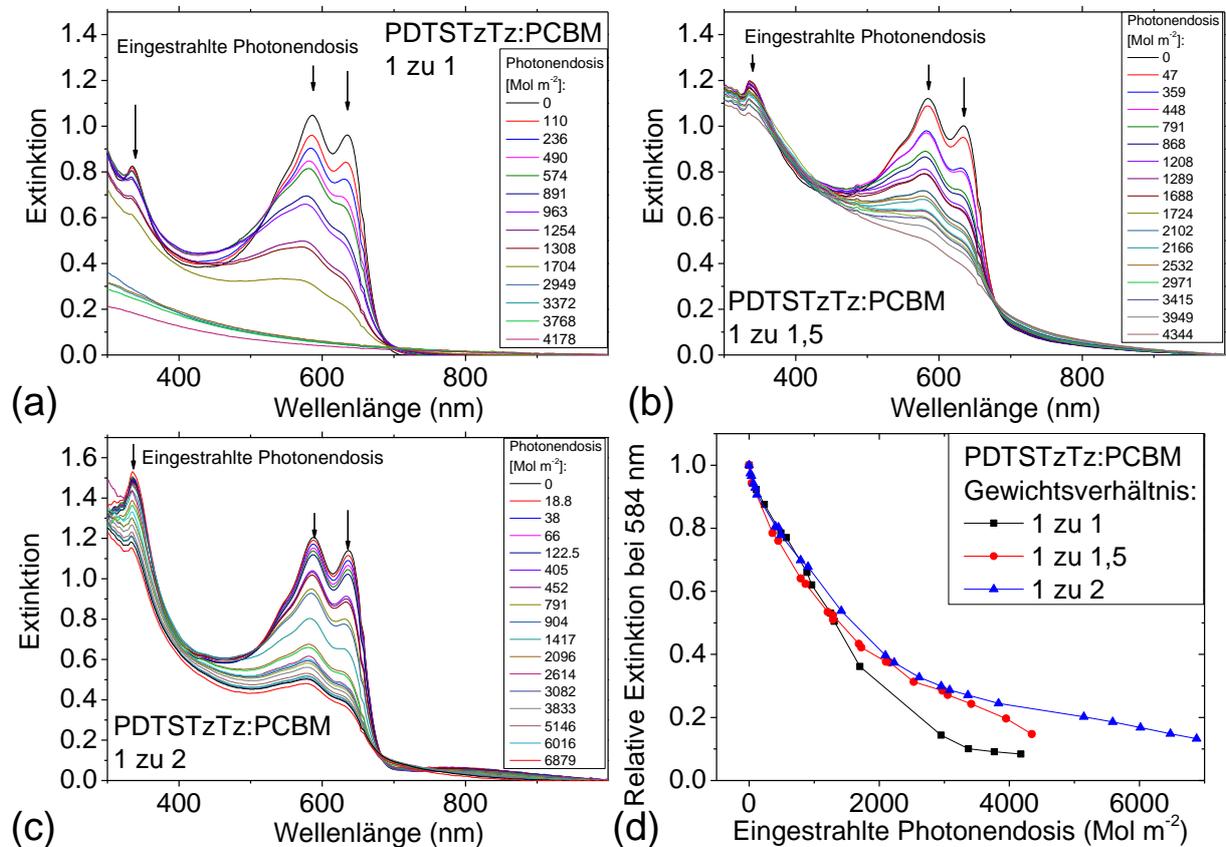


Abbildung 68: UV/VIS spektroskopische Untersuchung der Photo-Oxidation von PDTSTzTz:PCBM-Mischungen im Gewichtsverhältnis a) 1 zu 1, b) 1 zu 1,5 und c) 1 zu 2. Die d) Photo-Degradationskinetik der drei Mischungen ist gegen die eingestrahlte Photonendosis aufgetragen. Die Pfeile weisen auf eine Abnahme der Extinktion hin.

Eine Bestrahlung verursacht einen Verlust der Extinktion von PDTSTzTz und PCBM. Nach etwa 4000 Mol eingestrahler Photonen pro Quadratmeter ist von einem Polymer, das im Film im Gewichtsverhältnis 1:1 vorliegt, keine Bande bei 584 nm auszumachen. Höhere Gewichtsanteile des PCBMs (1:1,5 oder 1:2) sorgen bei gleicher Menge PDTSTzTz im Film für einen langsameren Extinktionsverlust, weshalb nach 4000 Mol m<sup>-2</sup> noch Extinktion des Polymers bei 584 nm vorzufinden ist. Die Kinetik, die in Abbildung 68 d) dargestellt ist, zeigt bis 1000 Mol m<sup>-2</sup> für alle Mischverhältnisse eine im Fehlerbereich gleichen Verlauf. Höhere Bestrahlungsdosen zeigen abhängig vom PCBM-Anteil im Film unterschiedliche Raten. Die PDTSTzTz Reaktionskinetik des Filmes mit einem Polymer:PCBM-Verhältnis von 1:2 besitzt nach 7000 Mol m<sup>-2</sup> bei 584 nm noch eine relative Extinktion von mehr als 10 %.

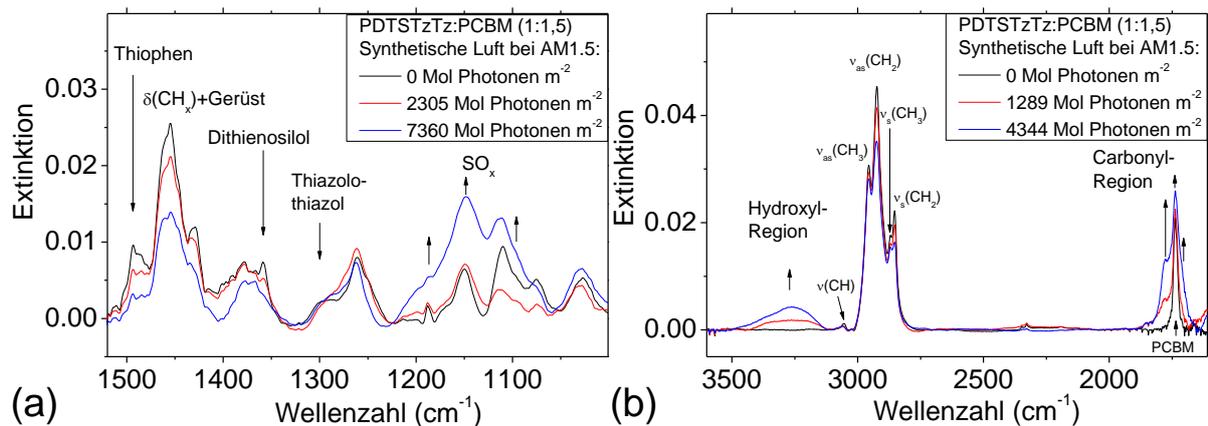


Abbildung 69: Exemplarische Darstellung der IR-Reaktionsspektren von PDTSTzTz:PCBM (1:2), die während des Degradationsprozesses aufgenommen wurden. Die Schwingungsbanden von a) Schwefeloxiden und Ringschwingungen, sowie der b) Carbonyl-, Hydroxyl- und CH-Schwingungen sind für unterschiedliche Fortschritte der Reaktion abgebildet.

Zusätzlich zu UV/VIS spektroskopischen Methoden wurde der Degradationsprozess durch IR-Spektroskopie verfolgt, um Informationen über die funktionellen Gruppen zu erhalten. Abbildung 69 a) zeigt den Verlust von Thiophen-, Dithienosilol- und Thiazolothiazol-Gruppen, gekoppelt mit einer Entstehung von oxidierten Schwefel-Spezies. Das PDTSTzTz-Spektrum ist im IR mit unterschiedlichen CH<sub>x</sub>-Deformationsschwingungen des PCBMs überlagert, die eine geringere Degradation zeigen als die Gerüstschwingungen des Polymers. Im Verlauf der Photo-Oxidation entstehen neben dem anfänglichen Carbonyl-Signal von PCBM bei 1736 cm<sup>-1</sup> zusätzliche Carbonyl-Gruppen.

Im Bereich von 2800 bis 3000 cm<sup>-1</sup> zeigt sich ein langsamer Verlust der Valenzschwingungen gesättigter Kohlenwasserstoffe. Die Valenzschwingungen aromatischer Kohlenwasserstoffe bei 3023 und 3054 cm<sup>-1</sup> stammen von dem Phenylring des PCBMs und dem π-konjugierten Polymerrückgrat des Polymers. Trotz der schwachen Intensität der Banden lässt sich der deutliche Abfall der ν(=CH) nachverfolgen. Neben oxidierten Schwefelgruppen und Carbonylen sind im Film mit zunehmender eingestrahler Dosis auch Hydroxyl-Gruppen erkennbar. Die Hydroxyl-Gruppen bilden gegen Ende der Reaktion eine breite Bande zwischen 3100 und 3500 cm<sup>-1</sup>.

Eine Bestrahlung von PDTSTzTz:PCBM im Gewichtsverhältnis 1 zu 2 hatte trotz starker Luftkühlung eine vereinzelte leichte Entmischung zur Folge, wie anhand von REM-Messungen, die in Abbildung 70 dargestellt sind, erkennbar ist. Die gebildeten Partikel können bis zu 100 nm Durchmesser erreichen, sind aber im Mittel wesentlich kleiner.

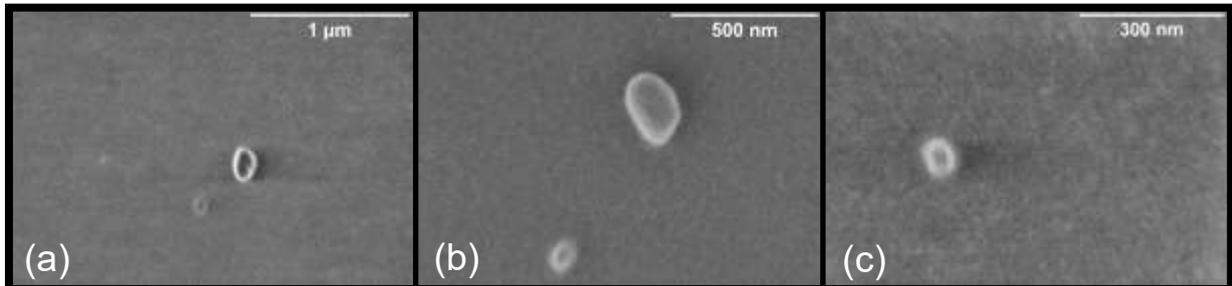


Abbildung 70: REM-Aufnahmen nach einer Photo-Oxidation von PDTSTzTz-PCBM-Mischfilmen im Gewichtsverhältnis 1 zu 2. Dargestellt sind die Vergrößerungen a) 50 k, b) 100 k und c) 150 k.

#### 4.3.1.2 Monochromatische Bestrahlung der PDTSTzTz:PCBM-Filme

Neben Versuchen bei AM1.5 wurden zusätzliche Untersuchungen bei monochromatischer Bestrahlung durchgeführt, um mögliche Einflüsse im Degradationsverhalten zu erkennen. Für eine zuverlässige Aussage wurden insgesamt drei unterschiedliche Mischungsverhältnisse hergestellt. Die Filme wurden aus Lösungen hergestellt, die einem PDTSTzTz:PCBM-Gewichtsverhältnis von 1 zu 1, 1 zu 1,5 und 1 zu 2 entsprechen. Die Reaktionsspektren der entsprechenden Messreihen sind jeweils in A. 31, A. 32 und A. 33 aufgeführt.

Die monochromatische Photo-Oxidation von reinem PDTSTzTz in trockener synthetischer Luft ist im Kapitel 4.2.2.1 behandelt und unter gleichen atmosphärischen Bedingungen durchgeführt worden, wie die Photo-Oxidation der PCBM-Mischsysteme. Um die zugrunde liegenden Degradationsmechanismen zu untersuchen, wurde die gleiche Analytik, wie bei den reinen Polymerfilmen verwendet. Die UV/VIS Spektroskopie gibt Auskunft über die Anwesenheit des konjugierten  $\pi$ -Systems. Bei einem PDTSTzTz:PCBM-Film mit dem Mischverhältnis 1 zu 1 wurden zusätzlich Fluoreszenzmessungen durchgeführt, um Informationen über angeregte Zustände zu erhalten.

Ähnlich wie das Photo-Oxidationsverhalten von reinem PDTSTzTz haben die PCBM-Mischungen einen schnellen Anfangsbereich und einen langsameren, annähernd linearen Bereich. Eine Unterscheidung erfolgt in Phase 1 und Phase 2 in Anlehnung der unterschiedlichen Bereiche der Degradation des reinen Polymerfilmes. Eine Auswertung der Kinetik von UV/VIS Extinktion (schwarz) und Fluoreszenzintensität (rot) zeigt deutliche Unterschiede zwischen beiden Messgrößen.

Die Fluoreszenz fällt bei allen Wellenlängen zwischen 370 und 700 nm deutlich schneller ab als die Extinktion, wie aus Abbildung 71 ersichtlich. Die Bestrahlungswellenlängen zwischen 370 und 636 nm haben nach einem Verlust von 50 % der Fluoreszenz noch jeweils  $90 \pm 2$  % der Extinktion bei 584 nm. Die Kinetik von 700 nm unterscheidet sich hierbei von den anderen Wellenlängen und verliert pro Mol eingestrahler Photonen deutlich langsamer an Fluoreszenzintensität.

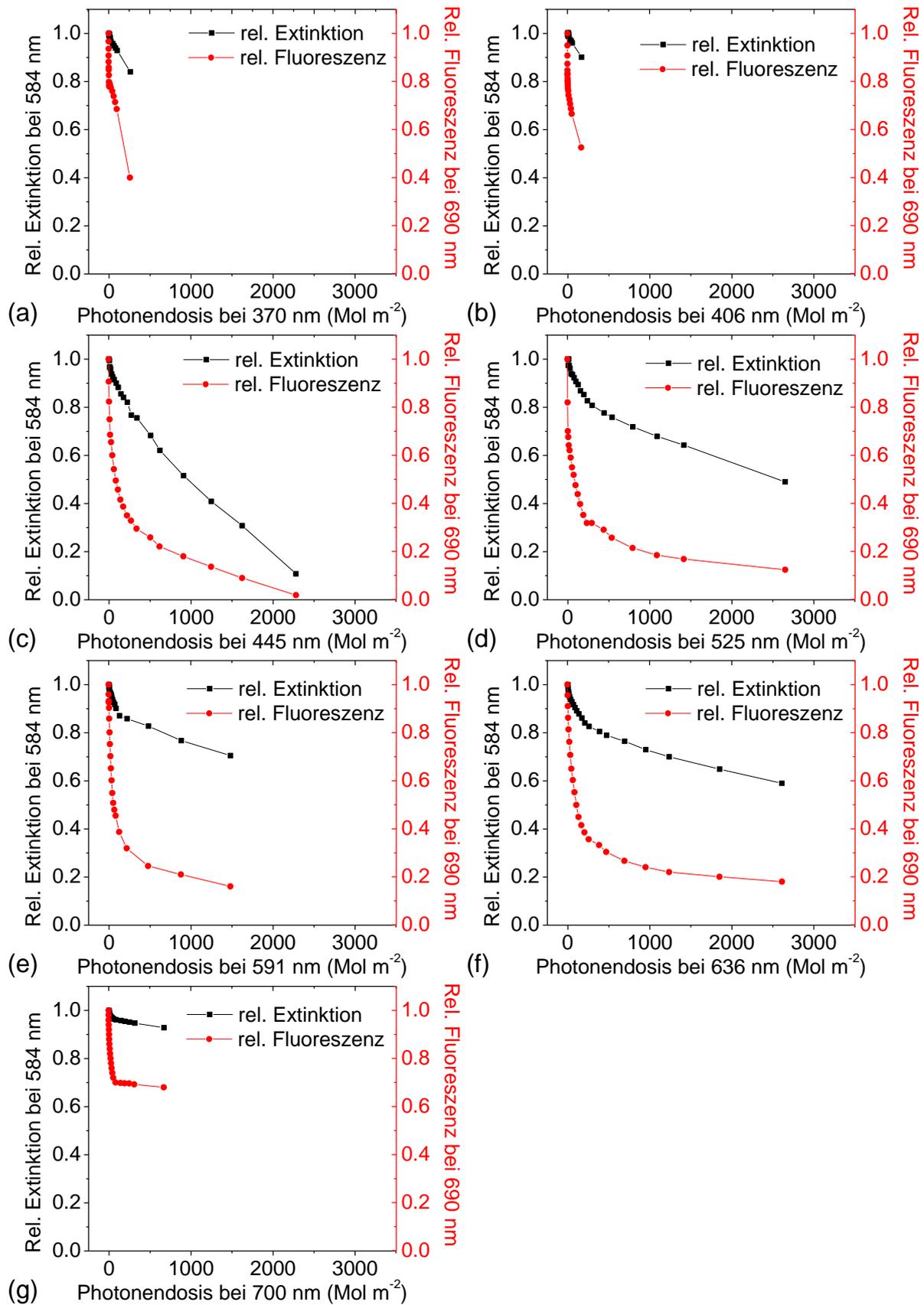


Abbildung 71: Kombinierte Absorptions- und Fluoreszenzmessreihen von einer Photo-Oxidation von PDTSTzTz:PCBM-Mischungen (1:1) in trockener synthetischer Luft. Aufgetragen ist die relative Extinktion bei 584 nm gegen die eingestrahelte Photonendosis bei den Wellenlängen a) 370, b) 406, c) 445, d) 525, e) 591, f) 636 und g) 700 nm.

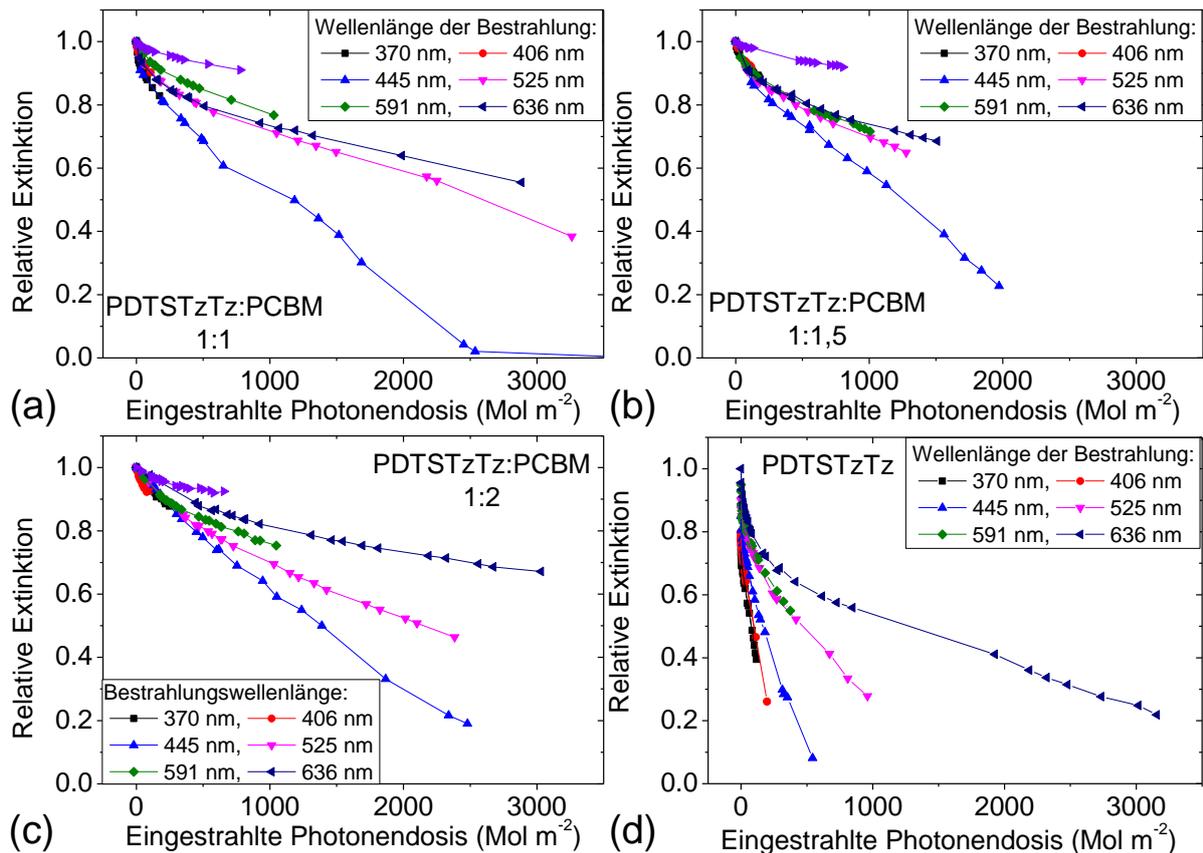


Abbildung 72: Kinetik der Filme aus PDTSTzTz:PCBM-Mischungen im Verhältnis von a) 1 zu 1, b) 1 zu 1,5 und c) 1 zu 2. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde zusätzlich der reine PDTSTzTz-Film in d) aufgetragen.

Ein Vergleich des relativen Extinktionsvermögens bei 584 nm zwischen den verschiedenen PCBM-Mischverhältnissen zeigt nur kleine Unterschiede in der Reaktionskinetik, wie durch Abbildung 72 verdeutlicht wird. Ein Vergleich mit der Reaktionskinetik des reinen Polymerfilms (Abbildung 71 d) offenbart jedoch deutliche Unterschiede. Die Stabilität des Polymers gegenüber PCBM ist für alle Wellenlängen merklich gesteigert. Phase 1 ist bei den PCBM-Mischungen wesentlich schwächer ausgeprägt als beim reinen Polymerfilm.

Auch Phase 2 zeigt einen kleineren Abfall der relativen Extinktion. Während im reinen Film die Extinktion bei 500 Mol eingestrahelter Photonen fast vollständig gebleicht wird, sind bei der gleichen Dosis in den Mischfilmen noch mehr als 60 % der Extinktion vorhanden. Die Stabilisierung ist für energiereiche Photonen stärker ausgeprägt als bei langwelligen Photonen.

## 4.4 Orientierungsanalytik

Die Morphologie eines Polymerfilms beeinflusst viele Eigenschaften wie die Leitfähigkeit oder das Absorptionsverhalten. Die meisten halbleitenden Polymere besitzen einen elektronischen Übergang entlang des  $\pi$ -konjugierten Rückgrats. Für eine effiziente OLED oder organische Solarzelle wäre somit eine liegende Anordnung der Polymerstränge vorteilhaft. Weiterhin ist die Leitfähigkeit entlang der Polymerketten oder zwischen Polymerketten durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen hoch. Insofern ist die gestapelte flach liegende (face-on) Konformation die optimale Sekundärstruktur. Diese Struktur zeigt ein gutes Absorptionsvermögen parallel zum Substrat und eine gute Leitfähigkeit orthogonal zum Substrat durch die  $\pi$ - $\pi$ - Wechselwirkungen. Die verwendeten Substrate bestanden aus KBr-Einkristallen für verkippte Transmissionsexperimente und Silizium-Wafer, die zuerst mit wenigen Nanometern Titan und danach mit etwa 100 nm Gold bedampft wurden, für die PM-IRRA-Spektroskopie.

#### 4.4.1 Zuordnung der Schwingungsbanden und Anisotropie

Die quantentheoretischen Rechnungen ermöglichen die Zuordnung der Banden und geben Zugriff auf die Anisotropie der Übergangsmomente der einzelnen Schwingungen. Die Einzelheiten der DFT-Rechnungen sind im Kapitel 3.5 aufgeführt. Die Polymere sind von Monomer bis Trimer in der Gasphase im Vakuum gerechnet worden, wobei die Seitenketten durch Ethyl-Gruppen ersetzt wurden. Die Zuordnung spezifischer Schwingungen der einzelnen Segmente ist in Abbildung 73 dargestellt. In der Zuordnung wurden die Lage und die Intensität aus den Berechnungen mit den IR-Spektren der Filme verglichen. Da manche Polymere aus gleichen Segmenten aufgebaut sind, werden die Spektren miteinander verglichen, um die Zuverlässigkeit der Bandenzuordnung zu verbessern.

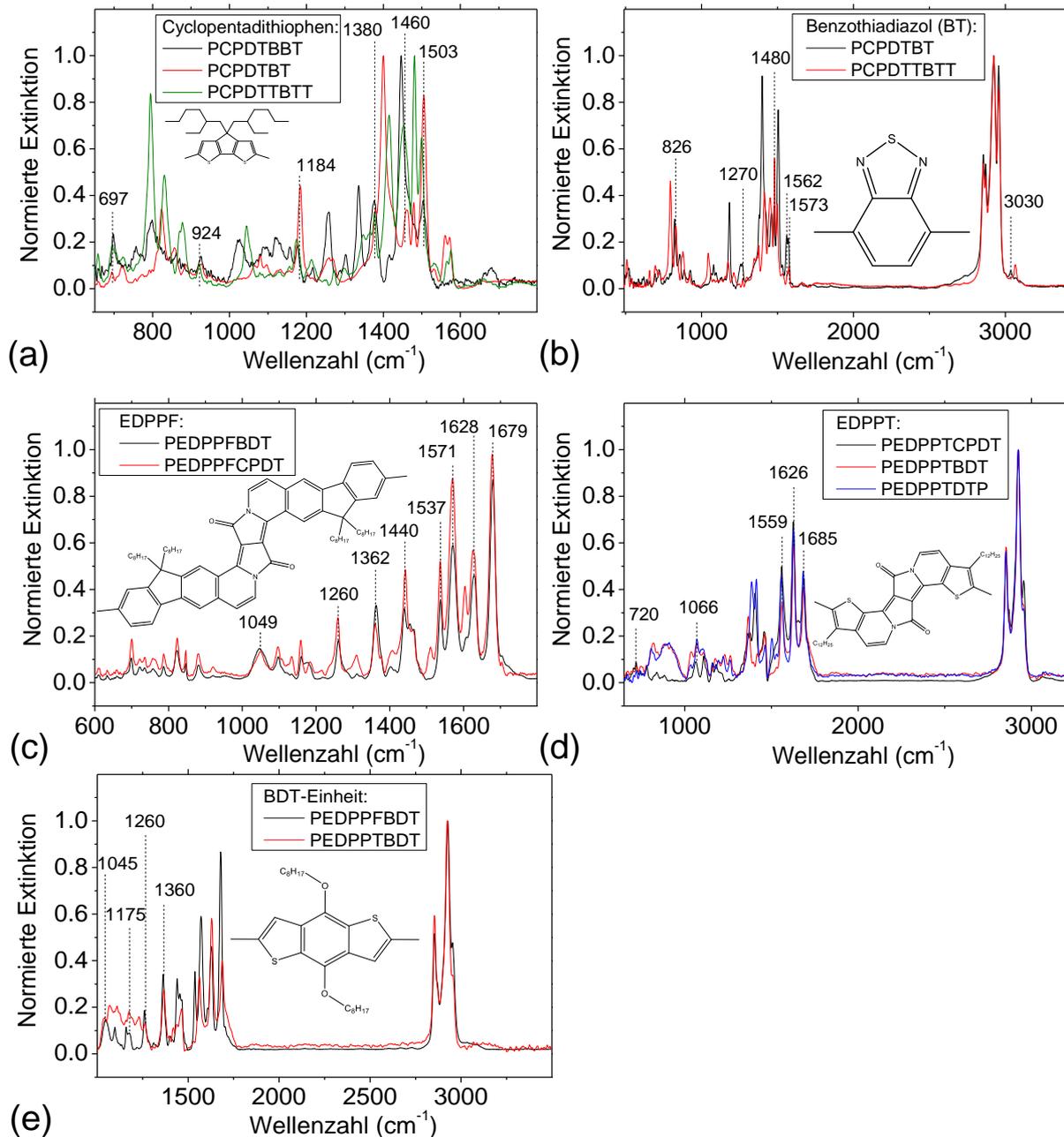


Abbildung 73: Zuordnung spezifischer Schwingungsbanden zu einzelnen Segmenten der Polymere. Dargestellte Gruppen sind a) CPDT-Einheit, b) BT-Einheit, c) EDPPF-Einheit, d) EDPPT-Einheit und e) BDT-Einheit.

Die Abbildung 73 zeigt den Vergleich zwischen Polymeren mit ähnlichen Segmenten. Die Richtung der Übergangsmomente der einzelnen Schwingungen ist tabellarisch in A. 39 bis A. 42 aufgelistet. Idealerweise werden orthogonale Übergangsmomente herangezogen, die parallel, quer und senkrecht zur Polymerrückgratebene liegen. Die Zuordnung der BT- und CPDT-Einheit ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>66</sup> Die CH-Deformationsschwingungen mit Übergangsdipolmoment orthogonal zur Ringebeine befinden sich typischerweise unterhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Bei der Thiophen-Einheit von P3HT tritt die „out of plane“ OP-Bande bei  $820\text{ cm}^{-1}$  auf.

Um die Zuordnung der IR-Schwingungen zu unterstützen, wurde zusätzlich Raman-Spektroskopie an den Polymerfilmen durchgeführt (A. 37). Die einzelnen Schwingungen konnten durch DFT-Rechnungen den jeweiligen Segmenten zugeordnet werden. Die Ergebnisse von dem Copolymer PDTSTzTz stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur von der Hexyl-Thiophen und Si-CPDT-Untereinheit, die in P3HT und Si-PCPDTBT vorkommen.<sup>282,283</sup> Die Zuordnung der einzelnen Signale aus den IR- und Raman-Spektrum des PCPDTBT-Filmes steht in guter Übereinstimmung mit der bisher veröffentlichten Literatur.<sup>284–286</sup> Bei der Bandenbestimmung der vom AK-Scherf synthetisierten Polymere wurde ebenfalls Raman-Spektroskopie (A. 37) durchgeführt, um die Zuordnung der IR-Spektren zu unterstützen.

#### 4.4.2 Orientierungsbestimmung mittels PM-IRRAS

Bei der relativen Methode nach Debe sind die Verhältnisse der unterschiedlichen Richtungen der ÜDM entscheidend. Eine einfache qualitative Auswertung anhand der basislinienkorrigierten Spektren gelingt durch die relativen Intensitäten der Schwingungen mit ÜDM in verschiedener Richtung. Eine qualitative Bestimmung der Orientierung ist bereits aus den Spektren möglich. Aufgrund der IR-Auswahlregel für Metallsubstrate erzeugen die ÜDM, die parallel zur Oberflächennormale orientiert sind, prinzipiell die größte Intensität im PM-IRRAS. Sind Intensitäten von Schwingungen verglichen mit den zufällig orientierten Molekülen im Pressling abgeschwächt, so spricht dies für eine Orientierung des ÜDMs entlang der Substratoberfläche. Die Schwingungsbande mit der kleinsten Intensität relativ zum Pressling hat folglich den größten Winkel zwischen ÜDM und Oberflächennormale. Eine bevorzugte Orientierung kann mithilfe dieser Kriterien direkt aus den Spektren abgelesen werden.

Die für eine Auswertung genutzten Übergangsdipolmomente besitzen, soweit möglich, Vektoren, die in einem kleinen Winkel ( $< 5^\circ$ ) zur jeweiligen Achse stehen. Das Quadrat des Skalarprodukts des Übergangsdipolmoments mit der Oberflächennormale ist proportional zur beobachteten Extinktion einer Schwingungsbande. Wenn  $a$  die Abweichung eines Vektors von der in Abbildung 9 b) definierten Achsen darstellt, folgt die Winkelabhängigkeit  $(\cos a)^2 \propto E$ . Deshalb haben kleine Winkelabweichungen von nahezu orthogonalen ÜDM nur minimale Abweichungen der berechneten Orientierung zur Folge. Existieren im Spektrum eines Polymers keine drei nahezu orthogonalen ÜDM, muss die Berechnung angepasst werden. Für die Rechnungen und Simulationen wird das Programm Matlab 2019b genutzt. Grundlage bilden die Winkel-Gleichungen (41) und (42), woraus das Skalarprodukt zur Oberflächennormale gebildet wird. Die Intensität des absorbierten Lichts entspricht dem quadratischen Skalarprodukt.

Zur Verifikation der Rechnungen und Simulationen werden die Ergebnisse für ein bekanntes System mit der Literatur von Debe et al. verglichen (Kapitel 2.8.3).<sup>88</sup> Ausgehend von einem Molekül mit  $D_{2h}$ -Symmetrie stehen die ÜDM aller Schwingungen orthogonal zueinander. Ein Unterschied zur Notation von Debe et al. ist das raumfeste Koordinatensystem. Bei Debe et al. wird die Normale der Molekülebene als y-Achse definiert. In dieser Arbeit wird diese Richtung mit der z-Achse beschrieben, um die Definition aus Abbildung 9 b) beizubehalten. Die relativen Signalintensitäten von ÜDM, die zunächst entlang den a) x-, b) y- und c) z-Achsen liegen und anschließend um die Winkel  $\Theta$  und  $\Psi$  rotiert werden, ist in Abbildung 74 dargestellt.

Die relativen Signalintensitäten ergeben sich in Abhängigkeit eines Ordnungsfaktors  $f$  zu:

$$\begin{aligned} I_X^{rel.} &= f[\sin(\Psi)]^2[\sin(\Theta)]^2 - \frac{f}{3} + \frac{1}{3} \\ I_Y^{rel.} &= f[\cos(\Psi)]^2[\sin(\Theta)]^2 - \frac{f}{3} + \frac{1}{3} \\ I_Z^{rel.} &= f[\cos(\Theta)]^2 - \frac{f}{3} + \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (59)$$

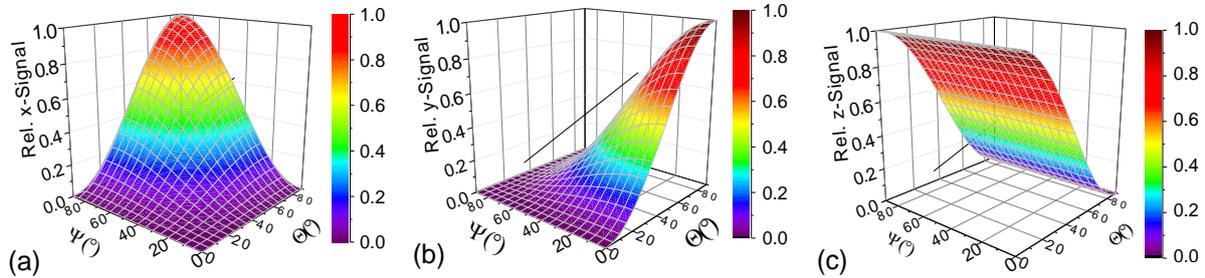


Abbildung 74: Verlauf der relativen Signalintensität aus Gleichung (59) von einem Molekül mit drei orthogonalen ÜDM (z.B.  $D_{2h}$ -Symmetrie) in Abhängigkeit der Euler-Winkel  $\Theta$  und  $\Psi$  bei einem Ordnungsfaktor  $f = 1$ . Die Abbildungen zeigen die ÜDM parallel zur a) X-, b) Y- und c) Z-Achse.

Abbildung 74 zeigt die relativen Signalintensitäten aus dem Skalarprodukt mit der Oberflächennormale bei einem Ordnungsfaktor von  $f = 1$  in Abhängigkeit der Eulerwinkel  $\Theta$  und  $\Psi$ . Für das relative Z-Signal wurde in A. 26 zusätzlich der Einfluss vom Ordnungsfaktor  $f$  abgebildet. Aus den relativen Signalintensitäten kann das Verhältnis zu einer bestimmten Schwingungsrichtung gebildet werden. In dieser Arbeit wird typischerweise das ÜDM mit Richtung der X-Achse also entlang der Polymerkette verwendet, da diese Signale intensiv und zuverlässig bestimmbar sind. Die von Gleichung (59) abgeleiteten Verhältnisse sind in Abbildung 75 veranschaulicht.

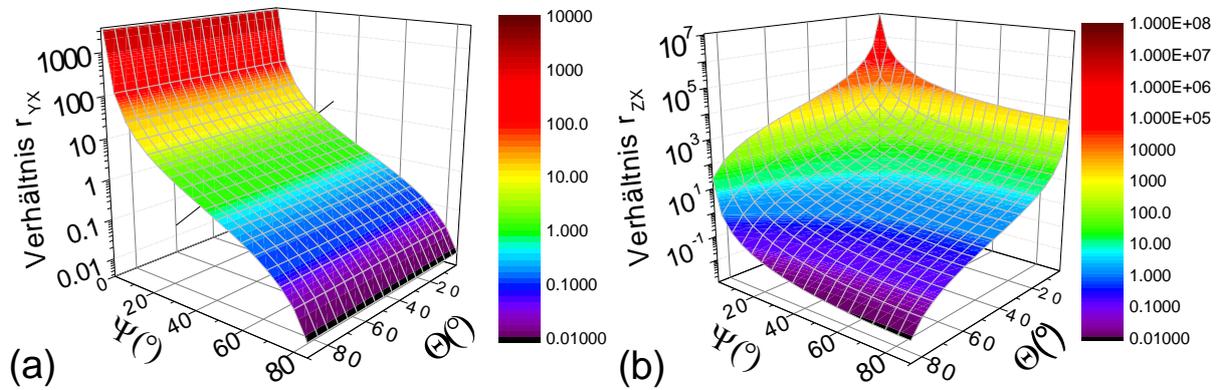


Abbildung 75: Berechnete Verhältnisse von a)  $r_{YX}$  und b)  $r_{ZX}$  für Moleküle mit der  $D_{2h}$ -Symmetrie bei einem Ordnungsfaktor  $f = 1$ . Mittels der beiden Verhältnisse kann über die Euler-Winkel  $\Theta$  und  $\Psi$  auf die Molekülorientierung geschlossen werden. Die Winkel  $\Theta$  und  $\Psi$  besitzen lineare Skala und die Verhältnisse  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$  eine logarithmische Skala.

Aus den beiden Verhältnissen  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$  kann ein nichtlineares Gleichungssystem aufgestellt werden. Wird das Gleichungssystem nach den beiden Winkeln  $\Theta$  und  $\Psi$  aufgelöst, ergibt sich:

$$\Theta = 2 \operatorname{atan} \left( \sqrt{\frac{4f - r_{yx} + 2r_{zx} + 4f r_{yx} + 4f r_{zx} \pm \sqrt{12f} \sqrt{[r_{yx} + r_{zx} + 1][f - r_{yx} + 2r_{zx} + f r_{yx} + f r_{zx}] - 1}}{2f + r_{yx} - 2r_{zx} + 2f r_{zx} + 2f r_{zx} + 1}} \right) \quad (60)$$

$$\Psi = 2 \operatorname{atan} \left( \sqrt{\frac{3f + 3r_{yx} - 3r_{zx} + 3f r_{yx} + 3f r_{zx} \pm 2 \sqrt{[f + 2r_{yx} - r_{zx} + f r_{yx} + f r_{zx} - 1][2f + r_{yx} - 2r_{zx} + 2f r_{yx} + 2f r_{zx} + 1]}}{f - r_{yx} - r_{zx} + f r_{zx} + f r_{zx} + 2}} \right) \quad (61)$$

Die Lösungen aus Gleichungen (60) und (61) ergeben numerische für alle Winkel und Ordnungsfaktoren die gleichen Werte wie die jeweiligen Formeln 12 und 13 der Veröffentlichung von Debe et al. aus dem Jahr 1984.<sup>88</sup> Die Rechnungen können folglich als zuverlässig angesehen werden und die Vektoren der ÜDM beliebig der Molekülsituation angepasst werden. Hierbei werden die Richtungen der ÜDM aus den quantenmechanischen Rechnungen verwendet. Da das Gleichungssystem unterbestimmt ist, kann der Ordnungsfaktor  $f$  nicht ermittelt werden. In den folgenden Rechnungen wird dieser daher gleich 1 gesetzt. Auch bei Abwesenheit einer Anisotropie im PM-IRRAS kann der Film in einer geordneten Struktur vorliegen. Trotzdem ist die Methode gerade bei wenig kristallinen Polymerfilmen nützlich, um eine bevorzugte Orientierung der Ketten oder Segmente relativ zur Oberfläche zu ermitteln.

#### 4.4.2.1 Bestimmung der bevorzugten Orientierung von P3HT

Bei der Reflexionsabsorptionsspektroskopie sind die absoluten Signalintensitäten von dem Einfallswinkel abhängig,<sup>287</sup> wie in Abbildung 76 a) für einen P3HT-Film mit 50 nm Schichtdicke dargestellt ist. Die Signalintensität steigt aufgrund der größeren Weglänge im Film und der Auswahlregel für Metallsubstrate stark an.<sup>287</sup> Die Auswahlregel für Metallsubstrate gilt für den untersuchten Wellenzahlbereich für die Filme mit Schichtdicken von wenigen hundert Nanometern.<sup>287</sup> In A. 36 ist Beispiel dieser Auswirkung auf s- und p-polarisierte Strahlung für jeweils einen a) dünnen und b) einen dicken Film dargestellt. Sind die Filme zu dick, zeigt sich auch für s-polarisiertes Licht bei großen Wellenzahlen ein Signal im Spektrum. Für ausreichend dünne Filme sind die relativen Signale unabhängig vom Einfallswinkel. Die IRRAS und PM-IRRAS-Spektren aus Abbildung 76 b) wurden auf die Bande bei  $1466\text{ cm}^{-1}$  normiert. Die Ergebnisse der beiden Experimente zeigen einen relativen Fehler von  $\pm 8\%$ , wobei dieser durch längeres Abpumpen und Messen reduziert werden kann, da die IRRAS-Messungen empfindlich für störendes  $\text{CO}_2$  oder atmosphärisches Wasser ist. In weiteren Versuchen wurde stets PM-IRRAS bei einem Einfallswinkel von  $80^\circ$  verwendet, um ein gutes Signal zu erhalten und atmosphärische Artefakte zu vermeiden.

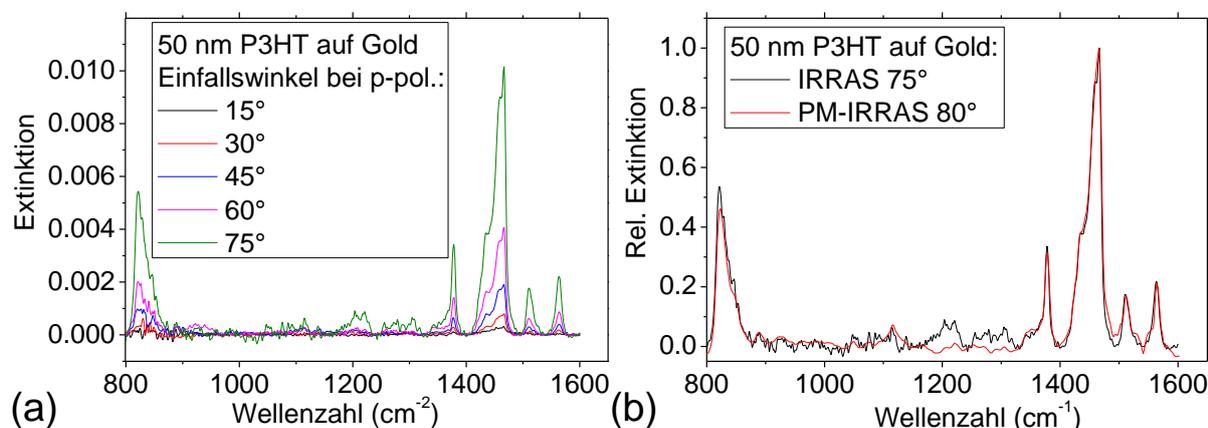


Abbildung 76: Vergleich der experimentellen Bedingungen von IRRAS- und PM-IRRAS-Reflexionsexperimenten. Winkelabhängigkeit a) der IRRAS-Signale zwischen  $15^\circ$  und  $75^\circ$  Einfallswinkel bei p-polarisierter Strahlung. Vergleich b) der relativen Intensitäten von IRRAS bei  $75^\circ$  Einfallswinkel und PM-IRRAS bei  $80^\circ$  Einfallswinkel.

Als Anwendungsbeispiel für eine  $C_1$ -Symmetrie wird P3HT ausgewählt, da es für den substituierten Thiophen-Ring keine drei isolierten Signale mit orthogonaler Richtung der ÜDM gibt. Zur Bestimmung der Orientierung werden die drei Schwingungen bei  $820$ ,  $1510$  und  $1560\text{ cm}^{-1}$  verwendet, mit Richtung jeweils out-of-plane der Ringebene, entlang der Thiophen-Polymerkette und in-plane im schrägen Winkel zum Polymerrückgrat. Die Zuordnung der Banden bei  $1510$  und  $1560\text{ cm}^{-1}$  entspricht in der Notation von Brambilla et al. der  $\omega_3$ - und  $\omega_4$ -Schwingung von P3HT.<sup>276</sup> Die Richtungen der ÜDM der Banden bei  $820$  und  $1510\text{ cm}^{-1}$  liegen jeweils parallel zur Z- und X-Achse.

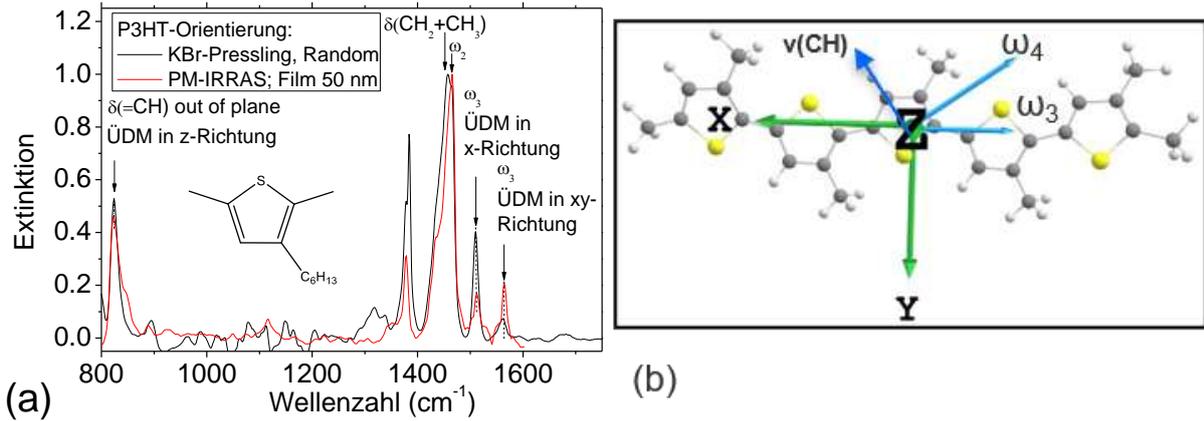


Abbildung 77: Orientierungsanalyse eines P3HT-Films mit 50 nm Schichtdicke. Gegenüberstellung von a) P3HT im KBr-Pressling (schwarz) und in einem 50 nm dicken Film auf einer Goldoberfläche, der mit PM-IRRAS (rot) vermessen wurde. Veranschaulichung der b) berechneten Richtungen der ÜDM von den Schwingungen  $\omega_3$  bei  $1510 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_4$  bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$ .

Die in Abbildung 77 b) dargestellte Richtung der  $\omega_4$ -Bande bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  wurde über eine Mittelung aus mehreren quantenmechanischen Rechnungen ermittelt und besitzt einen Winkel von  $35^\circ \pm 10^\circ$  zur Richtung der X-Achse. Die Kalkulationen der gemittelten Richtung für  $\omega_4$  von P3HT enthält die Kettenlängen vom Dimer bis zum Pentamer. Ein Vergleich zwischen den IR-Spektren eines Presslings mit den PM-IRRAS auf einer Goldoberfläche ist in Abbildung 77 a) dargestellt. Dabei sind im Film die relativen Intensitäten der Banden bei  $820 \text{ cm}^{-1}$  etwa gleich, bei  $1510 \text{ cm}^{-1}$  kleiner und bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  größer als im Pressling. Anhand der relativen Intensitäten zwischen den Messungen lässt sich auf eine bevorzugte „Edge-on“-Orientierung des P3HT-Films auf Gold schließen. Die  $\omega_4$ -Schwingung mit einem Y-Anteil besitzt die größte relative Intensität und der Winkel dieses Vektors besitzt folglich den kleinsten Winkel zur Oberflächennormale. Dahingegen ist das ÜDM der  $\omega_3$ -Schwingung weitestgehend parallel zur Substratoberfläche, womit die Polymerkette bevorzugt entlang der Substratoberfläche verläuft. Für quantitative Berechnungen muss die dreidimensionale Richtung des ÜDMs der  $\omega_4$ -Schwingung anstelle eines normierten Y-Vektors verwendet werden:

$$\vec{v}_Y = \begin{pmatrix} \sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (62)$$

Wobei  $\varphi$  der Winkel zwischen Richtung des ÜDM der Bande mit Y-Komponente und der Y-Achse ist. Eine vektorielle Berechnung der relativen Signalintensitäten der drei ausgewählten Schwingungen mit Matlab ergibt die in Abbildung 78 dargestellten Verhältnisse  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$  für das quantenmechanisch berechnete Modell von P3HT. Die relative Intensität der Bande mit Y-Komponente folgt für einen Ordnungsfaktor  $f = 1$  einer relativen Signalintensität von:

$$I_Y^{rel.} = [\sin(\varphi) \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\psi) + \cos(\varphi) \cdot \sin(\theta) \cos(\psi)]^2 \quad (63)$$

Das theoretische numerische Verhältnis von  $r_{ZX}$  für den 50 nm dicken P3HT-Film ist numerisch gleich, wie  $r_{ZX}$  von Debe mit einer  $D_{2h}$ -Symmetrie, weil die Einheitsvektoren für X und Z gleich definiert sind:

$$r_{ZX}^{rel.} = \frac{[\cos(\theta)]^2}{[\sin(\theta) \cdot \sin(\psi)]^2} \quad (64)$$

Das theoretische Verhältnis von  $r_{YX}$  für beliebige Vektoren der ÜDM in der xy-Ebene ist gegeben durch:

$$r_{YX}^{rel.} = \frac{[\sin(\varphi) \cdot \sin(\Theta) \cdot \sin(\Psi) + \cos(\varphi) \cdot \sin(\Theta) \cos(\Psi)]^2}{[\sin(\Theta) \cdot \sin(\Psi)]^2} \quad (65)$$

Das simulierte Modell von P3HT (Abbildung 78 a) besitzt ein zur  $D_{2h}$ -Symmetrie (Abbildung 75 a) unterschiedliches Verhältnis von  $r_{YX}$ . Die aus den Spektren entnommenen Verhältnisse für  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$  sind jeweils 7,0 und 2,1. Das numerische Modell liefert für die beiden Verhältnisse für die Eulerwinkel  $\Theta$  und  $\Psi$  jeweils einen Winkel von  $68^\circ$  und  $18^\circ$  unter der Annahme, dass der Ordnungsfaktor  $f = 1$  ist.

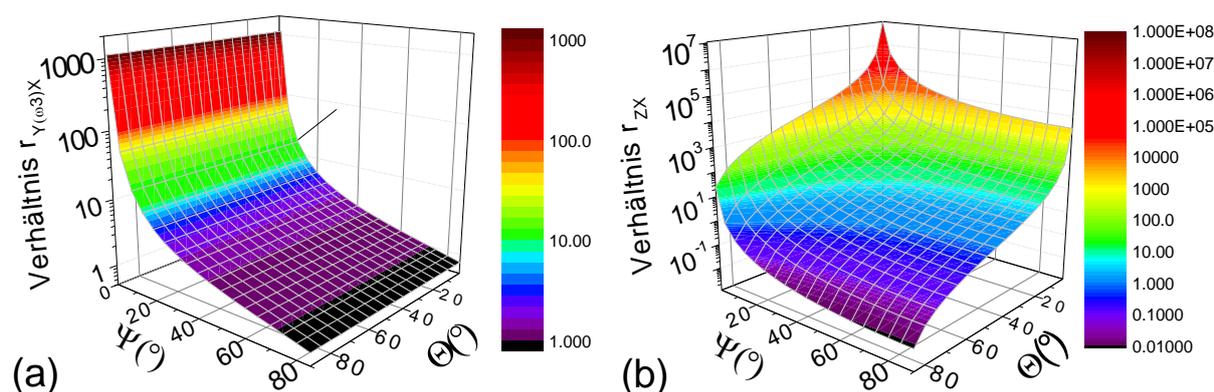


Abbildung 78: Berechnete theoretische Verhältnisse von a)  $r_{y(\omega_4)X}$  und b)  $r_{ZX}$  für P3HT bei einem Ordnungsfaktor  $f=1$ . Als repräsentative Schwingungen in x-, y- und z-Richtung wurden die Banden bei  $1510 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1560 \text{ cm}^{-1}$  und  $820 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die  $\omega_4$ -Bande bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  liegt in der xy-Ebene und hat einen berechneten Winkel von  $35^\circ$  zur  $\omega_3$ -Bande. Das Verhältnis  $r_{YX}$  wird aus den simulierten Intensitäten der  $\omega_4$ -Bande und  $\omega_3$ -Bande in Abhängigkeit der Eulerwinkel berechnet.

Mit den Euler-Winkeln lässt sich aus Theta direkt der Winkel vom ÜDM der Z-Richtung, also dem Verkipfungswinkel zwischen Molekülebene und Substratoberfläche, entnehmen. Psi beeinflusst die übrigen beiden Vektoren durch eine Drehung um die verkippte Z-Achse. Der Bezug zwischen raumfestem und körperfestem Koordinatensystem erlaubt eine Bestimmung der Winkel von Molekülachsen und Substratoberfläche. Insofern sind  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  definiert als Winkel zwischen den jeweiligen Richtungen der ÜDM zur Substratoberfläche. Im Fall von P3HT geben  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  die Winkel der Richtungen der ÜDM der jeweiligen Banden bei  $820$ ,  $1510$  und  $1560 \text{ cm}^{-1}$  zur Oberfläche an. Die Schwingung bei  $1510 \text{ cm}^{-1}$  besitzt mit  $16,7^\circ$  den kleinsten Winkel vom ÜDM zur Oberfläche, gefolgt von der out-of-plane Schwingung bei  $820 \text{ cm}^{-1}$ , die einen Winkel von  $22^\circ$  hat. Die beiden Vektoren kennzeichnen jeweils die körpereigenen X- und Z-Koordinatenachsen. Die Schwingung bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  steht mit der Richtung des ÜDM in einem Winkel  $\beta$  von  $48^\circ$  zur Oberfläche. Die molekulare körperfeste Y-Koordinatenachse steht bei einem angenommenen Ordnungsfaktor von 1 in einem Winkel von  $62^\circ$  zur Oberfläche. Die ermittelten Winkel bestätigen die obige qualitative Vorhersage einer bevorzugten „Edge-on“-Orientierung von P3HT aus dem Spektrum von Abbildung 77 a).

Die Orientierung von P3HT ist dabei abhängig von der Schichtdicke des Polymerfilms. Besitzt der P3HT-Film eine Schichtdicke  $150 \text{ nm}$ , verändern sich die Verhältnisse von  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$  zu  $3,3$  und  $1,65$ . Das entspricht den Euler-Winkeln  $\Theta$  und  $\Psi$  von jeweils  $58^\circ$  und  $30^\circ$ , woraus für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  jeweils  $25^\circ$ ,  $51^\circ$  und  $32^\circ$  folgt. Das Polymerrückgrat von P3HT besitzt für dicke Filme einen größeren Winkel zur Substratoberfläche. Die bevorzugte Orientierung ist auch bei dem  $150 \text{ nm}$  dicken P3HT-Filmen deutlich „edge-on“ angeordnet.

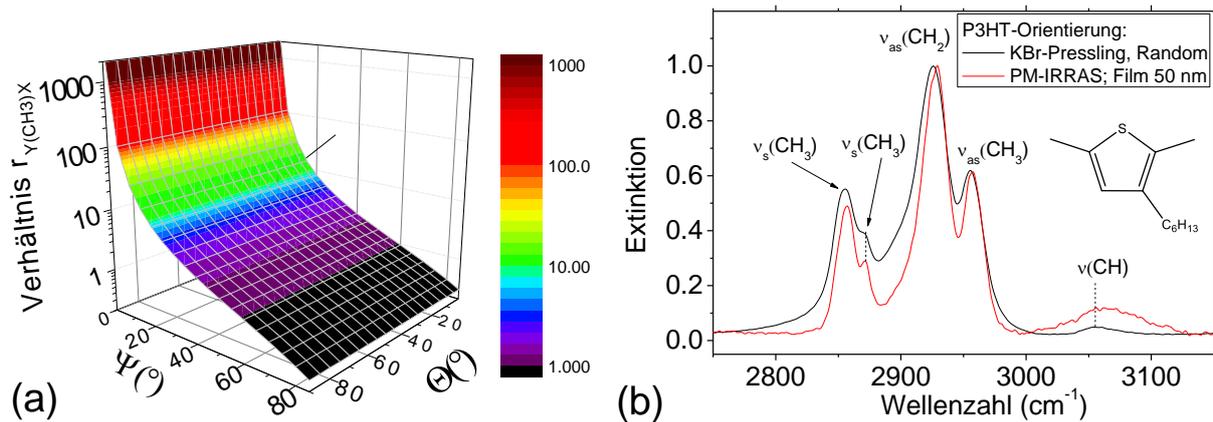


Abbildung 79: Berechnete Verhältnisse von a)  $r_{YX}$  für P3HT bei einem Ordnungsfaktor  $f = 1$ . Als repräsentative Schwingungen in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung wurden die Banden bei jeweils  $1510 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3054 \text{ cm}^{-1}$  und  $820 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die aromatische CH-Streckschwingung bei  $3054 \text{ cm}^{-1}$  liegt in der XY-Ebene und hat einen Winkel von  $62^\circ$  zur X-Achse. Das Verhältnis  $r_{YX}$  wird aus den theoretischen Intensitäten der CH-Bande und  $\omega_3$ -Bande berechnet.

Da die Richtung des ÜDM von dem Signal bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  nur über quantenmechanischen Berechnungen zugänglich war und um den Fehler in der Orientierungsbestimmung abschätzen zu können, wird eine weitere Schwingung in der XY-Richtung hinzugenommen. Die aromatische C-H-Streckschwingung bei  $3054 \text{ cm}^{-1}$  steht in einem Winkel von  $62^\circ$  zur X-Achse (Abbildung 77 b) und wird zur Bestimmung der Orientierung anstelle der Bande bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die Richtung des ÜDM der aromatischen Streckschwingung kann auch ohne quantenmechanische Rechnung abgeleitet werden, da es sich um eine Valenzschwingung handelt. Der Vektor mit Y-Komponente ist über den Winkel  $\varphi = 28^\circ$  durch Gleichung (62) definiert.

Wegen der geänderten Geometrie der ÜDM wird die Rechnung der relativen Verhältnisse mit den geänderten Parametern durchgeführt. Die Berechnung des Verhältnisses  $r_{ZX}$  bleibt unverändert zu Abbildung 78 b), weil die X- und Z-Bande unverändert bleiben. Die abgeänderte Vektorrichtung der in der XY-Ebene liegenden Y-Bande ergibt eine zu Abbildung 78 a) unterschiedliche Winkelabhängigkeit des  $r_{YX}$ -Verhältnisses, das in Abbildung 79 a) dargestellt ist. Aus den in Abbildung 79 b) Spektren ergibt sich im PM-IRRAS des 50 nm dicken Films eine erhöhte relative Intensität der aromatischen CH-Streckschwingung verglichen zu den zufällig orientierten P3HT-Molekülen im KBr-Pressling. Das durch die Bandenauswahl veränderte Verhältnis  $r_{YX}$  beträgt 8,2. Die Eulerwinkel  $\Theta$  und  $\Psi$  ergeben für den 50 nm P3HT-Film jeweils  $65^\circ$  und  $20^\circ$ , wenn ein Ordnungsfaktor von 100 % angenommen wird. Die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  entsprechen jeweils  $18^\circ$ ,  $64^\circ$  und  $25^\circ$  zur Substratoberfläche. Die körpereigene Y-Achse steht in einem Winkel von  $58^\circ$  zur Substratoberfläche.

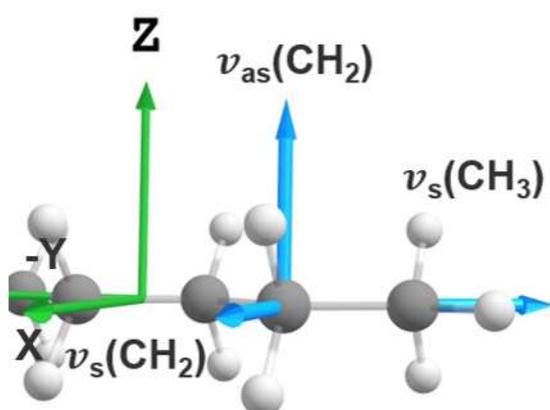


Abbildung 80: Darstellung der terminalen Hexylgruppe der aliphatischen Seitenkette von P3HT. Vektorielle Richtung der beiden orthogonalen ÜDM von symmetrischen und asymmetrischen Methylschwingungen, die jeweils parallel der körpereigenen X- und Z-Achse verlaufen. Die symmetrische Streckschwingung der Methylgruppe ist in der XY-Ebene um  $34^\circ \pm 5^\circ$  gegen die körpereigene Y-Achse verkippt. Das körpereigene Koordinatensystem der Seitenkette ist unabhängig von dem Koordinatensystem des Thiophenrückgrats von P3HT.

Neben der Orientierung der Thiophen-Einheiten, die das Polymerrückgrat bilden, können durch die Methode auch Rückschlüsse auf eine Orientierung der Hexyl-Seitenketten gezogen werden. Das Spektrum von Abbildung 79 b) zeigt die symmetrischen und asymmetrischen C-H-Streckschwingungen der unverzweigten Alkylkette. Die Position der symmetrischen und asymmetrischen Methylsignale befinden sich im Film und im KBr-Pressling bei der jeweiligen Wellenzahl 2871 und 2956  $\text{cm}^{-1}$ . Die Halbwertsbreite der Signale ist im Film kleiner, woraus geschlossen werden kann, dass im Film ein höherer Grad an Kristallinität vorliegt. Die Bandenlage der symmetrischen und asymmetrischen Methylensignale ist hingegen beim Film mit 2858 und 2929  $\text{cm}^{-1}$  höher als beim KBr-Pressling, dessen Signale bei 2854 und 2926  $\text{cm}^{-1}$  vorkommen. Eine Bandenposition bei größeren Wellenzahlen deutet auf eine Gauche-Konformation der Seitenkette. Eine vollständig windschiefe Gauche-Konformation besitzt eine um 15  $\text{cm}^{-1}$  blauverschobene Bandenlage gegenüber der perfekt gestaffelten Anti-Konformation.<sup>288,289</sup> Insofern besitzen die Methylensignale im Pressling eine größere Mischung aus Gauche- und Anti-Konformation, weil die Halbwertsbreite größer als im Film ist.

Mit den Informationen über die Richtungen der CH-Streckschwingungen aus Abbildung 80 können aus den Signalintensitäten Schlussfolgerungen über Orientierung der Seitenkette erlangt werden. Es wird hierfür ein neues körpereigenes Koordinatensystem für die Hexyl-Seitenkette definiert. Die Richtung des ÜDM der symmetrischen und asymmetrischen Methylenschwingung wird in je X- und Z-Achse des körpereigenen Hexy-Koordinatensystems gelegt. Die symmetrische Methylschwingung liegt in der XY-Ebene und ist DFR-Rechnungen zufolge um  $34^\circ$  gegen die Y-Achse verschoben. Das ÜDM der symmetrischen Methylschwingung ist in der xy-Ebene mit einem Winkel von  $\varphi = 34^\circ \pm 5^\circ$  zur y-Achse.

Die Richtung des ÜDM wurde über DFT-Berechnungen von P3HT vollständiger anti-Konformation ermittelt. Der für die Rechnung benutzte Vektor für die symmetrische Methylenstreckschwingung ist:

$$\vec{v}_{CH_3^{sym}} = \begin{pmatrix} \sin(-34^\circ) \\ \cos(-34^\circ) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (66)$$

Aus der neu definierten Geometrie können die winkelabhängigen Verhältnisse aus Abbildung 81 a) berechnet werden. In Abbildung 81 b) ist die Anpassung der Signale von P3HT-KBr-Pressling aus der Transmissionsmessung und P3HT-Film im PM-IRRAS nach Gaußkurven dargestellt. Da die Methylschwingung eine geringe Intensität besitzt und über eine Anpassung ermittelt werden musste, ist das Verhältnis  $r_{Y(CH_3)_X}$  mit einem größeren Fehler behaftet.

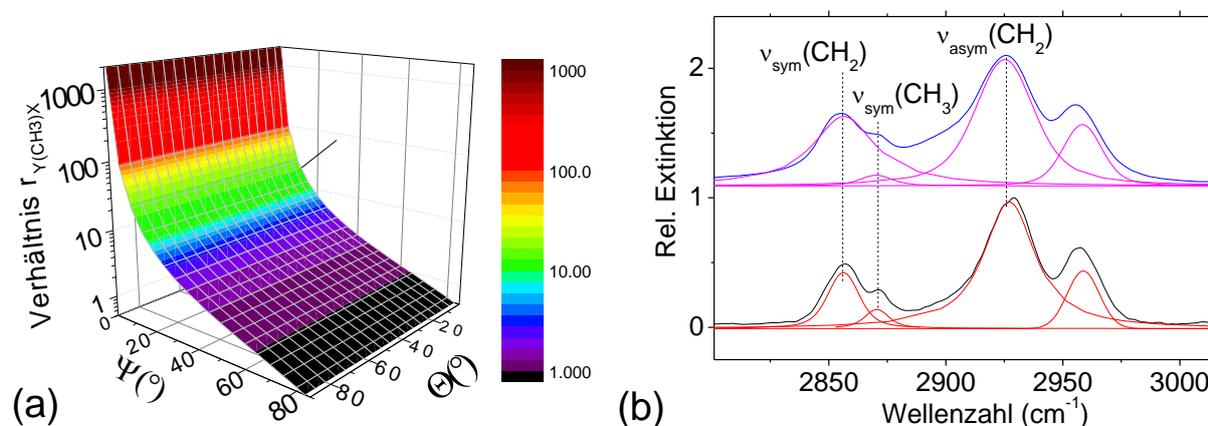


Abbildung 81: Berechnete Verhältnisse von a)  $r_{YX}$  für die Hexyl-Seitenkette von P3HT bei einem Ordnungsfaktor  $f=1$ . Als repräsentative Schwingungen in X-, Y- und Z-Richtung wurden die Alkyl-Banden bei jeweils 2858  $\text{cm}^{-1}$ , 2871  $\text{cm}^{-1}$  und 2929  $\text{cm}^{-1}$  verwendet. Die symmetrische  $CH_3$ -Streckschwingung bei 2871  $\text{cm}^{-1}$  liegt in der XY-Ebene und hat einen Winkel von  $34^\circ$  zur Y-Achse. Die Verhältnisse werden aus b) den integrierten Signalintensitäten der Gauß-Anpassung berechnet.

Die einzelnen angepassten Kurven aus Abbildung 81 b) wurden integriert und ergeben die Verhältnisse  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$  von jeweils 2,0 und 1,3. Mithilfe der in Abbildung 81 a) und Abbildung 78 b) dargestellten Berechnung können für die Hexyl-Seitenketten die Eulerwinkel  $\Theta$  und  $\Psi$  von je  $51^\circ$  und  $45^\circ$  ermittelt werden. Die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  für die Methylkette sind jeweils  $33,3^\circ$ ,  $50,4^\circ$  und  $39^\circ$ , wobei die körpereigene Y-Achse mit einem Winkel von  $33,3^\circ$  denselben Winkel wie die X-Achse besitzt. Es steht somit das ÜDM der Methylgruppe im kleinsten Winkel zur Oberflächennormale.

#### 4.4.2.2 Bestimmung der Orientierung von PCPDTBT

Der direkte Vergleich der relativen Signalintensitäten von PCPDTBT-Pressling und -Film (150 nm) aus dem Spektrum in Abbildung 82 a) zeigt Unterschiede zwischen Schwingungen unterschiedlicher ÜDM-Richtungen. Die drei für die Auswertung der verbrückten Thiophen-Einheit benutzbaren Signale mit ÜDM in X-, XY- und Z-Richtung sind die Extinktionsbanden bei je  $1506$ ,  $1532$  und  $824$   $\text{cm}^{-1}$ . Die Signale stehen in guter Übereinstimmung mit den DFT-Berechnungen, die je  $1492$ ,  $1543$  und  $823$   $\text{cm}^{-1}$  vorhersagen (Abbildung 82 b).

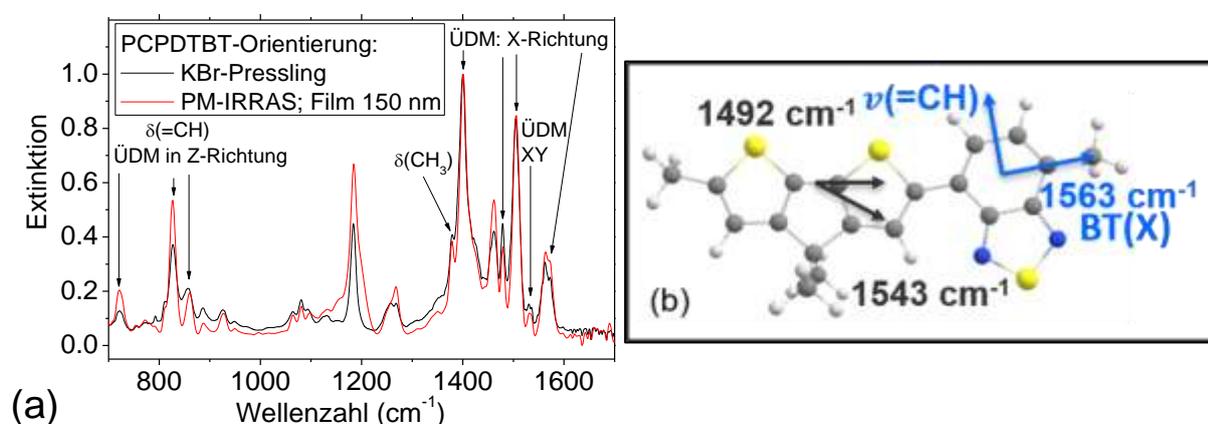


Abbildung 82: Orientierungsanalyse eines PCPDTBT-Films mit einer Schichtdicke von 150 nm. Gegenüberstellung von a) PCPDTBT im KBr-Pressling (schwarz) und in einem 150 nm dicken Film auf einer Goldoberfläche (rot). b) Veranschaulichung der berechneten Richtungen der ÜDM von den für die Auswertung genutzten Schwingungen. Die Richtungen der ÜDM der CPDT-Einheit sind in Schwarz und die der BT-Einheit in Blau dargestellt.

Weiterhin wurden für das BT-Segment die drei orthogonalen Banden in X-, Y- und Z-Richtung bei jeweils  $1572$ ,  $3066$  und  $720$   $\text{cm}^{-1}$  ausgewählt. Die IR-Banden der BT-Einheit bei  $641$  und  $1572$   $\text{cm}^{-1}$  sind symmetrische „out-of-plane“- BT(Z) und „in-plane“-Deformationsschwingungen BT(X). Die BT(X)-Schwingung ist gegenüber der DFT-Rechnung mit  $1563$   $\text{cm}^{-1}$  um  $9$   $\text{cm}^{-1}$  verschoben. Die von der aromatischen BT-Einheit stammende Bande  $\nu(=CH)$  bei  $3066$   $\text{cm}^{-1}$  ist eine symmetrische C-H-Streckschwingung (siehe Abbildung 82 b). Eine vollständige Zuordnung der Signale von PCPDTBT mit Literaturvergleich ist in A. 41 aufgelistet. Ein Vergleich zwischen Pressling und Film zeigt, dass die Schwingungen in Z- und Y-Richtung im Film intensiver sind als die Banden in X-Richtung. Qualitativ deutet dies darauf, dass das Polymerrückgrat der BT-Segmente eher parallel zur Oberfläche orientiert ist. Da die Bande mit ÜDM in Z-Richtung die größte relative Signalintensität besitzt, kann qualitativ von einer bevorzugten „face-on“-Orientierung ausgegangen werden.

Die X- und Y-Richtungen der ÜDM sind in Abbildung 82 b) schematisch dargestellt. Die ÜDM der drei Schwingungen der BT-Einheit sind orthogonal, weshalb für die Auswertung näherungsweise eine  $D_{2h}$ -Symmetrie aus Abbildung 75 angenommen wird. Die Verhältnisse  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$  der BT-Einheit entsprechen jeweils 1,4 und 2,2. Aus Gleichung (60) und (61) ergibt sich für  $f = 1$  ein Winkel von  $44^\circ$  und  $40^\circ$  für jeweils  $\Theta$  und  $\Psi$ . Die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sind jeweils  $26^\circ$ ,  $32^\circ$  und  $46^\circ$  zur Substratoberfläche. Da  $\gamma$  den größten Winkel zur Oberfläche besitzt, wird der 150 nm dicke PCPDTBT-Film auf Gold durch eine leicht bevorzugte „face-on“-Orientierung geprägt.

#### 4.4.2.3 Bestimmung der Orientierung von PDTSTzTz

Das Polymer PDTSTzTz besitzt keine drei Schwingungen mit orthogonalen ÜDM, die isoliert auftreten. Für die X-Achse wird die Bande bei  $1490\text{ cm}^{-1}$  verwendet, aber auch die Schwingung bei  $1352\text{ cm}^{-1}$  könnte beispielsweise verwendet werden. Deutlich verstärkt werden im PM-IRRAS die Schwingungen mit ÜDM parallel zur Z-Achse bei  $820$  und  $750\text{ cm}^{-1}$ . Im Molekül konnte keine isolierte Schwingung mit reinem ÜDM parallel zur definierten körperfesten Y-Achse ausfindig gemacht werden. Dementsprechend wird die Schwingung bei  $1550\text{ cm}^{-1}$ , die quantenchemischen Rechnungen zufolge ein ÜDM mit einem Winkel von  $60^\circ \pm 10^\circ$  zur X-Achse besitzt, für diese Richtungskomponente verwendet. Die relativen Signale aus dem basislinienkorrigierten PDTSTzTz-Spektrum in Abbildung 83 a) deuten auf eine bevorzugte „face-on“-Orientierung hin. Eine Veranschaulichung der körperfesten Molekülachsen ist in Abbildung 83 b) schematisch in Blau dargestellt.

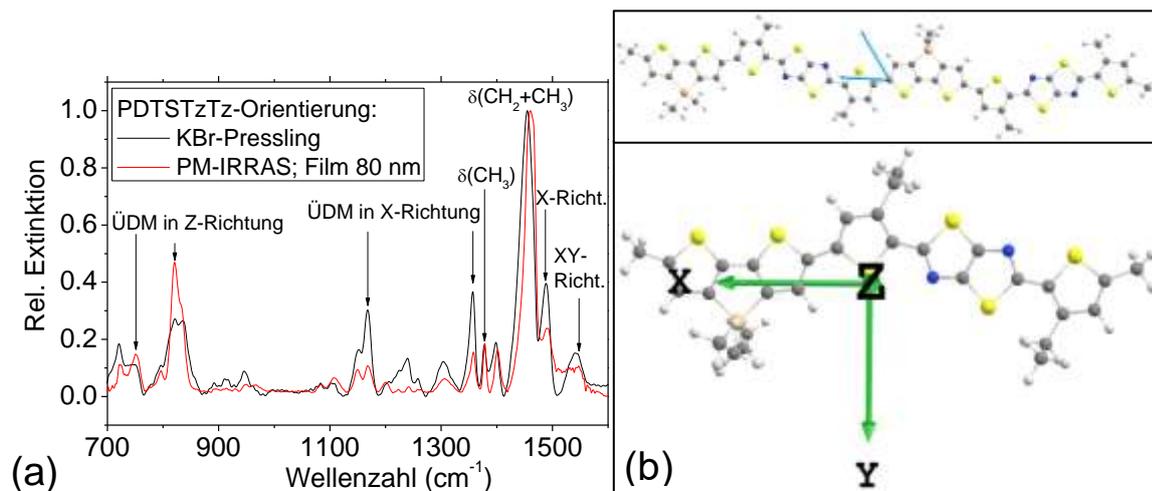


Abbildung 83: Orientierungsanalyse eines PDTSTzTz-Films mit einer Schichtdicke von 80 nm. Gegenüberstellung von a) PDTSTzTz im KBr-Pressling (schwarz) und in einem 80 nm dicken Film auf einer Goldoberfläche. Veranschaulichung der berechneten Richtungen der ÜDM von den für die Auswertung genutzten Schwingungen.

Der Vektor für die Richtung des ÜDM von der Bande bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  wird durch Gleichung (66) mit den Winkel  $\varphi = 30^\circ$  gegeben. Unter der Annahme, dass die Bande bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  einen Winkel von  $60^\circ$  zur X-Achse besitzt, wird die winkelabhängige relative Signalintensität der drei Banden mit Matlab numerisch berechnet. Die für einen angenommenen Ordnungsfaktor  $f = 1$  aus Gleichung (65) berechneten relativen Verhältnisse von  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$  sind in Abbildung 84 a) und b) dargestellt.

Der bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Rakel hergestellte PDTSTzTz-Film mit einer Schichtdicke von 80 nm besitzt die Verhältnisse  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$  von jeweils 1,3 und 8,2. Daraus ergeben sich die Eulerwinkel  $\Theta$  und  $\Psi$  von jeweils  $24^\circ$  und  $53^\circ$ . Die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sind jeweils  $18^\circ$ ,  $22^\circ$  und  $66^\circ$ , wobei die Y-Achse in einem Winkel von  $14^\circ$  zur Substratoberfläche steht. Um die Auswirkung einer nachträglichen Temperaturbehandlung zu untersuchen, wird der Film auf  $140\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend mit einem Temperaturgradienten von 0,5 Grad pro Minute abgekühlt. Die aus den Spektren extrahierten Verhältnisse des 80 nm dicken PDTSTzTz-Films, der bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt und anschließend bei  $140\text{ }^\circ\text{C}$  getempert wurde, sind 1,7 und 11 für  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$ . Es ergeben sich die Eulerwinkel  $\Theta$  und  $\Psi$  von jeweils  $22,5^\circ$  und  $47,5^\circ$ . Die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sind jeweils  $16,4^\circ$ ,  $21,4^\circ$  und  $67,5^\circ$ , wobei die Y-Achse in einem Winkel von  $15^\circ$  zur Substratoberfläche steht. Aus diesen Winkeln folgt für dünne PDTSTzTz-Filme eine deutliche Bevorzugung der „face-on“-Orientierung. Das Polymerrückgrat steht in einem flachen Winkel von  $16,4^\circ$  zur Substratoberfläche. Die berechnete bevorzugte Orientierung ändert sich durch die Temperaturbehandlung bei  $140\text{ }^\circ\text{C}$  nur leicht und liegt möglicherweise innerhalb des Fehlers.

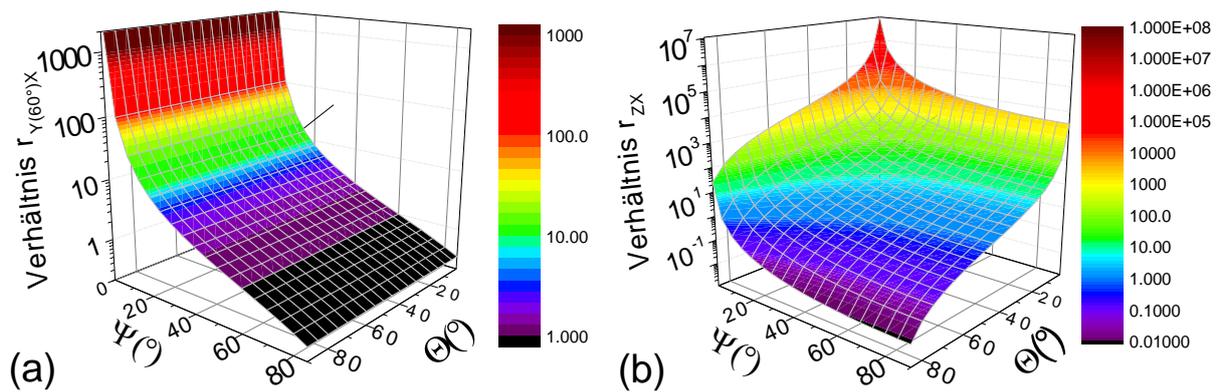


Abbildung 84: Berechnete Verhältnisse von a)  $r_{YX}$  und b)  $r_{zx}$  für PDTSTzTz bei einem Ordnungsfaktor von  $f=1$ . Als repräsentative Schwingungen in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung wurden die Banden bei  $820\text{ cm}^{-1}$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die Bande bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  liegt quantenmechanischen Berechnungen zufolge in der  $xy$ -Ebene und hat einen Winkel von  $60^\circ$  zur  $X$ -Achse.

#### 4.4.3 Transmissionsexperimente

Eine Orientierungsbestimmung über PM-IRRAS besitzt Limitierungen, die intrinsisch für die Methode sind. So kann aufgrund der Metalloberflächenauswahlregel die azimutale Orientierung nicht bestimmt werden und die Filme sind in der Schichtdicke auf die Nanoskala limitiert. Weiterhin kann der Ordnungsfaktor  $f$  mit der Methode von Kapitel 4.4.2 nicht bestimmt werden, weil nur Absorption in einer Raumrichtung möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher nach einer spektroskopischen Methode geforscht, welche diese Limitierungen nicht besitzt. In der Literatur ist die verkippte Transmission von dünnen Filmen im mittleren IR eine vielversprechende und kostengünstige Methode zur Untersuchung von Polymerfilmen, da eine Orientierungsbestimmung der einzelnen Segmente und Seitenketten möglich ist. Die Techniken sind unter den Namen „p-Polarized Multiple-Angle Incidence Resolution Spectroscopy“ (pMAIRS) von Hasegawa<sup>290–296</sup> und „infrared transitionmoment orientational analysis“ (IR-TMOA) von Kremer<sup>297–300</sup> veröffentlicht. Die Orientierungsbestimmung verwendet die Extinktion von Schwingungsbanden mit unterschiedlichen ÜDM zur Bestimmung der Orientierung relativ zum Substrat. Die Methode nutzt eine Näherung für schwach doppelbrechende Schichten und besitzt für organische Polymere einen theoretisch geschätzten Fehler von  $5^\circ$ .<sup>297,298</sup>

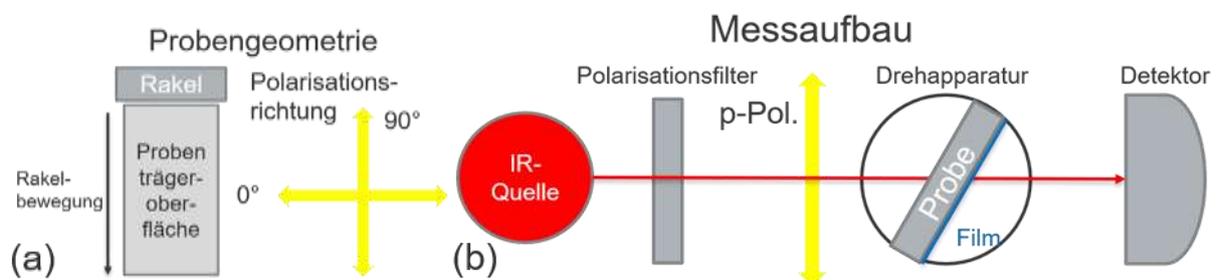


Abbildung 85: Messgeometrie für Transmissionsexperimente im IR-Bereich zur Bestimmung einer bevorzugten Orientierung von Polymerfilmen. Die a) Probengeometrie (mit Ansicht auf die Substratoberfläche) wurde relativ zur Richtung bei der Filmherstellung beibehalten. Der b) Messaufbau im FTIR-Spektrometer mit Ansicht von oben. Der Polarisationsfilter wird stufenweise variiert, um Einstellungen von  $p$ - zu  $s$ -polarisierter Strahlung zu gewährleisten. Die Filmoberfläche ist auf der dem Detektor zugewandten Seite des Substrates.

Zur Umsetzung der Technik in einem Vertex 70v wurde ein Aufbau konzipiert, der schematisch in Abbildung 85 dargestellt ist. Hierbei wird die Probengeometrie für alle hergestellten Filme beibehalten, damit eine eventuell vorhandene azimutale Orientierung untersucht werden kann. Die Richtung der Bewegung der Rakel beim Ziehen des Filmes ist parallel zur späteren p-Polarisation bei Verkippung um den Winkel  $\eta$  in der Messapparatur. Ist der Film nicht verkippert, entspricht diese Polarisator-Einstellung dem Winkel  $\zeta = 90^\circ$ . Eine Einstellung von  $\zeta = 0^\circ$  im Polarisationsfilter ergibt eine Polarisation des elektrischen Feldes in Richtung quer zur Ziehrichtung des Filmes. Bei Verkippung erzeugt der Polarisationsfilter bei  $\zeta = 0^\circ$  eine s-Polarisationsrichtung. Die Drehapparatur gewährleistet Messungen bei Verkippung bis  $\eta = 60^\circ$  ohne Behinderung des Strahlengangs. Vor einer Messung wurde überprüft, ob Intensitätsverluste durch eine Verschiebung des Strahls aufgrund von Lichtbrechung vorhanden waren. Für Drehwinkel  $\eta$  bis  $60^\circ$  können zuverlässige Transmissionsexperimente mit dem konzipierten Aufbau im Vertex 70v durchgeführt werden. Bei größeren Winkeln ab  $\eta = 70^\circ$  können Verluste des Strahls nicht mehr ausgeschlossen werden. Die Untersuchungen wurden daher auf Winkel  $\eta$  von  $0^\circ$  bis  $60^\circ$  limitiert. Als Referenz diente ein KBr-Einkristall (Korth-Kristalle, 45x20x4), der in allen Winkel- und Polarisations-einstellungen vermessen wurde. Die Einkanal-spektren gemessenen Filme wurden auf die jeweils gleiche Konfiguration der Polarisations-einstellung referenziert, in Extinktionsspektren konvertiert und mit einer Basislinie korrigiert. Der untersuchte Messpunkt besitzt einen Durchmesser von 3,4 Millimeter und wird bei Verkippung um  $60^\circ$  zu einer Ellipse mit einem zweiten Durchmesser von 6,8 Millimeter Länge.

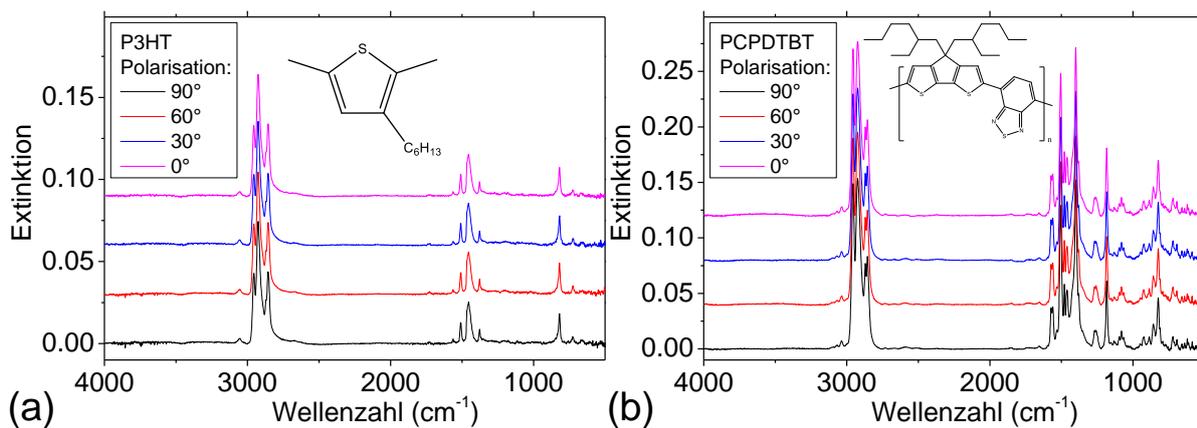


Abbildung 86: Polarisationsabhängige Experimente von a) einem P3HT-Film mit 460 nm Schichtdicke und b) einem PCPDTBT-Film mit 700 nm Schichtdicke in normaler Transmission zur Untersuchung der azimutalen Orientierung.

Bei keinem der in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Polymerfilme auf KBr-Einkristallen war eine bevorzugte azimutale Orientierung festzustellen. In Abbildung 86 sind exemplarisch Spektren von a) P3HT- und b) PCPDTBT-Filmen dargestellt, die bei einem Einfallswinkel  $\eta$  von  $0^\circ$  keinen linearen Dichroismus aufweisen. Diese Beobachtung gilt unabhängig von der Schichtdicke und der nachfolgenden Temperaturbehandlung für alle untersuchten Polymerfilme: P3HT, PCPDTBT, PDTSTzTz, PCPDTQ, PCPDTTBTT, PCPDTzTBTT, PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>, PEDPPFCPDT, PEDPPTBDT, PEDPPTCPDT und PEDPPTDTP. Für die genannten Polymere kann eine makroskopische azimutale Vorzugsrichtung, die bei der Filmherstellung (bspw. durch die Rakelbewegung) entstehen könnte, ausgeschlossen werden. Alle Polymerfilme sind demnach auf Größenordnung des untersuchten Messpunktes symmetrisch gegenüber einer Drehung um die z-Achse.

Die Intensität einer Bande ist abhängig vom Quadrat der Übergangswahrscheinlichkeit, die durch Fermis Goldene Regel in Gleichung (5) beschrieben werden kann. Die entscheidende Winkelabhängigkeit lässt sich aus dem Skalarprodukt vom elektrischen Feldvektor des eintreffenden IR-Strahls und der Orientierung des Übergangsdipolmomentes ableiten. Bei alleiniger Betrachtung des Skalarproduktes ergeben sich für p-polarisiertes Licht und ÜDM, die vollständig parallel bzw. orthogonal zum Substrat stehen die jeweiligen Funktionen  $(\cos \eta)^2$  bzw.  $(\sin \eta)^2$ . Bei den in Abbildung 87 dargestellten theoretischen Betrachtungen werden die drei idealen Grenzfälle einer vollständigen molekularen Orientierung in a) „edge-on“, b) „face-on“ und c) „end-on“ gegenübergestellt. Bei dieser theoretischen Betrachtung wird vereinfacht angenommen, dass die drei untersuchten ÜDM entlang den moleküleigenen X-, Y- und Z-Achsen verlaufen. Ist dies bei den verwendeten ÜDM nicht der Fall, kommt es auch bei perfekter molekularer Orientierung zu Abweichungen der Funktionen.

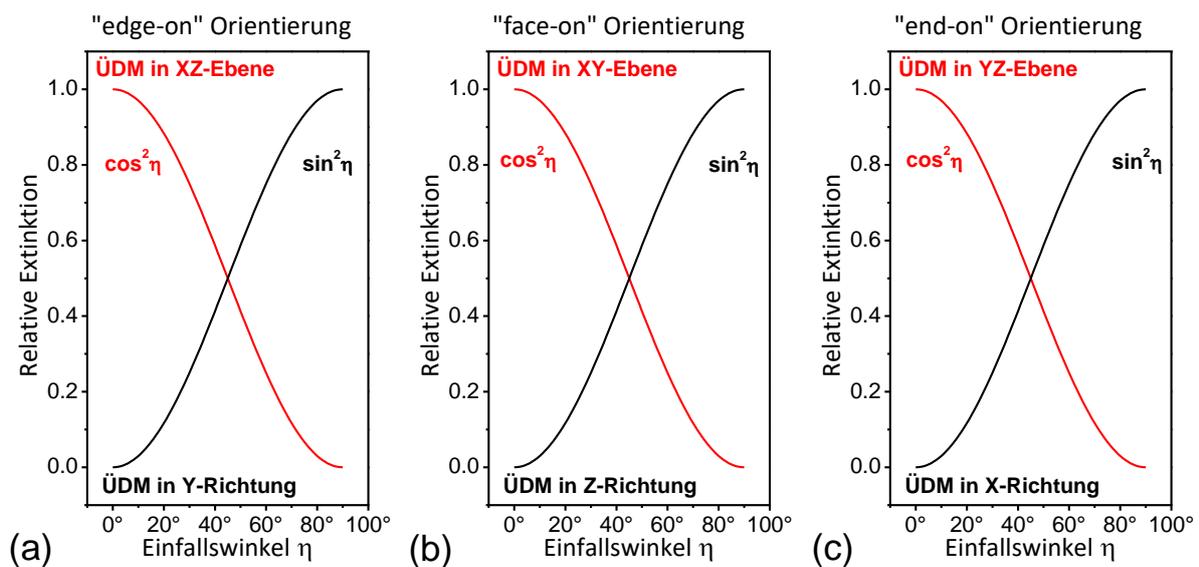


Abbildung 87: Darstellung der Winkelabhängigkeit nach Fermis Goldener Regel für p-polarisierte IR-Strahlung bei angenommenen ÜDM in X-, Y- und Z-Richtung. Die theoretische Betrachtung vernachlässigt Reflexion, Phaseneffekte und die Winkelabhängigkeit der durchlaufenen Schichtdicke.

Die Darstellung in Abbildung 87 vernachlässigt die Reflexion und die damit verbundene anomale Dispersion. Eine Untersuchung der genauen Form einer Absorptionsbande sollte Aufschluss geben, ob die Reflexion einen maßgeblichen Einfluss bei zunehmenden Einfallswinkeln beiträgt. Die Spektren in Abbildung 88 zeigen auch bei einer Verkippung von  $\eta = 60^\circ$  keinen starken Einfluss durch Reflexion, da die Spektrenform von  $\eta = 0^\circ$  und  $\eta = 60^\circ$  wenig unterschiedlich ist. Ein großer Einfluss der Reflexion würde durch negative Signale auf Seiten höherer Energie einer Bande erkennbar sein und kann beispielsweise auch beim Christiansen-Effekt beobachtet werden. Der Christiansen Effekt tritt in Presslingen auf, wenn eine zu grobe Korngröße vorliegt oder wenn die Brechungsindizes zwischen Probe und Matrixmaterial eine hohe Differenz besitzen.<sup>301</sup> Die Ursache des Christiansen Effekts liegt in der Rayleigh-Streuung, die von der Anomalie im Realteil der Dielektrizitätskonstante und dem Durchmesser des Streukörpers bestimmt wird. Da alle Filme eine Rauheit  $< 5$  nm besitzen, kann die Streuung in der IR-Spektroskopie mit einer von Wellenlänge  $> 2,5$   $\mu\text{m}$  vernachlässigt werden und nur die Reflexion an den Grenzflächen kann diesen Effekt verursachen. Bei einer Absorptionsstelle besitzt der Realteil der Dielektrizitätskonstante eine Anomalie. Ist der Anteil der Reflexion groß, macht diese sich durch eine höhere bzw. negative Extinktion auf Seiten kleinerer bzw. größerer Energien von der Bandenposition bemerkbar. Da dieses Verhalten nicht zu beobachtet ist, wird in diesem Kapitel die anisotrope Extinktion in den Fokus der Diskussion der Ergebnisse gestellt. Zudem kürzt sich der Anteil der Reflexion über den Cauchyscher Hauptwert näherungsweise heraus, wenn über die ganze Signalintensität der Bande integriert wird und sich positive und negative Anteile der anomalen Dispersion gegenseitig negieren.

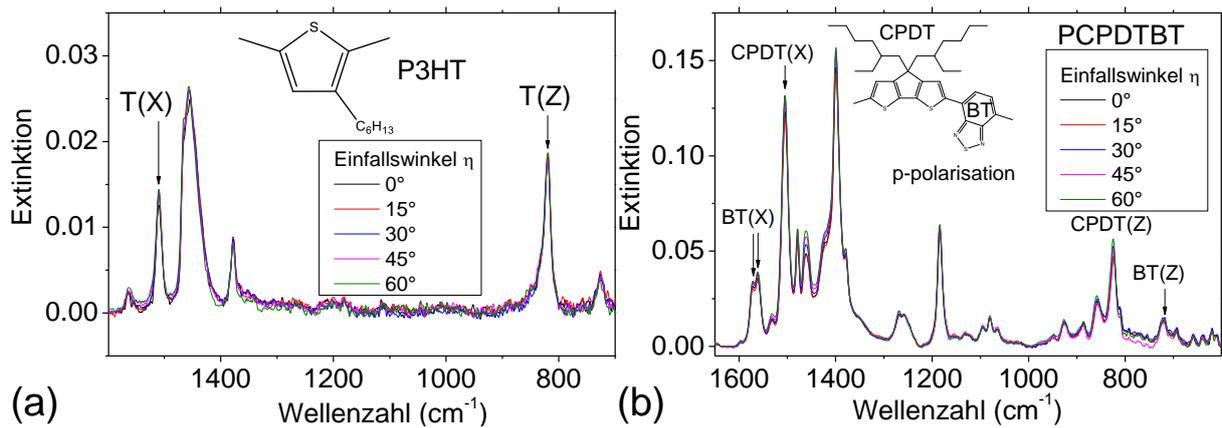


Abbildung 88: Winkelabhängigkeit der basislinienkorrigierten Extinktionsspektren im mittleren IR-Bereich von den beiden Polymerfilmen a) P3HT mit einer Schichtdicke von 460 nm und b) PCPDTBT mit einer Schichtdicke von 700 nm bei p-polarisation.

Da die IR-Strahlung bei gemessener Transmission den ganzen Film erfasst, wirkt sich der Einfallswinkel auf die Weglänge der Strahlung im Film aus. Trigonometrisch ergibt die durchstrahlte Schichtdicke eine  $(\cos \eta)^{-1}$  Funktion. Zu beachten ist jedoch, dass bei optisch dichteren Medien eine Richtungsänderung der transmittierenden Strahlung zum Lot hin stattfindet, womit der Winkel im Film kleiner als der Einfallswinkel ( $\eta > \eta'$ ) ist. Der in Abbildung 87 dargestellte Verlauf ändert sich durch die Weglänge im Film, der allgemeine Trend der Ab- oder Zunahme der Signale bleibt jedoch bestehen.

Der Winkel  $\eta'$  im Polymerfilm lässt sich über das Brechungsgesetz von Snellius bestimmen, wenn der komplexe Brechungsindex vom Film bekannt ist. Eine Bestimmung des komplexen Brechungsindex ist ein aufwendiges Verfahren und daher soll der Einfluss der durchlaufenen Schichtdicke vielmehr über einen Vergleich zwischen p- und s-polarisierter Strahlung abgeschätzt werden. Die durchlaufene Schichtdicke ist für p- und s-polarisierte Strahlung gleich, wodurch ein Bezug auf s-Polarisation eine einfache und effektive Methode zur Aufklärung der molekularen Orientierung nach Abbildung 87 ergeben sollte.

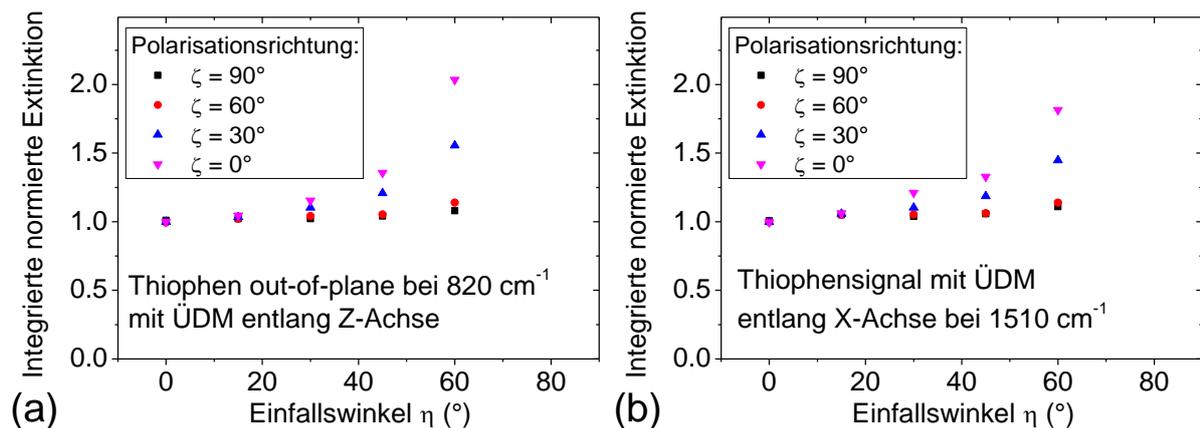


Abbildung 89: Integrierte und auf den Mittelwert der Extinktion bei normalen Einfallswinkel  $\eta = 0^\circ$  normierte Extinktion eines 460 nm dicken P3HT-Films bei Einfallswinkeln zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$ . Der elektrische Feldvektor wird über den Winkel  $\zeta$  zwischen s- ( $\zeta = 90^\circ$ ) und p-Polarisation ( $\zeta = 0^\circ$ ) variiert. Die Richtungen der ÜDM entsprechen den körperfesten Koordinaten bezogen auf die Thiophen-Einheit in a) Z-Richtung und b) X-Richtung.

Die Signalintensitäten werden analog zur Prozedur von Anton et al. über eine Integration der basislinienkorrigierten Banden erhalten und anschließend auf den Mittelwert der integrierten Extinktion bei normalen Einfallswinkel  $\eta = 0^\circ$  normiert.<sup>298,299</sup> Die integrierten und normierten Signalintensitäten in

Abbildung 89 werden gegen den Einfallswinkel  $\eta$  aufgetragen. Die Signale mit ÜDM parallel zur X- und Z-Achse nehmen bei s-polarisierter Strahlung mit zunehmendem Einfallswinkel deutlich zu. Diese Signale haben bei p-Polarisation nur eine sehr schwache Zunahme, obwohl die durchlaufene Schichtdicke ansteigt. Der relative auf s-polarisation bezogene Verlauf deutet auf eine Abnahme der relativen Extinktion für Schwingungen mit ÜDM in XZ-Richtung hin. Aus diesem Verlauf des Skalarprodukts wird laut Abbildung 87 am ehesten eine „edge-on“-Orientierung vorhergesagt. Die aus den Transmissionsexperimenten ermittelte bevorzugte Orientierung stimmt qualitativ mit der über PM-IRRAS ermittelten Orientierung von P3HT-Filmen auf Goldsubstraten aus Kapitel 4.4.2.1 überein. Diese Resultate betrachten jedoch nur zwei von drei Raumrichtungen, weil P3HT keine Schwingung mit ÜDM parallel zur Y-Achse besitzt. Für die BT-Einheit des 700 nm dicken PCPDTBT-Polymerfilm zeigt sich ein Verhalten, dass durch alleinige Betrachtung des Skalarprodukts nicht erklärt werden kann.

#### 4.4.3.1 Abweichendes Verhalten dünner Schichten bei Transmissionmessungen

Die Resultate für Filme mit Schichtdicken im Nanometerbereich zeigen vermutlich einen Einfluss der doppelbrechenden Schicht, wie aus den Spektren eines 700 nm dicken PCPDTBT-Films aus Abbildung 90 anhand des nichtlinearen Untergrunds entnommen werden kann. Eine Auswertung der Extinktionsspektren mit einer simplen Subtraktion der Basislinie ergibt bei der Betrachtung von s- und p-Polarisation keine mathematisch logischen Ergebnisse für Polymer-Filme. Im Folgenden werden die Interpretationsprobleme am Beispiel von PCPDTBT diskutiert.

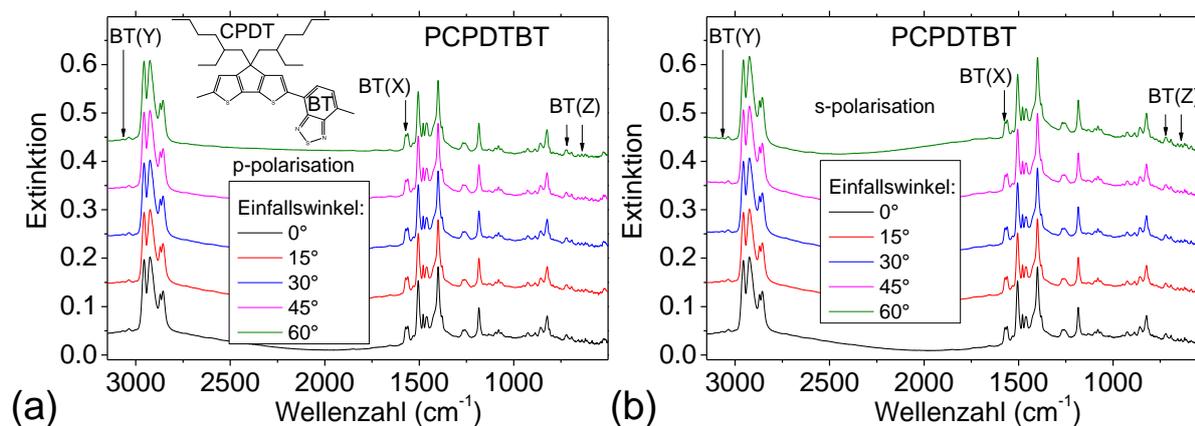


Abbildung 90: Original Transmissionsspektren eines 700 nm dicken PCPDTBT-Films bei Einfallswinkeln zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$ . Die Spektren der a) p-Polarisation und b) s-Polarisation sind nicht basislinienkorrigiert und zur besseren Übersicht vertikal um 0,1 verschoben.

Das Polymer PCPDTBT besitzt eine BT-Einheit, die drei orthogonale ÜDM besitzt. Eine Auswertung analog zur Abbildung 91 resultiert jedoch in einer Abnahme der Intensität bei p-Polarisation für alle Raumrichtungen, wie in Abbildung 92 dargestellt. Bei alleiniger Betrachtung der basislinienkorrigierten Extinktionswerte ergibt dies eine physikalisch nicht mögliche Orientierung. Mindestens eine der drei orthogonalen Banden müsste in p-Polarisation bei Verkippung stärker als die Signale der s-Polarisation zunehmen, um eine qualitative Orientierung nach Abbildung 87 zu extrahieren. Der Umstand, dass die p-Polarisation für alle 3 Raumrichtungen eine geringere relative Signalintensität als die s-Polarisation besitzt, impliziert zusätzliche Effekte, die möglicherweise von der doppelbrechenden Schicht kommen. Dieses Verhalten ist auch bei anderen Polymerfilmen zu beobachten, wie beispielsweise der PCPDTTBT-Film mit einer Schichtdicke von 500 nm in Abbildung 92 zeigt. Das Polymer besitzt im Vergleich zu PCPDTBT zwei zusätzliche Thiophen-Gruppen.

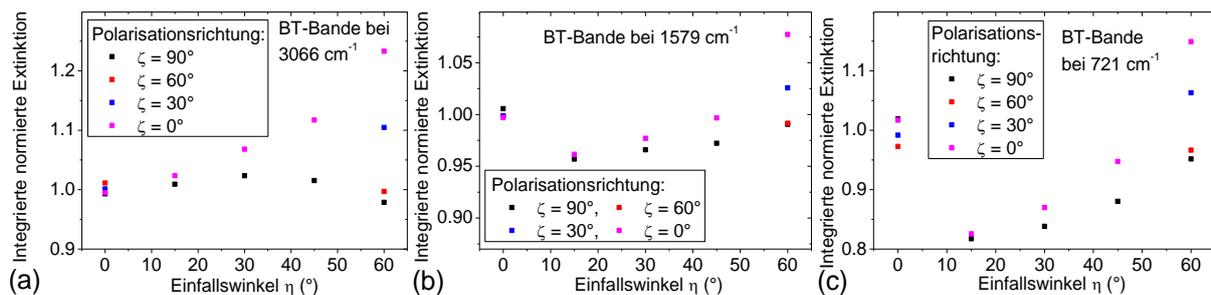


Abbildung 91: Integrierte und auf den Mittelwert der Extinktion bei normalen Einfallswinkel  $\eta = 0^\circ$  normierte Extinktion eines 700 nm dicken PCPDTBT-Films bei Einfallswinkeln zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$ . Der elektrische Feldvektor wird über den Winkel  $\zeta$  zwischen s- ( $\zeta = 90^\circ$ ) und p-Polarisation ( $\zeta = 0^\circ$ ) variiert. Die Richtungen der ÜDM entsprechen den körperfesten Koordinaten bezogen auf die BT-Einheit in a) Y-Richtung, b) X-Richtung und c) Z-Richtung.

Die Auswertung erfolgt analog zu PCPDTBT über die BT-Untereinheit. Die Extinktionsbanden werden mit einer linearen Basislinie korrigiert und anschließend integriert. Analog zur Darstellung von Anton et al. werden die Signale auf den Mittelwert der Extinktion bei normalen Einfallswinkeln bezogen.<sup>298,299</sup> Der polarisationsabhängige Signalverlauf ist in Abbildung 92 dargestellt und zeigt wie PCPDTBT keine interpretierbaren Resultate. Diese Beobachtung gilt auch für die Polymerfilme PCPDTQ, PDTSTzTz, PEDPPFCPD, PEDPPTBDT, PEDPPTCPDT und PEDPPTDTP, wenn die Schichtdicken im Nanometer-Bereich liegen. Um physikalische Informationen aus den Spektren zu erhalten, muss daher die genaue Fortpflanzung der Wellen im Medium gelöst werden. Eine einfache Betrachtung des Extinktionsverhaltens reicht bei dünnen organischen Polymer-Filmen nicht aus, wie in diesem Kapitel exemplarisch an den Polymerfilmen PCPDTBT und PCPDTTBTT gezeigt wurde.

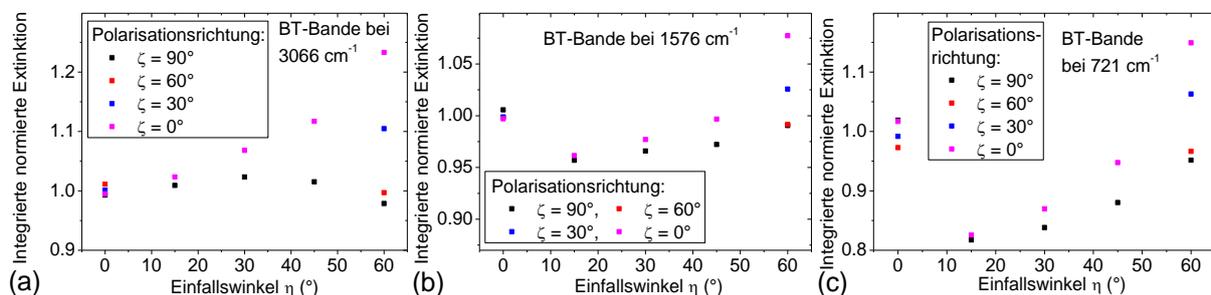


Abbildung 92: Integrierte und auf den Mittelwert der Extinktion bei normalen Einfallswinkel  $\eta = 0^\circ$  normierte Extinktion eines 500 nm dicken PCPDTTBTT-Films bei Einfallswinkeln zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$ . Der elektrische Feldvektor wird über den Winkel  $\zeta$  zwischen s- ( $\zeta = 90^\circ$ ) und p-Polarisation ( $\zeta = 0^\circ$ ) variiert. Die Richtungen der ÜDM sind auf die körperfesten Koordinaten der BT-Einheit bezogen und entsprechen a) Y-Richtung, b) X-Richtung und c) Z-Richtung.

#### 4.4.3.2 Polarisationsabhängige Transmissionsmessungen von PCPDTzTBTT

Im vorherigen Kapitel wurden dünne Filme im Nanometerbereich untersucht, die nicht ohne Weiteres interpretiert werden können. Qualitativ nach Abbildung 87 interpretierbare Ergebnisse ergeben sich erst bei größeren Schichtdicken im Mikrometerbereich. Der Polymerfilm aus PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub> mit einer Schichtdicke von 3800 nm zeigt die in Abbildung 93 dargestellten Spektren. Im Spektrum sind die Banden mit ÜDM entlang den Molekülachsen (körper eigene Koordinatenachsen X, Y, Z) gekennzeichnet. Eine Schwingung mit ÜDM in Z-Richtung ist die C-H-Deformationsschwingung der Thiophen-Einheit, die für PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub> bei  $826 \text{ cm}^{-1}$  vorkommt. Die Schwingung bei  $1490 \text{ cm}^{-1}$  ist repräsentativ für den Einheitsvektor der X-Achse gewählt und auch von der Thiophen-Einheit geprägt. Der dritte linear unabhängige Richtungsvektor der Thiophen-Einheit liegt in der XY-Ebene bei  $1550 \text{ cm}^{-1}$  und steht im Winkel von etwa  $30^\circ \pm 10^\circ$  zur X-Achse.

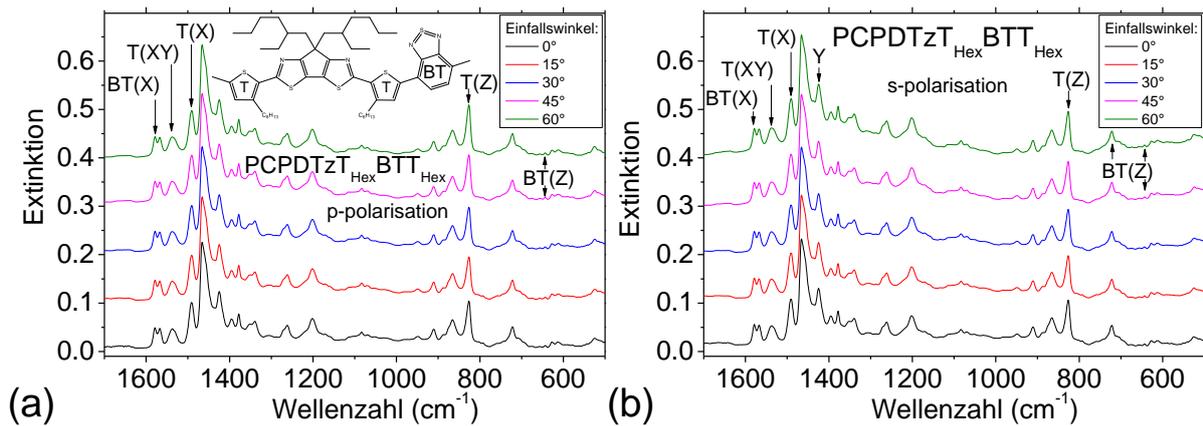


Abbildung 93: Originalspektren eines  $3,8 \mu\text{m}$  dicken  $\text{PCPDTzT}_{\text{Hex}}\text{BTT}_{\text{Hex}}$ -Films bei Einfallswinkeln zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$ . Die Spektren der a) p-Polarisation und b) s-Polarisation sind nicht basislinienkorrigiert und zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

Die Schwingungen der Thiophen-Einheit sind in Position und Richtung der ÜDM ähnlich zu den in Kapitel 4.4.2.1 diskutierten Schwingungsbanden von P3HT. Die Spektren von Abbildung 94 zeigen einen Dichroismus für die Thiophen-Einheit anhand der unterschiedlichen Signalintensitäten bei  $826$  und  $1591 \text{ cm}^{-1}$ . Die „out-of-plane“-Schwingungen sind parallel zur körpereigenen Z-Achse und besitzen bei verkippter p-Polarisation größere Extinktion als bei s-Polarisation (Abbildung 94 a). Die in Abbildung 94 b) gezeigten Signale mit ÜDM entlang der Polymerkette, die entlang der X-Achse liegt, zeigen bei p-Polarisation dagegen bei gleichem Einfallswinkel  $\eta$  kleinere Intensitäten als s-Polarisation. Die Thiophen-Einheit von  $\text{PCPDTzT}_{\text{Hex}}\text{BTT}_{\text{Hex}}$  hat laut Abbildung 87 folglich eine bevorzugte „face-on“-Orientierung. Für die Alky-Seitenketten bei  $1466 \text{ cm}^{-1}$  allerdings lässt sich kein Dichroismus feststellen, woraus geschlossen werden kann, dass keine oder nur eine kleine Anisotropie im Film vorliegt und die Seitenketten ungeordnet sind.

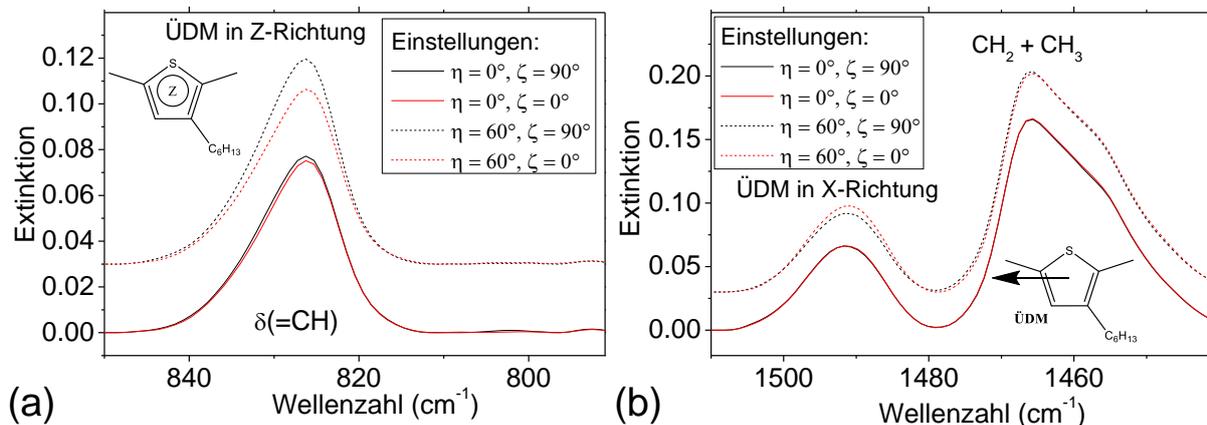


Abbildung 94: Basislinienkorrigierte IR-Banden von der Thiophen-Einheit eines  $\text{PCPDTzT}_{\text{Hex}}\text{BTT}_{\text{Hex}}$ -Films mit Übergangsdipolmoment a) in Z-Richtung und b) in X-Richtung. Die p-polarisierten Spektren (schwarz) sind den s-polarisierten (rot) Spektren gegenübergestellt. Die Banden mit einem Einfallswinkel von  $\eta = 60^\circ$  sind gepunktet dargestellt und um  $0,03$  in der Extinktion verschoben.

Zur Untersuchung der BT-Untereinheit werden die C-H-Schwingungen bei  $1579$ ,  $3066$  und  $721 \text{ cm}^{-1}$  genutzt, die ÜDM in der Richtung von jeweils X-, Y- und Z-Richtung besitzen. Die Zuordnung ist analog zu dem in Kapitel 4.4.2.2 behandelten Polymer PCPDTBT, wobei die Bandenpositionen um bis zu  $9 \text{ cm}^{-1}$  abweichen können. Die BT-Einheit zeigt ähnliches Verhalten des Dichroismus wie das Thiophen-Segment.

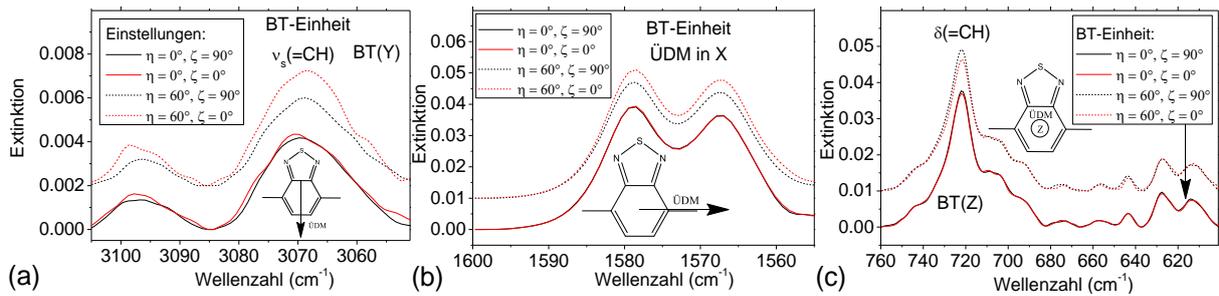


Abbildung 95: Basislinienkorrigierte IR-Banden von der BT-Einheit eines PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>-Films mit Übergangsdipolmoment a) in Y-Richtung, b) in X-Richtung und c) in Z-Richtung. Die p-polarisierten Spektren (schwarz) sind den s-polarisierten (rot) Spektren gegenübergestellt. Die Banden mit einem Einfallswinkel von  $\eta = 60^\circ$  sind gepunktet dargestellt und übersichtshalber in der Extinktion verschoben.

Die polarisationsabhängigen Spektren von drei Banden mit orthogonale ÜDM in X-, Y- und Z-Richtung sind in Abbildung 95 dargestellt. Lediglich bei der Bande in Z-Richtung des Moleküls ist die Bande bei p-Polarisation größer als bei s-Polarisation. Die beiden Segmente BT und Thiophen sind nach Abbildung 87 somit bevorzugt „face-on“ orientiert. Die Auftragung der integrierten und normierten Extinktion gegen den Einfallswinkel ist für vier unterschiedliche Polarisationsrichtungen in Abbildung 96 dargestellt. Der PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>-Film zeigt für BT-Schwingungen mit ÜDM in X- und Y-Richtung der BT-Einheit zunehmende Intensität bei Verkippung in s-Polarisation, während die Intensität bei p-Polarisation leicht abnimmt. Das Verhalten ist bei der Bande bei 3066 cm<sup>-1</sup>, die das ÜDM entlang der Y-Achse hat, sehr ausgeprägt.

Die Intensität der Bande bei 3066 cm<sup>-1</sup> steigt für s-Polarisation bei einer Änderung des Einfallswinkels von 0° zu 60° um 20 % der Intensität an. Bei gleichen Einstellungen gewinnt die Bande bei 1579 cm<sup>-1</sup> nur 5% an Intensität. Die beiden Banden bei 3066 und 1579 cm<sup>-1</sup> verlieren dagegen bei einem Einfallswinkel von 60° etwa 6 % der Intensität, wenn der Strahl p-polarisiert ist. Die Richtung des ÜDM der „out-of-plane“-Deformationsschwingungen der BT-Einheit steht parallel zur molekülbezogenen körperfesten Z-Koordinate und nimmt für p-Polarisation an Intensität zu. Bei einem Einfallswinkel von 60° gewinnt die Z-Bande relativ zum normalen Einfallswinkel um 17 % an Intensität. Dahingegen verliert die Bande bei gleichen Einstellungen etwa 5 % der relativen Intensität bei s-Polarisation.

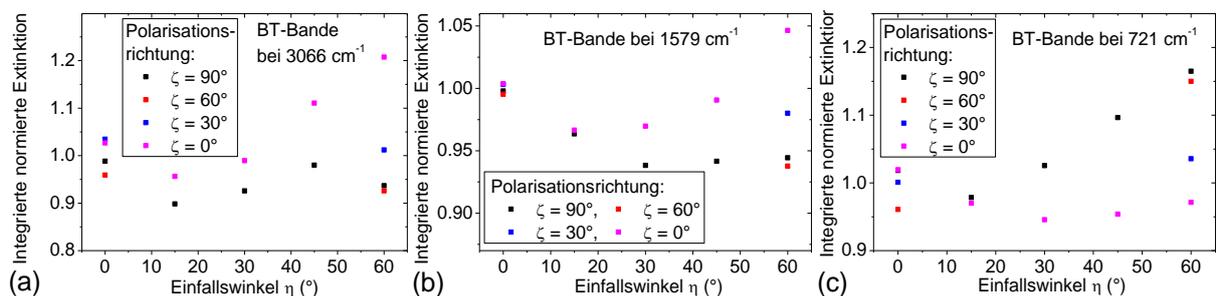


Abbildung 96: Integrierte und auf den Mittelwert der Extinktion bei normalem Einfallswinkel  $\eta = 0^\circ$  normierte Extinktion eines 3,8  $\mu\text{m}$  dicken PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>-Films bei Einfallswinkeln zwischen 0° und 60°. Der elektrische Feldvektor wird über den Winkel  $\zeta$  zwischen s- ( $\zeta = 90^\circ$ ) und p-Polarisation ( $\zeta = 0^\circ$ ) variiert. Die Richtungen der ÜDM sind auf die körperfesten Koordinaten der BT-Einheit bezogen und entsprechen a) Y-Richtung, b) X-Richtung und c) Z-Richtung.

Aus der Intensität der Bande kann der Fehler abgeschätzt werden. Bei normalem Einfallswinkel sind alle Signale aufgrund der azimuthalen Ordnung gleich und Abweichungen bei diesem Winkel sind fehlerbehaftet. Während bei der Bande bei 1579 cm<sup>-1</sup>, die eine mittelstarke Intensität hat, die Abweichungen unter einem Prozent liegen, sind bei den Banden 3066 und 721 cm<sup>-1</sup> Abweichungen von

$\pm 4\%$  erkennbar. Die schwach intensiven Banden wurden zur Auswertung genutzt, weil die Signale von keinen anderen Signalen überlagert werden und definierte Richtungen aufweisen.

Um den Einfluss von Hexyl-Seitenketten an den Thiophen-Einheiten zu untersuchen, wird ein unsubstituiertes Polymer PCPDTzTBTT von der Gruppe Scherf synthetisiert. Der  $3,2\ \mu\text{m}$  dicke PCPDTzTBTT-Polymer-Film wird unter gleichen Bedingungen analysiert, da die Signale vom BT-Segment unverändert bleiben. Aufgrund der veränderten Schwingungssituation eignet sich die Thiophen-Einheit nicht für einen Vergleich zwischen den beiden Polymeren.

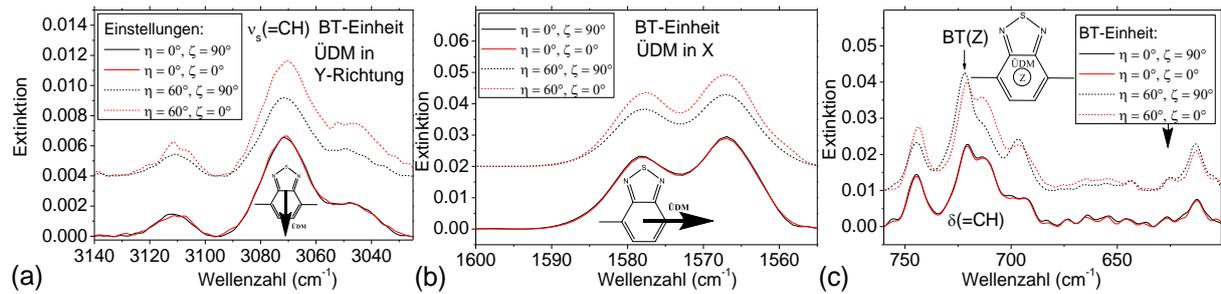


Abbildung 97: Basislinienkorrigierte IR-Banden von der BT-Einheit eines PCPDTzTBTT-Films ohne Hexyl-Seitenketten an den Thiophen-Einheiten mit Übergangsdipolmoment a) in Y-Richtung, b) in X-Richtung und c) in Z-Richtung. Die p-polarisierten Spektren (schwarz) sind den s-polarisierten (rot) Spektren gegenübergestellt. Die Banden mit einem Einfallswinkel von  $\eta = 60^\circ$  sind gepunktet dargestellt und übersichtshalber in der Extinktion verschoben.

Die Polarisationsabhängigkeit vom Polymer ohne Hexyl-Seitenketten ist in Abbildung 97 dargestellt und kann direkt mit den Spektren von PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub> in Abbildung 95 verglichen werden. Dabei zeigt sich bei beiden Filmen ähnliches Verhalten, das nach Abbildung 87 auf eine bevorzugte „face-on“-Orientierung in den beiden Filmen hindeutet. Eine Auswertung der Signalintensitäten aller Einfallswinkel  $\eta$  und Polarisationsrichtungen  $\zeta$  ist in Abbildung 98 veranschaulicht. Bei einem Einfallswinkel von  $60^\circ$  besitzen Banden mit ÜDM in X- und Y-Richtung deutlich mehr Intensität, wenn die IR-Strahlung eine s-Polarisationsrichtung hat. Lediglich die Bande mit ÜDM in Z-Richtung des Polymers hat bei diesem Einfallswinkel eine höhere Extinktion bei p-Polarisation. Die Bande mit dem Polarisationswinkel  $\zeta = 60^\circ$  zeigt sogar leicht höhere Signalintensität als reine p-Polarisation. Die experimentelle Unsicherheit ist bei dieser Bande jedoch recht hoch, wodurch der Unterschied innerhalb des Fehlerbereichs liegen könnte.

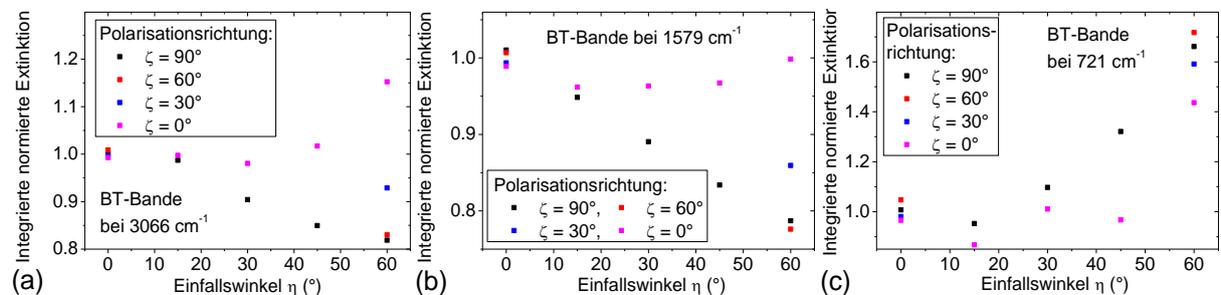


Abbildung 98: Integrierte und auf den Mittelwert der Extinktion bei normalen Einfallswinkel  $\eta = 0^\circ$  normierte Extinktion eines  $3,2\ \mu\text{m}$  dicken PCPDTzTBTT-Films bei Einfallswinkeln zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$ . Der elektrische Feldvektor wird über den Winkel  $\zeta$  zwischen s- ( $\zeta = 90^\circ$ ) und p-Polarisation ( $\zeta = 0^\circ$ ) variiert. Die Richtungen der ÜDM sind auf die körperfesten Koordinaten der BT-Einheit bezogen und entsprechen a) Y-Richtung, b) X-Richtung und c) Z-Richtung.

#### 4.4.3.3 Polarisationsabhängige Transmissionsmessungen von PEDPPFBDT

In diesem Kapitel wird die Methode auf ein Copolymer von der Arbeitsgruppe Scherf angewendet.<sup>1</sup> Die Zuordnung der IR-Signale ist in A. 42 aufgelistet. Die in p-Polarisation aufgenommenen Originalspektren eines 1,2  $\mu\text{m}$  dicken PEDPPFBDT-Films sind in Abbildung 99 a) wiedergegeben. Auch bei diesem etwas dünneren Polymerfilm sind keine negativen Peaks, die auf einen großen Reflexionseinfluss hinweisen, erkennbar.

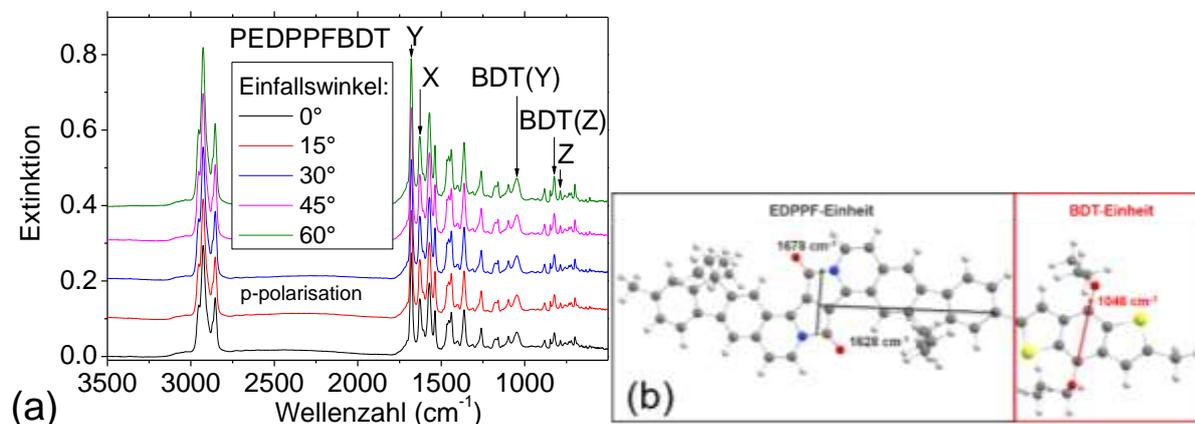


Abbildung 99: Originalspektren eines 1,2  $\mu\text{m}$  dicken PEDPPFBDT-Films bei Einfallswinkeln zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$ . Die Spektren der a) p-Polarisation sind nicht basislinienkorrigiert und zur besseren Übersicht vertikal verschoben. Die Richtungen der ÜDM der EDPPF-Einheit sind mit X-, Y- und Z gekennzeichnet, wohingegen die ÜDM der BDT-Einheit entsprechend beschriftet sind. Die Darstellung der b) ÜDM-Richtungen und Bandenpositionen von PEDPPFBDT.

Für die Auswertung der Orientierungsanalytik wurden drei orthogonale ÜDM von der EDPPF- und zwei von der BDT-Einheit benutzt, wie in Abbildung 99 b) dargestellt. Die EDPPF-Einheit hat Banden bei  $1628$ ,  $1678$  und  $786$   $\text{cm}^{-1}$ , die jeweils parallel der körperfesten X-, Y- und Z-Achse liegen. Die Y-Bande bei  $1678$   $\text{cm}^{-1}$  wird durch die beiden Keto-Gruppen hervorgebracht und liegt in einem für aromatisch konjugierte Carbonyle typischen Wellenzahlbereich. Die Bande bei  $786$   $\text{cm}^{-1}$  gehört zu den aromatischen CH-Deformationsschwingungen, die aus der Ebene schwingen und folglich parallel zur Z-Achse liegen. Die Bande bei  $1628$   $\text{cm}^{-1}$  ist eine von vielen Gerüstschwingungen mit ÜDM in X-Achse. Die BDT-Einheit nutzt ebenfalls die Bande bei  $1628$   $\text{cm}^{-1}$  für linear unabhängiges ÜDM in X-Richtung, weil das BT-Segment auch bei einer Rotation um die Einfachbindung fast die gleiche X-Achse besitzt wie das EDPPF-Segment. Die körperfeste Y- und Z-Achse der BT-Einheit wird durch die Schwingung bei je  $1046$  und  $824$   $\text{cm}^{-1}$  festgelegt. Die Zuordnungen der Banden bei  $1046$  und  $824$   $\text{cm}^{-1}$  gelingt mithilfe von quantenmechanischen Methoden, die jeweils eine Ether-Schwingung und eine „out-of-plane“-Thiophen-Schwingung vorhersagt.

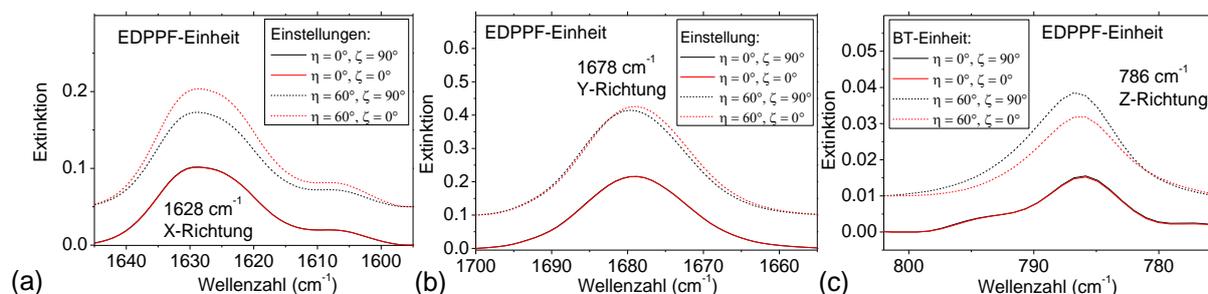


Abbildung 100: Basislinienkorrigierte IR-Banden von der EDPPF-Einheit eines PEDPPFBDT-Films mit Übergangsdipolmoment a) in X-Richtung, b) in Y-Richtung und c) in Z-Richtung. Die p-polarisierten Spektren (schwarz) sind den s-polarisierten (rot) Spektren gegenübergestellt. Die Banden mit einem Einfallswinkel von  $\eta = 60^\circ$  sind gepunktet dargestellt und übersichtshalber in der Extinktion verschoben.

Zur Verdeutlichung der Anisotropie des Absorptionsverhaltens sind die polarisationsabhängigen Messungen in Abbildung 100 vergrößert dargestellt. Hierbei zeigt die Bande bei  $1678\text{ cm}^{-1}$  in Y-Richtung keinen oder nur einen minimalen Dichroismus. Die beiden Banden in X- und Z-Richtungen bei  $1628$  und  $786\text{ cm}^{-1}$  besitzen dagegen einen deutlichen Dichroismus. Eine Integration der Signalintensität ergibt eine Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\eta$  und Polarisationswinkel  $\zeta$  des elektrischen Feldvektors. Für den normalen Einfallswinkel besitzen alle Signale mit orthogonalen ÜDM gleiche Intensität (Abbildung 101).

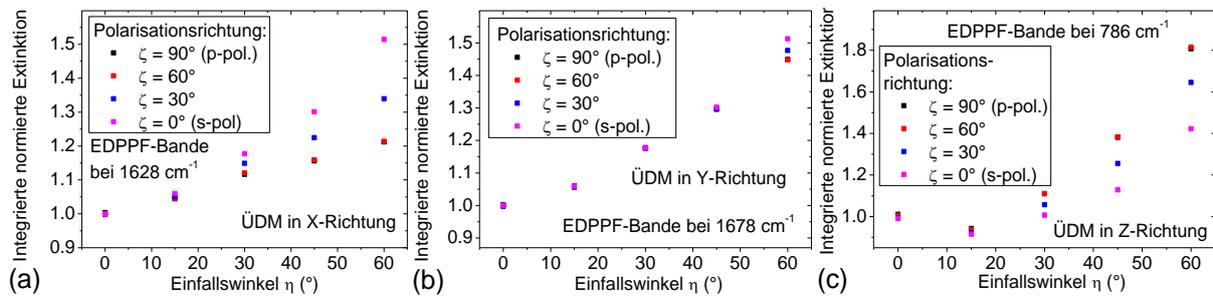


Abbildung 101: Integrierte und auf den Mittelwert der Extinktion bei normalen Einfallswinkel  $\eta = 0^\circ$  normierte Extinktion eines  $1,2\text{ }\mu\text{m}$  dicken PEDPPFBTD-Films bei Einfallswinkeln zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$ . Der elektrische Feldvektor wird über den Winkel  $\zeta$  zwischen s- ( $\zeta = 90^\circ$ ) und p-Polarisation ( $\zeta = 0^\circ$ ) variiert. Die Richtungen der ÜDM beziehen sich auf die körperfesten Koordinaten der EDPPF-Einheit und entsprechen a) X-Richtung, b) Y-Richtung und c) Z-Richtung.

Der Film ist auf makroskopischer Größe nicht azimuthal bevorzugt orientiert. Bei steigenden Einfallswinkel  $\eta$  erhöht sich die Intensität der Bande in Y-Richtung bei  $1678\text{ cm}^{-1}$  für s-Polarisation stärker als für p-Polarisation. Die ÜDM in X-Richtung liegen folglich bevorzugt parallel zur Substratoberfläche. Dieses Verhalten ist für die Bande in X-Richtung bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  weniger ausgeprägt und für die Bande bei  $786\text{ cm}^{-1}$  mit ÜDM entlang der Z-Achse umgekehrt. Das Signal mit ÜDM besitzt bei  $60^\circ$  Einfallswinkel bei p-polarisierten IR-Strahl deutlich höhere Intensität als bei einer Polarisation mit hohem s-Anteil. Die ÜDM dieser Schwingung in Z-Richtung sind somit bevorzugt normal zur Oberfläche angeordnet.

Aus den Informationen von Abbildung 101 kann über einen Vergleich mit Abbildung 87 geschlossen werden, dass im Polymerfilm die EDPPF-Einheit nur eine kleine Bevorzugung zwischen „face-on“- und „edge-on“-Orientierung besteht. Jedoch steht die X-Achse und somit das Polymerrückgrat bevorzugt parallel zur Substratoberfläche. Eine „end-on“-Orientierung ist im PEDPPFBTD-Film mit  $1,2\text{ }\mu\text{m}$  Schichtdicke folglich stark benachteiligt. Für die BT-Einheit wird über eine Auswertung der Banden bei  $824$  und  $1046\text{ cm}^{-1}$  eine ähnliche Orientierung festgestellt, mit dem Unterschied, dass ein Dichroismus für die Y-Achse der BT-Einheit völlig fehlt.

Eine Auswertung der Transmissionsspektren unter Vernachlässigung der Reflexion ergibt für Filme mit Schichtdicken im Mikrometerbereich qualitative korrekte Ergebnisse, wie in den letzten beiden Kapiteln anhand zweier unterschiedlicher Polymere gezeigt wurde. Die in dieser Arbeit untersuchten halbleitenden Polymere sollen in optisch aktiven Schichten mit Filmdicken zwischen  $100$  und  $300\text{ nm}$  zum Einsatz kommen. Gerade bei organischen Solarzellen führt eine zu große Schichtdicke der aktiven Schicht zu einem Verlust des Füll-Faktors. Eine Orientierung von Filmen mit Schichtdicken im Bereich von Mikrometern kann von der Orientierung dünnerer Filme stark abweichen und ist daher höchstens qualitativ vergleichbar. Die im nachfolgenden Kapitel diskutierte Temperaturabhängigkeit der Orientierung wird an dünnen Filmen bei einem Einfallswinkel von  $0^\circ$  ausgewertet, um Einflüsse der doppeltbrechenden Schicht auszuschließen.

#### 4.4.3.4 Temperaturabhängigkeit der Orientierung von Polymerfilmen

In diesem Kapitel werden die Polymer-Filme mit Schichtdicken im Nanometer-Bereich unter normalem Einfallswinkel in Transmission vermessen. Um eine Temperaturabhängigkeit der Polymerfilme zu untersuchen, werden die organischen Filme stufenweise in Stickstoffatmosphäre erhitzt. Erste Versuche wurden an einem PCPDTBT-Film durchgeführt, der aus *o*DCB bei 60 °C auf KBr gezogen wurde.

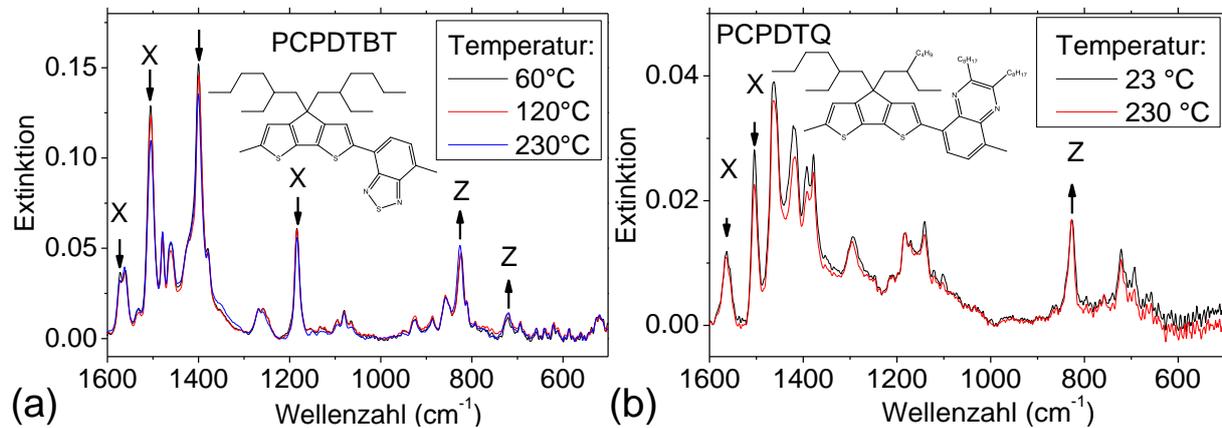


Abbildung 102: Temperaturabhängigkeit von einem a) PCPDTBT-Film mit 700 nm Schichtdicke und einem b) PCPDTQ-Film mit 250 nm Schichtdicke auf KBr. Die Temperaturbehandlung wird in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach 15-minütigem Erhitzen wurden die Proben von der Heizplatte genommen und vermessen. Die Pfeile signalisieren eine Zu- oder Abnahme der Intensität.

Die nach der Herstellung erstellten Transmissionsspektren unter normalen Einfallswinkel sind in Abbildung 102 a) in Schwarz dargestellt. Nachfolgende Erhitzung der Probe auf 120 °C (rot) und 230 °C (blau) zeigen jeweils einen leichten und einen deutlichen Verlust von Banden bei 1182, 1504 und 1571 cm<sup>-1</sup>, die ein ÜDM in X-Richtung besitzen. Gleichzeitig kommt es zu einem Anstieg der Signale mit ÜDM in Z-Richtung von der CPDT-Einheit bei 821 cm<sup>-1</sup> und der BT-Einheit bei 721 cm<sup>-1</sup>. Eine mögliche Erklärung ist eine Änderung der Orientierung hin zu „edge-on“. Da PCPDTBT-Filme jedoch auf vielen Substraten eine „face-on“-Orientierung bevorzugen,<sup>302</sup> könnte die Beobachtung auf einen Verlust der Orientierung bevorzugten „face-on“-Orientierung hin zu einer mehr zufälligen Verteilung der Moleküle hinweisen. Der PCPDTBT-Film wurde nach 15-minütigem Erhitzen von der Heizplatte genommen und auf Raumtemperatur gebracht, bevor er im IR-Spektrometer vermessen wurde. Der schnelle Temperaturgradient könnte die Ursache einer Abnahme der bevorzugten Orientierung des 700 nm dicken PCPDTBT-Films sein.

Ähnliches, aber weniger ausgeprägtes Temperaturverhalten, wird bei einem 250 nm dicken PCPDTQ-Film beobachtet, der bei 230 °C für 15 Minuten erhitzt und anschließend auf gleiche Weise schnell abgekühlt wurde. Definitive Aussagen über das Verhalten beider Filme sind aus den vorliegenden Daten nicht möglich. Alle nachfolgenden, in diesem Kapitel diskutierten, Polymerfilme mit Ausnahme der obigen PCPDTBT und PCPDTQ-Filme wurden mit einem langsamen Temperaturgradient von 0,7 Grad pro Minute abgekühlt.

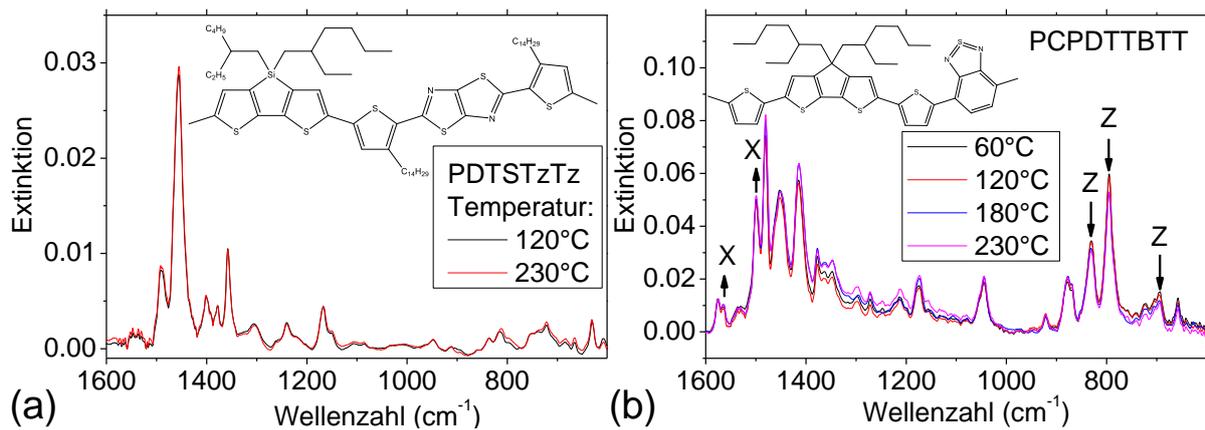


Abbildung 103: Temperaturabhängigkeit von einem a) PDTSTzTz-Film mit 80 nm Schichtdicke und einem b) PCPDTTBTT-Film mit 500 nm Schichtdicke auf KBr. Die Temperaturbehandlung wird in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach 15-minütigem Erhitzen bei angegebener Temperatur wurden die Proben mit einem Temperaturgradient von 0,7 Grad pro Minute abgekühlt. Die Pfeile signalisieren eine Zu- oder Abnahme der Intensität.

Abbildung 103 a) zeigt in Schwarz eine 80 nm dicke PDTSTzTz-Schicht, die aus oDCB bei 90 °C auf KBr gezogen und bei 120 °C getempert wurde. Eine Temperaturbehandlung bei 230 °C führt zu keiner signifikanten Änderung des IR-Spektrums, woraus geschlossen wird, dass die Temperatur nicht ausreichend für eine Änderung der Orientierung ist. Eine deutliche Änderung der Spektren ist bei PCPDTTBTT ab einer Temperatur von 120 °C bemerkbar. Die Schwingungsbanden mit ÜDM entlang der molekularen X-Richtung bei 1500 und 1576  $\text{cm}^{-1}$  steigen bei 180 °C um 10 % an. Bei abermaliger Temperaturerhöhung auf 230 °C erhöht sich die Bandenintensität nur noch leicht um maximal 5 %. Das Polymerrückgrat orientiert sich bei ausreichender Temperatur und langsamen Gradienten bevorzugt parallel zur Substratoberfläche. Die Schwingungsbanden mit ÜDM in Z-Achse verlieren dagegen stetig an Intensität. Der größte Effekt ist auch hier zwischen 120 °C und 180 °C zu beobachten. Eine Abnahme der Signale mit ÜDM parallel zur Z-Achse und eine Zunahme der Signalintensitäten mit ÜDM parallel zur X-Achse bedeutet eine Erhöhung der „face-on“-Orientierung im PCPDTTBTT-Film. Weder der PDTSTzTz- noch der PCPDTTBTT-Film erreichten durch das Erhitzen die Glasübergangstemperatur.

Die beiden in Kapitel 4.4.3.2 vorgestellten Polymere PCPDTzTBTT und PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub> mit Schichtdicken von jeweils 3,2 und 3,8  $\mu\text{m}$  wurden auf ihre Temperaturabhängigkeit getestet. Beide Polymere zeigen bereits vor einer Temperaturbehandlung eine „face-on“-Orientierung, wie durch die verkippte Transmission in Kapitel 4.4.3.2 qualitativ gezeigt werden konnte. Der Einfluss der Temperatur auf das Transmissionsspektrum vom Polymer ohne Hexyl-Seitenketten am Thiophen ist in Abbildung 104 a) dargestellt. Eine Behandlung bei 120 °C zeigt im Spektrum keine Veränderung und erst bei 230 °C sind Unterschiede erkennbar. Die Intensitäten der BT-Einheit von PCPDTzTBTT sind bis auf Signale mit ÜDM in X-Richtung, die leicht ansteigen, im Fehlerbereich unverändert. Der Polymerfilm PCPDTzTBTT zeigt eine Erhöhung der meisten Schwingungen mit ÜDM in X-Richtung. Das Polymerrückgrat orientiert sich durch die Temperaturerhöhung folglich leicht parallel zur Substratoberfläche an.

Eine Abnahme der Intensität im Spektrum kommt bei den Banden 513, 800 und 1578  $\text{cm}^{-1}$  vor. Die Zunahme vollzieht sich bei den Banden 775, 886, 1232, 1346, 1375 und 1427  $\text{cm}^{-1}$ . Die Signale zeigen eine Erhöhung der Intensität bei Erhitzung von 120 °C auf 230 °C, wohingegen die Bande bei 800  $\text{cm}^{-1}$  stärker abnimmt als 513 und 1578  $\text{cm}^{-1}$ . Eine Bande bei 816  $\text{cm}^{-1}$  zeigt sogar einen vollständigen Verlust der Extinktion. Besagte Differenzen der Intensität können keiner einfachen Orientierungsänderung zugeordnet werden.

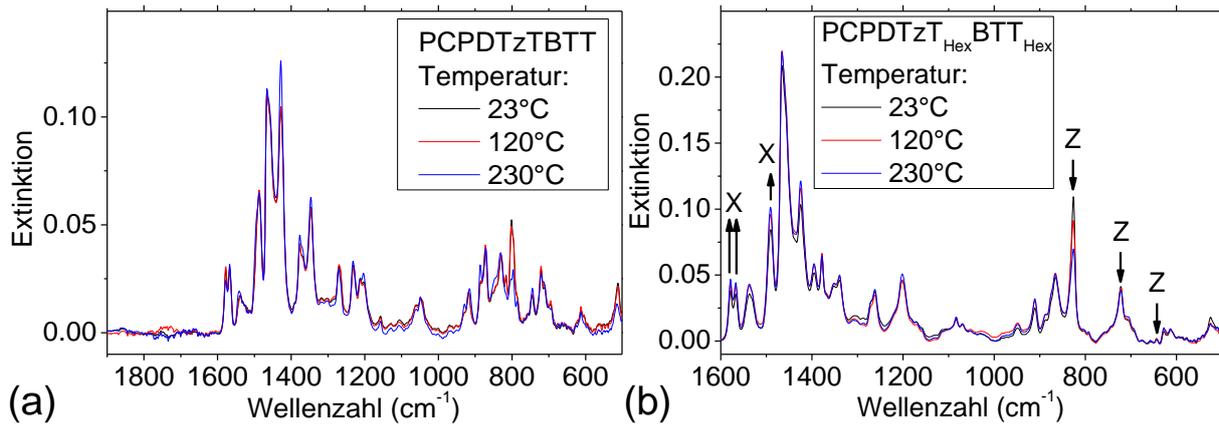


Abbildung 104: Temperaturabhängigkeit von einem a) PCPDTzTBTT mit 3,2  $\mu\text{m}$  Schichtdicke und einem b) PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>-Film mit 3,8  $\mu\text{m}$  Schichtdicke auf KBr. Die Temperaturbehandlung wird in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach 15-minütigem Erhitzen bei angegebener Temperatur wurden die Proben mit einem Temperaturgradient von 0,7 Grad pro Minute abgekühlt. Die Pfeile signalisieren eine Zu- oder Abnahme der Intensität.

Eine Änderung der Orientierung sollte auch das BT-Segment und den Thiophen-Ring betreffen. Einige der beobachteten Änderungen im Spektrum sind somit vermutlich nicht auf eine Änderung der Orientierung zurückzuführen. Das Polymer ist, wie in Kapitel 4.2.2.4 beschrieben, anfällig gegen eine Photo-Oxidation, allerdings sind keine Carbonyl-Gruppen erkennbar, weshalb eine oxidative Veränderung in der Stickstoffatmosphäre unwahrscheinlich ist.

Das Polymer PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub> mit Hexyl-Ketten an den Thiophen-Einheiten zeigt einfach zu interpretierende Intensitätsänderungen durch die Temperaturbehandlung. Wie das Polymer PCPDTTBTT verlieren die Schwingungen mit ÜDM orthogonal zur Molekülebene an Intensität. Der temperaturabhängige Orientierungseffekt ist bei PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub> ausgeprägter als das strukturverwandte PCPDTTBTT, das keine Hexyl-Seitenkette an den Thiophen-Einheiten besitzt.

Die vereinfachte qualitative Orientierungsanalytik bei normalem Einfallswinkel wurde auf die neuwertigen Stufenleiterpolymere, die von der Arbeitsgruppe Scherf stammen,<sup>1</sup> angewendet. Ein Polymerfilm mit PEDPPFCPDT wurde bei Raumtemperatur aus einer 2 % (Gewicht) Chloroformlösung mit der Rakel auf einem KBr-Einkristall hergestellt. Eine tabellarisch aufgelistete Zuordnung anhand von DFT-Rechnungen ist im Anhang unter Punkt A. 42 zu finden. Der getrocknete Film wurde nach seiner Herstellung im FTIR-Spektrometer vermessen. Nach jeder Messung wird der Film zurück in den Handschuhkasten geschleust und bei sukzessiv höheren Temperaturen getempert. Die Temperaturabhängigkeit der IR-Spektren ist in Abbildung 105 dargestellt. Die Spektren sind zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben und zeigen keinen allgemeinen Trend. Abweichungen der Spektren liegen unterhalb von  $\pm 3\%$  und liegen im Fehlerbereich der Messung. Eine Temperatur von 230 °C ist vermutlich nicht ausreichend, um die intermolekularen Wechselwirkungen im Polymerfilm zu überwinden. Der PEDPPFCPDT-Film mit einer Schichtdicke von 700 nm zeigt keine Änderung der Orientierung bis 230 °C.

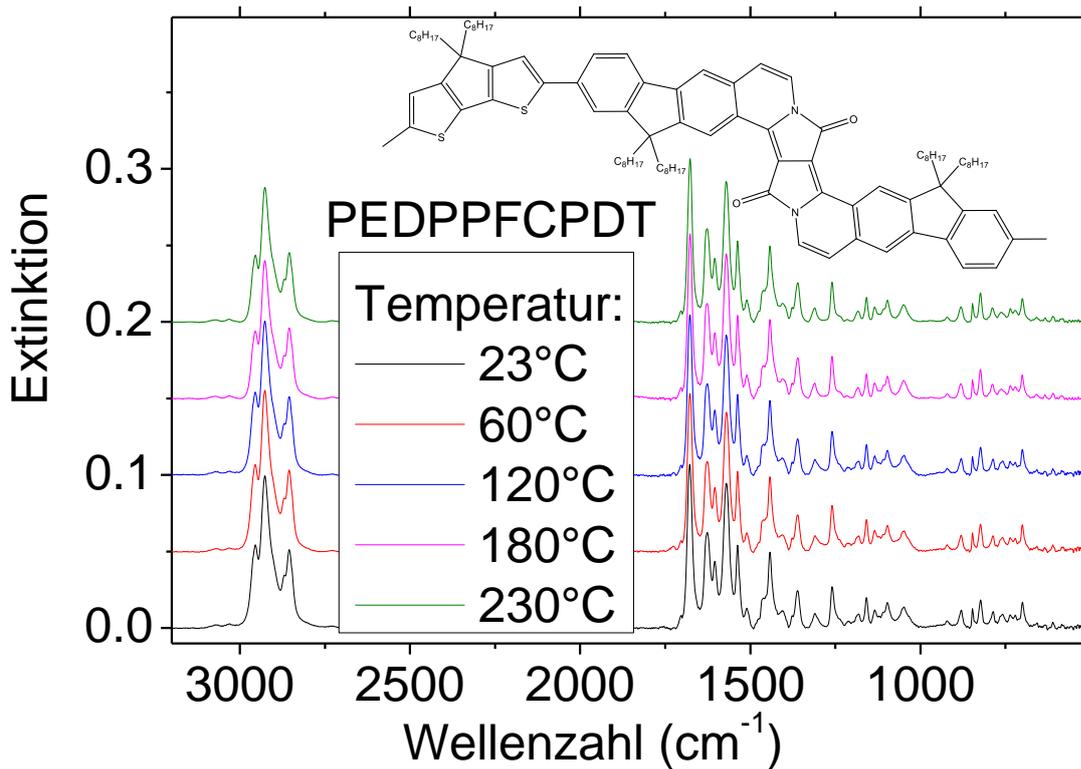


Abbildung 105 Temperaturabhängigkeit von einem PEDPPFCPDT-Film mit 700 nm Schichtdicke. Nach 15-minütigem Erhitzen wurden die Proben mit einem Temperaturgradient von 0,7 Grad pro Minute abgekühlt. Die Pfeile signalisieren eine Zu- oder Abnahme der Intensität.

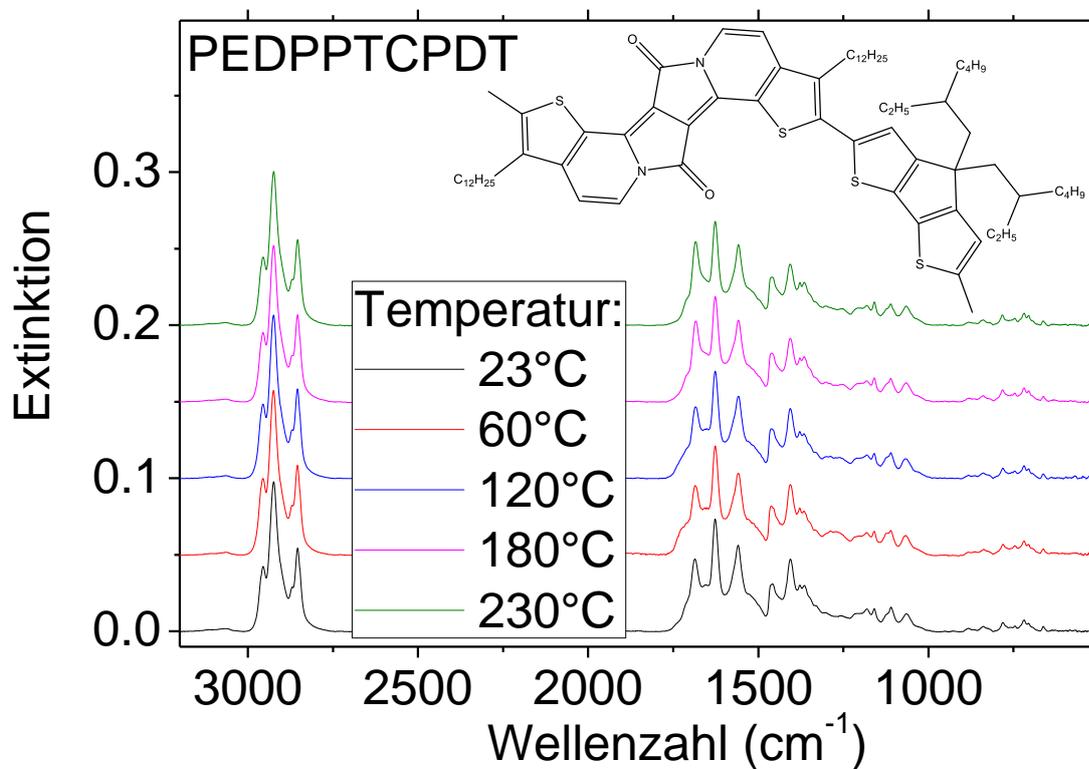


Abbildung 106: Temperaturabhängigkeit eines PEDPPTCPDT-Films mit 700 nm Schichtdicke auf einem KBr-Einkristall. Die Temperaturbehandlung wird in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach 15-minütigem Erhitzen bei angegebener Temperatur wurden die Proben mit einem Temperaturgradient von 0,7 Grad pro Minute abgekühlt.

Neben PEDPPFCPDT wurde das ebenfalls von der Gruppe Scherf stammende Polymer PEDPPTCPDT auf dessen Temperaturabhängigkeit, siehe Abbildung 106, in der Orientierung untersucht.<sup>1</sup> Beide Copolymere besitzen die CPDT-Einheit, die unter anderem auch in dieser Arbeit untersuchten Polymeren PCPDTBT, PCPDTQ, PCPDTTBTT vorkommt. Das CPDT-Segment zeigt die für substituierte Thiophen-Einheiten typische „out-of-plane“ Deformationsschwingung bei  $820\text{ cm}^{-1}$ , die durch das aromatische Wasserstoffatom hervorgebracht wird. Die symmetrische Gerüstschwingung des CPDT bei  $1461\text{ cm}^{-1}$  mit ÜDM in X-Richtung wird von den Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylen-Gruppen überlagert. Die asymmetrische Gerüstschwingung bei  $1400\text{ cm}^{-1}$  geht entlang der gleichen Richtung.

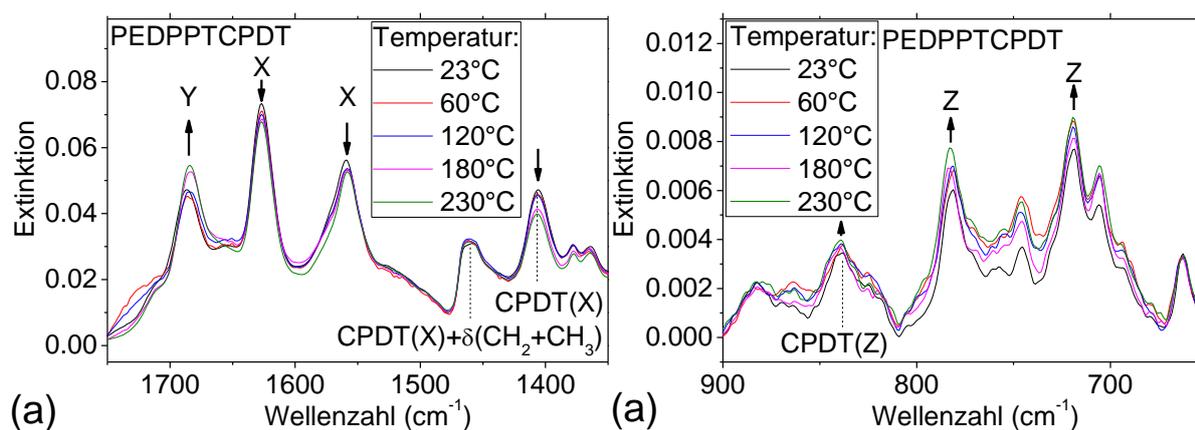


Abbildung 107: Detailspektren der Temperaturabhängigkeit eines PCPDTzTBTT mit  $3,2\text{ }\mu\text{m}$  Schichtdicke. Wichtige Schwingungen mit ÜDM a) entlang der X- und Y-Achse sind im Bereich zwischen  $1400$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  und b) parallel der Z-Achse zwischen  $700$  und  $900\text{ cm}^{-1}$ . Die Pfeile signalisieren eine Zu- oder Abnahme der Intensität.

Wichtige Banden der EDPPF-Einheit mit ÜDM in X-, Y- und Z- Richtung sind jeweils bei  $1628$ ,  $1678$  und  $778\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert und bereits im Rahmen des PEDPPFBDT-Polymerfilms in Kapitel 4.4.3.3 diskutiert worden. Der  $700\text{ nm}$  dicke PEDPPFCPDT-Film zeigt bis  $120\text{ }^\circ\text{C}$  nur eine kleine Änderung der Detailspektren aus Abbildung 107. Ab  $180\text{ }^\circ\text{C}$  sind deutliche Unterschiede der Bandenintensität erkennbar. Das EDPPF-Segment gewinnt an Intensität, wenn das ÜDM in X-Richtung verläuft. Eine Abnahme dagegen ist bei Schwingungen mit ÜDM in Y- und Z-Richtung bemerkbar. Eine Zusammenführung der Intensitätsänderung aller drei Raumrichtungen ergibt entweder eine Bevorzugung einer „edge-on“-Orientierung bei hohen Temperaturen oder den Verlust einer Vorzugsrichtung der EDPPF-Einheit. Die Signale von der CPDT-Einheit sind unter den Spektren von Abbildung 107 gekennzeichnet. Diese Gruppe zeigt eine Zunahme der Intensitäten bei ÜDM in Z-Richtung und eine Abnahme bei ÜDM in X-Richtung. Qualitativ ergeben somit beide Segmente des Copolymers eine Verringerung der „face-on“-Orientierung unter Temperaturbehandlung.

## 5 Diskussionsteil

### 5.1 Ozonoxidation

In diesem Kapitel werden die Ozonoxidationsergebnisse diskutiert, um ein möglichst komplettes Bild von den ablaufenden Prozessen geschützter und ungeschützter halbleitender Polymere zu erhalten.

#### 5.1.1 Ozonolyse ungeschützter halbleitender Polymere

Werden halbleitende Polymerfilme einer ozonhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, führt das zu einer Oxidation des konjugierten  $\pi$ -Systems, woraufhin die Extinktion im sichtbaren Bereich zwischen 350 bis 800 nm verloren geht. Der Verlust der Extinktion im sichtbaren Bereich kann wie im Kapitel 2.3 durch den wegfallenden  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang erklärt werden. Zusätzlich verschiebt sich bei P3HT-Filmen das Maximum der Extinktion hypsochrom (zu kleineren Wellenlängen), wie aus Abbildung 27 a) ersichtlich. Diese Verschiebung kann durch mehrere Sachverhalte interpretiert werden.

Eine Interpretationsmöglichkeit der hypsochromen Verschiebung ist die Verringerung der effektiven Konjugationslänge der Polymerketten. Die Bandlücke von P3HT erreicht bei etwa 20 Monomereinheiten einen Grenzwert.<sup>273,303</sup> Längere Polymerketten wirken sich nicht mehr auf die Bandlücke, bzw. auf das UV/VIS-Spektrum aus.<sup>273,303</sup> Eine weitere Möglichkeit, die eine hypsochrome Verschiebung verursachen könnte, wäre die Bildung von Reaktionsprodukten, jedoch sollten die meisten elektronenziehenden Substituenten einen bathochromen Einfluss haben. Die dritte denkbare Erklärung für eine hypsochrome Verschiebung ist ein Phasenübergang im P3HT-Film. P3HT („regio regular“) kann im Film Aggregate, die einem Typ J-Aggregat ähneln und die eine Rotverschiebung des Spektrums gegenüber dem isolierten Polymer zeigen, ausbilden.<sup>304–307</sup> Sollte sich die Tertiäre Struktur ändern, hätte dies folglich einen Einfluss auf das gemessene UV/VIS-Spektrum. Eine Umwandlung des P3HT von den J-ähnlichen-Aggregaten zu einer ungeordneten Phase (ähnlich wie „regio random“) würde sich mit einer Blauverschiebung und dem Verlust der scharfen Aggregationsbanden auswirken. Die Tertiäre Struktur von P3HT ist abhängig von den exakten Präparationsbedingungen und kann als J- oder H-Aggregat bzw. als eine Mischung von beiden Grenzfällen vorliegen.<sup>305,308</sup>

Bei der Ozonoxidation von P3HT sind die schwingungsaufgelösten Strukturen im UV/Vis Spektrum (Abbildung 27) von P3HT noch bis zu einem fortgeschrittenen Reaktionsumsatz erkennbar, weshalb die tertiäre Struktur des Films als alleiniger Auslöser einer Verschiebung unwahrscheinlich ist. Aus den IR-Spektren (Abbildung 30) geht die frühe Entstehung von Reaktionsprodukten hervor. Da die Korrelation der Thiophen-Einheit von IR linear mit der UV/Vis Kinetik skaliert, stammen die Änderungen im UV/Vis-Spektren vorwiegend von chemischen Reaktionen und nicht von einer Änderung der Filmstruktur. Da die Blauverschiebung erst gegen Ende der Ozonolyse stattfindet, verdichten sich die Hinweise für eine Reduzierung der effektiven Konjugationslänge, weil sich erst gegen Ende genügend Fragmente bilden, die kleiner als 10 Thiophen-Einheiten sind und für eine starke hypsochrome Verschiebung verantwortlich sind. Unter Abwägung der möglichen Erklärungen einer Blauverschiebung ist die Ursache durch eine Verkürzung der effektiven Konjugationslänge für P3HT am plausibelsten. Im Gegensatz zu P3HT zeigt MDMO-PPV in Abbildung 27 b) eine bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung). Dieser Effekt kann durch elektronenziehende Gruppen nach Woodward-Fieser-Regeln erklärt werden. Besonders die Hydroxy-Gruppen verursachen eine starke Rotverschiebung, aber auch Carbonsäureester können für den leichten bathochromen Effekt verantwortlich sein.

Eine genauere Zuordnung der funktionellen Gruppen wird durch die FTIR-Analytik erreicht. Die einzelnen Carbonyl-Banden im Bereich von 1600 bis 1900  $\text{cm}^{-1}$  der FTIR-Spektren von P3HT aus Abbildung 108 a) werden qualitativ mithilfe der Literatur zugeordnet. Die Zuordnung der P3HT-Signale und vermutete Reaktionsprodukte sind jeweils in A. 5 und A. 6 aufgelistet. Bei der Ozonolyse von P3HT entstehen Carbonyle mit mindestens zwei getrennten Maxima als Hauptprodukt. Die Schulter bei 1775  $\text{cm}^{-1}$  kann Estern oder Anhydriden zugeordnet werden. Die Signalmaxima bei 1715  $\text{cm}^{-1}$  und 1670  $\text{cm}^{-1}$  lassen sich aliphatischen und aromatischen Carbonylgruppen zuordnen.<sup>64,153</sup> Quantitativ wurde die Flächendichte der jeweiligen Carbonyl-Spezies durch Anpassung an eine Gauß-Verteilung, wie von Dettinger beschrieben, bestimmt.<sup>154</sup> Dabei wird ein Extinktionskoeffizient von 30  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$  angenommen, der typisch für Carbonylgruppen ist.<sup>153,309</sup> Die Halbwertsbreiten in der Literatur sind typischerweise zwischen 16 und 23  $\text{cm}^{-1}$ , weshalb dieser Faktor entsprechend berücksichtigt werden muss, wenn die Signalintensitäten angepasst und integriert werden. Die Abbildung 108 b) zeigt repräsentativ die Signalanpassung des Spektrums bei 3208 Minuten an eine Normalverteilung. Die Signale von aromatischen Ketonen weisen eine größere Halbwertsbreite auf, als die Signale der aliphatischen Carbonyle. Bei der Berechnung der Flächendichte wurde die Halbwertsbreite für den Extinktionskoeffizienten entsprechend berücksichtigt.

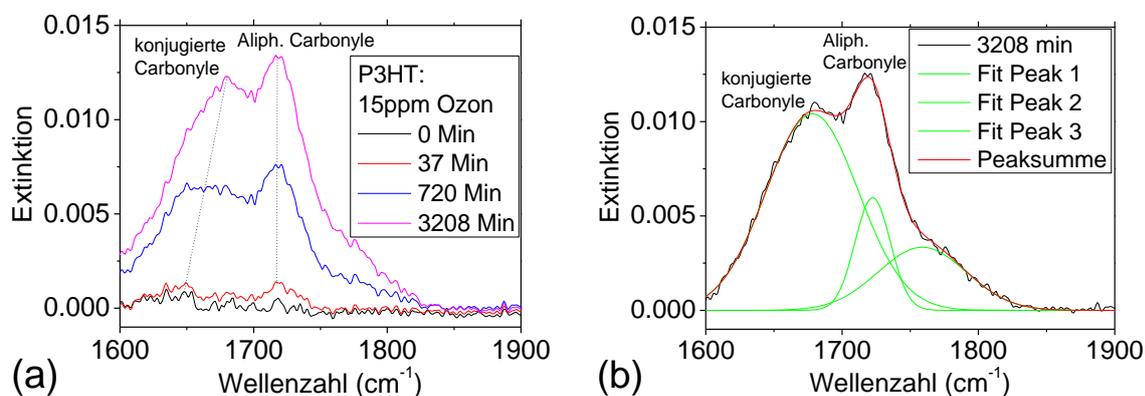


Abbildung 108: Produktentwicklung von P3HT bei 15 ppm Ozon Kontakt. FTIR-Spektren von a) der Carbonyl-Region mit Spektren vor, nach 37, nach 720 Minuten und am Ende des Experiments. Jedes Spektrum wurde durch eine Anpassung der Signale mit Gauß-Verteilung quantitativ ausgewertet wie in b) für die Zeit 3208 Minuten repräsentativ dargestellt.

Neben Carbonylen sind auch oxidierte Schwefel-Gruppen im Bereich zwischen 1050 und 1400  $\text{cm}^{-1}$  aufzufinden. Die Zuordnung deckt sich mit Befunden von Manceau et al.<sup>122,277</sup> Da keine Literatur über den Extinktionskoeffizienten der oxidierten Schwefelgruppen bei 1190  $\text{cm}^{-1}$  aufzufinden war, wurde der Verlauf der Extinktion in A. 12 a) als Maß für die Flächendichte aufgetragen. In Abbildung 109 wird die integrierte Intensität der einzelnen Banden aus den FTIR-Spektren von P3HT gegen a) die Ozon-Expositionszeit und b) die relative UV/VIS-Extinktion aufgetragen. In dieser Darstellung können die jeweiligen funktionellen Gruppen miteinander verglichen und die mögliche Reaktionsstelle ausfindig gemacht werden. Abbildung 109 a) zeigt eine schnelle Abnahme der Thiophen-Gruppen auf 38 % der Ausgangsintensität innerhalb der ersten 100 Minuten. In der gleichen Zeit steigt die Flächendichte der Carbonylgruppen auf 0,6  $\text{mMol m}^{-2}$  an. Dies entspricht einem äquivalent von 39,4 % der P3HT-Monomereinheiten. Da die Signale der aliphatischen Kohlenwasserstoffe nur schwach abfallen, kann der Großteil der entstehenden Carbonyl-Spezies der Degradation am Thiophen-Ring zugeordnet werden. Aromatisch konjugierte Carbonyle aus einer Reaktion des Schwefels oder der benachbarten Doppelbindung ergeben ein Zwischenprodukt, das weiter oxidiert. Trotzdem sind in der Ozonolyse konjugierte Carbonyle bis zu einer Zeit von 3208 Minuten im IR-Spektrum (Abbildung 108) sichtbar. In dieser Zeit verringert sich die Extinktion 515 nm auf weniger als 5 % der Ausgangsextinktion.

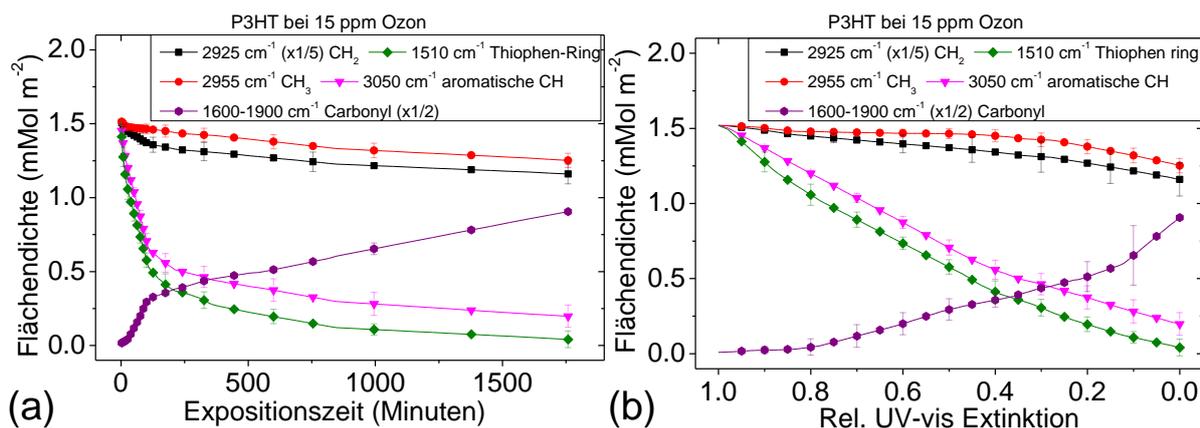


Abbildung 109: Kinetik einer Ozonolyse eines 230 nm dicken P3HT-Films in trockener synthetischer Luft mit 15 ppm Ozon. Die Flächendichte ist aufgetragen gegen a) die Zeit und b) die relative Extinktion.

Werden die FTIR-Messungen mit der UV/VIS-Analytik kombiniert, so zeigt sich ein Verhalten wie in Abbildung 109 b). Die Signale der Thiophen- und aromatischen Kohlenwasserstoff-Gruppen nehmen annähernd linear mit der Extinktion bei 510 nm ab. Diese Korrelation wurde bereits publiziert und beschreibt den Zusammenhang zwischen Thiophen-Gruppen und den elektrischen Übergängen im Polymer.<sup>65</sup> Die Intensität der aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigt lediglich eine minimale Anfangsrate im Anfangsbereich der Reaktion. Erst nachdem 55 % der Extinktion im sichtbaren Bereich gebleicht wurde, beginnt eine deutliche Abnahme der aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Ein Reaktionsbeginn an den Seitenketten kann somit ausgeschlossen werden, da selbst nachdem das Polymer vollständig ausgebleicht ist, noch 76 % der Methylen- und 82 % der Methyl-Gruppen vorhanden sind. Abbildung 109 b) zeigt eine scheinbare Beschleunigung der Carbonylgruppen ab 20 % relativer UV/VIS Extinktion, die jedoch nur über den längeren Zeitraum von etwa 1000 Minuten, höchstwahrscheinlich bei einer Reaktion mit den aliphatischen Seitenketten, entsteht. Die Carbonyle entstehen in drei unterschiedlichen Phasen, wie aus dem EE-Plot in A. 12 b) ersichtlich wird. In der ersten Phase bis zu einem Extinktionsverlust von etwa 5 % reagieren Thiophen- und Carbonyl-Gruppen, in einem Verhältnis von etwa 2 zu 1. In Phase 2, die von 95 % bis 15 % relativer UV/Vis-Extinktion vorliegt, ändert sich das Verhältnis auf etwa zu 1 zu 3. Schließlich reagieren in Phase 3 ab einer Extinktion von 15 % fast ausschließlich die Seitenketten und es stellt sich kein lineares Verhältnis zwischen Thiophen- und Carbonyl-Gruppen ein.

Der Reaktionspfad einer Ozonolyse von P3HT wurde von Bailey et al. beschrieben.<sup>126</sup> Eine Oxidation findet demnach entweder an einer Doppelbindung oder direkt am Schwefel statt. Eine Reaktion mit der Doppelbindung ergibt Carbonyle an den 1- und 2-Positionen am Thiophen-Ring.<sup>126</sup> Ein Angriff am Schwefel führt am wahrscheinlichsten zu einer 2-butene-1,4-dion, nachdem das oxidierte Schwefelatom als gasförmiges Reaktionsprodukt den Film verlassen hat.<sup>126</sup> Die XPS Spektren (Abbildung 33, siehe tabellarische Auflistung in A. 44) ergeben einen leichten Verlust der Schwefelatome relativ zum Kohlenstoff. Die XPS-Detailspektren von Schwefel zeigen eine Oxidation (A. 43), womit sich die XPS-Ergebnisse mit der bestehenden Literatur gut vergleichen lassen.<sup>271</sup> Abbildung 33 c) zeigt einen Unterschied zwischen der oberflächennahen XPS Elementanalyse und der Zusammensetzung des Films, die mit EDX bestimmt wurde. Die elementare Zusammensetzung des Films während einer Ozon-Oxidation unterscheidet sich an der Oberfläche und im Volumen der Schicht. XPS zeigt, über die ganze Reaktion, eine höhere Oxidation an den obersten 2 bis 10 nm der P3HT-Schicht. Bei einem Vergleich der Elementzusammensetzung aus dem EDX (Abbildung 33 c) und der Carbonyl-Flächendichte aus dem FTIR (Abbildung 109) erschließen sich ein Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnis von jeweils etwa 0,2 und 0,14, wobei im FTIR lediglich die Carbonyl-Gruppen berücksichtigt werden und der Wert daher das tatsächliche Verhältnis unterschätzt. Da die Anfangsrate aus UV/Vis- und IR-Kinetik weitestgehend

unabhängig von der P3HT Schichtdicke ist (Abbildung 29) und die Oberfläche im XPS vergleichsweise stärker oxidiert ist (Abbildung 33), ergibt sich als mögliche Schlussfolgerung, dass eine gleichzeitige Reaktion und Diffusion des Ozons in den P3HT-Film stattfindet.

Neben P3HT wurde auch das Polymer MDMO-PPV einer 15 ppm haltigen Ozonatmosphäre ausgesetzt. Ziel der Versuche mit MDMO-PPV-Filmen ist einerseits die Einführung eines zusätzlichen Polymers und andererseits eine mögliche Unterscheidung der Raten zwischen unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Die Strukturformeln von P3HT und MDMO-PPV sind in A. 1 zu finden. Der für die Rate der Ozonolyse vermutete größte Unterschied liegt in den Doppelbindungen mit aromatischem (P3HT) und konjugiertem (MDMO-PPV) Charakter. Tatsächlich zeigt MDMO-PPV eine gegenüber P3HT beschleunigte Reaktionsrate bei gleicher Ozonkonzentration (Abbildung 29 b). Allerdings liegen die Anfangsraten lediglich 25 % über den Raten von P3HT, obwohl die Reaktionsraten aus der Literatur von vergleichbaren chemischen Systemen eine größere Diskrepanz vorhersagen.<sup>310-313</sup> Die UV/VIS Extinktionsspektren von Abbildung 27 zeigen eine weitere Differenz zwischen a) P3HT und b) MDMO-PPV, die in der unterschiedlichen Verschiebung der Banden besteht. Während P3HT bei der Ozonolyse einer starken Blauverschiebung unterliegt, zeigt MDMO-PPV eine leichte Rotverschiebung. MDMO-PPV besitzt für alle Konzentrationen (5, 10 und 15 ppm) eine schnelle Anfangsreaktionsrate, gefolgt von einem fast linearen Bereich, der gegen Ende der Reaktion gegen Null strebt. P3HT zeigt dieses Verhalten wesentlich weniger ausgeprägt und folgt eher einem exponential-ähnlichen Verlauf.<sup>271</sup>

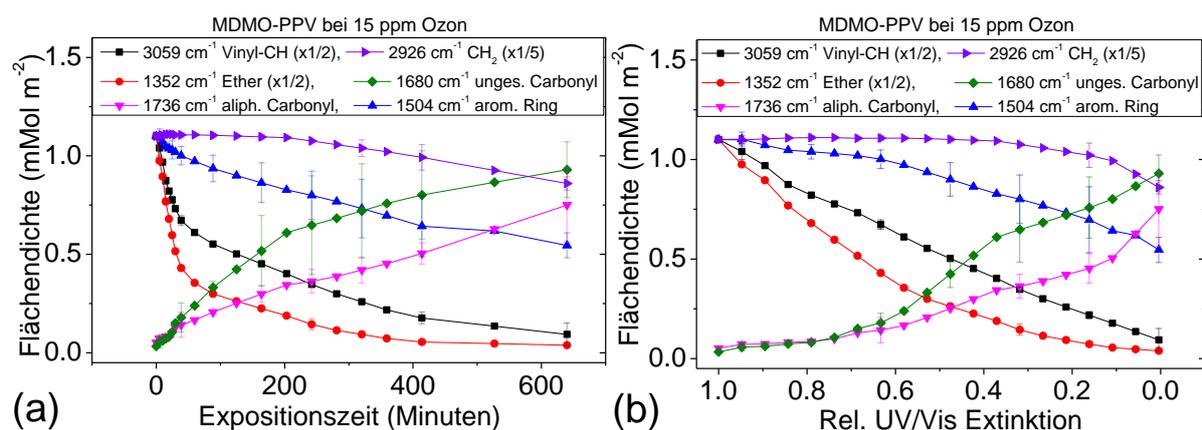


Abbildung 110: Ozonolyse in trockener synthetischer Luft mit 15 ppm Ozon von einem MDMO-PPV-Film mit einer Schichtdicke von 300 nm. Die Flächendichte ist aufgetragen gegen a) die Zeit und b) die relative UV/Vis-Extinktion bei 515 nm.

Die FTIR-Spektren von MDMO-PPV werden analog wie P3HT ausgewertet, um die in Abbildung 108 dargestellte Kinetik zu erhalten. Die aus den IR-Signalen erhaltenen angepassten Normalverteilungen werden integriert, um die Signalintensitäten zu erhalten. In Abbildung 110 sind die aus der Signalintensität berechneten Flächendichten gegen a) die Ozonexpositionszeit und b) die relative Extinktion bei 510 nm aufgetragen. Die Ozonolyse von MDMO-PPV führt zu einem Abfall aller funktioneller Gruppen und zu einem Anstieg von Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen, wie in Abbildung 31 dargestellt. Abbildung 110 a) zeigt den Abfall der Ether-, Vinyl-, Ring- und aliphatischen Gruppen von höchster zu niedrigster Rate. Bis auf die Ethergruppe kann die beobachtete Reaktionsrate der funktionellen Gruppen einfach mithilfe der Literatur erklärt werden. Umfangreiche Studien widmeten sich der Reaktivität von Ozon mit Molekülen in der Gasphase.<sup>310-316</sup> Wie erwartet, besitzen isolierte Doppelbindungen sehr hohe Ratenkonstanten von  $10^{-18}$   $\text{cm}^3$  pro Moleküle pro Sekunde, wohingegen gesättigte Kohlenwasserstoff mit von  $10^{-24}$   $\text{cm}^3$  pro Moleküle pro Sekunde eine entsprechend

millionenfach kleinere Ratenkonstante aufweisen.<sup>310-312</sup> Aromatische Moleküle sind trotz ihrer ungesättigter Bindungen überraschend stabil, so etwa Benzen mit einer Ratenkonstante von  $10^{-23}$  cm<sup>3</sup> pro Moleküle pro Sekunde.<sup>310-312</sup> Allerdings ist die Ratenkonstante bei aromatischen Systemen stark von den Substituenten abhängig. Xylene mit zwei Methyl-Substituenten und Kresol (Strukturformel siehe A. 1 t) mit einem Methyl- und einem Hydroxyl-Substituenten besitzen Ratenkonstanten von jeweils  $10^{-21}$  und  $10^{-19}$  cm<sup>3</sup> pro Moleküle pro Sekunde.<sup>310-313</sup> Da MDMO-PPV zwei Alkoxy-Substituenten hat, könnte die Reaktivität des aromatischen Rings des Polymers bei einer Ozonolyse vergleichbar mit Kresol sein.

Die Anfangsreaktionsrate der Kinetik wurde für alle Signale über eine lineare Anpassung der ersten 30 Minuten bestimmt. Die Anfangsrate der Vinyl-Gruppe ist fünfmal höher als die Anfangsrate des substituierten aromatischen Rings. Wird die Rate von der Vinyl-Einheit in die Größenordnung der Rate von Ethen eingeordnet, so fällt die Reaktionsrate des aromatischen Rings von MDMO-PPV in die Größenordnung von Kresol. Da MDMO-PPV zwei Sauerstoffsubstituenten am Ring besitzt, welche die Reaktivität mit Ozon vermutlich weiter erhöhen, scheint das beobachtete Verhältnis verhältnismäßig zu den Raten aus der Literatur.<sup>310-313</sup> Ein erster signifikanter Abfall der gesättigten Kohlenwasserstoffe erfolgt erst nach einer Kontaktzeit von 200 Minuten in 15 ppm Ozon. In dieser Zeit verliert der 300 nm dicke MDMO-PPV-Film bereits 60 % seiner Extinktion bei 495 nm und 63 % der Vinyl-Intensität bei  $3059\text{ cm}^{-1}$ . Abbildung 110 b) zeigt die Auftragung der Signalintensitäten gegen die relative UV/VIS Extinktion bei 495 nm. Die Vinyl-Schwingungen beschreiben einen annähernd linearen Verlauf, weshalb diese Schwingung direkt mit den elektronischen Übergängen in Verbindung gebracht werden kann und die Degradation des konjugierten  $\pi$ -Systems widerspiegelt.

Ungewöhnlicher Weise fällt das Signal von der Ether-Gruppe schneller ab als von der Vinyl-Gruppe, dessen Doppelbindung als Reaktionszentrum der Ozonolyse gilt. Die Reaktionsrate der gesättigten Ether-Gruppe der Seitenkette sollte mit  $10^{-20}$  cm<sup>3</sup> pro Moleküle pro Sekunde laut Literatur eine kleinere Reaktionsrate haben als die Rate der Vinylgruppe ( $\sim 10^{-18}$ ).<sup>316</sup> Bei einem Vergleich der Reaktionsraten von Benzen und Kresol, die in Gasphase vier Größenordnungen auseinander liegen, lässt sich in der Literatur ein Hinweis einer starken Beteiligung finden. Eine mögliche Erklärung für den starken Abfall der beiden Ether-Gruppen von MDMO-PPV könnte eine Folgereaktion darstellen. Der Abfall beider Ether-Gruppe ergibt sich aus der Summe der Verluste aus Vinyl-Signal und Signal des aromatischen Rings. Demnach würde eine Ozonreaktion am konjugierten  $\pi$ -System immer eine Abspaltung oder zumindest eine Veränderung der Ether-Gruppe nach sich ziehen. Angenommen die Bindungsenergie der R-O-Aryl-Gruppe der Seitenketten von MDMO-PPV liegt im Bereich von Anisol und Ethyl Phenylether, so ist diese mit einer Energie von  $238\text{ kJ mol}^{-1}$  relativ leicht an der O-Aryl-Verknüpfung zu spalten.<sup>317</sup> Diese Energie könnte über die Reaktion der Doppelbindung mit Ozon bereitgestellt werden, wie anhand einer thermodynamischen Beispielrechnung abgeschätzt wird:

Die Standardbildungsenthalpie von Ozon und Ethen in Gasphase beträgt jeweils  $143$  und  $53\text{ kJ mol}^{-1}$ . Die im IR-Spektrum identifizierten Hauptprodukte sind Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren, wodurch sich für die thermodynamische Vergleichsrechnung die Verwendung der Produkte Ethanal, Glyoxal und Essigsäure mit Standardbildungsenthalpien in der Gasphase von jeweils  $-166$ ,  $-212$  und  $-435\text{ kJ mol}^{-1}$  anbietet.<sup>318</sup> Die Reaktionsenthalpie wäre somit hoch genug, um eine Bindungsspaltung am Ether hervorzurufen. Sollte die Alkoxy-Seitenkette abspalten, bleiben die Fragmente im MDMO-PPV-Film gelöst, da die Signalintensität der CH-Schwingungen der Alkyl-Gruppen im Anfangsbereich der Reaktion bis 200 Minuten nicht abnimmt.

Die Signalintensität der CH-Signale zwischen  $2800$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  verliert erst nach 200 Minuten signifikant an Intensität (Abbildung 110). Da gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethan und Isobutan mit Raten im Bereich von  $10^{-23}$  cm<sup>3</sup> pro Moleküle pro Sekunde einen Unterschied der Reaktionsraten zu Ethen ( $10^{-18}$ ) mit einem Faktor von mindestens  $10^4$  aufweisen, ist der experimentelle Fund bis zur

Expositionszeit bis 200 Minuten nachvollziehbar mit Reaktionen aus der Literatur.<sup>314,315</sup> Bei längeren Expositionszeiten steigt die Rate der gesättigten Seitenketten deutlich an und zeigt nach einer Kontaktzeit von 640 Minuten nur noch 78 % der Ausgangsintensität. Zwar sind in dieser Zeit Vinyl-Gruppen, Ether-Gruppen und die UV/VIS-Absorption auf deutlich weniger als 5 % abgefallen, dennoch wäre die relative Rate der gesättigten Kohlenwasserstoffe von den Seitenketten im Verhältnis zu den Vinyl-Gruppen zu hoch für eine Ozon-Oxidation, die in der Literatur um vier Größenordnungen kleiner vorhergesagt wird.<sup>310–313</sup>

Eine mögliche Erklärung für die Beschleunigung der Rate der Alkyl-Gruppen könnte ein zeitabhängiger Konzentrationsgradient des Ozons im Polymerfilm liefern. Ausgehend vom unoxidierten Grundzustand ist die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion an den Doppelbindungen am größten und aufgrund der geringeren Reaktionsrate findet keine Reaktion an gesättigten Kohlenwasserstoffgruppen statt. Diese Konkurrenzreaktion hält bis zur Kontaktzeit von 200 Minuten an. In dieser Zeit könnten die Signale von noch nicht reagierten ungesättigten Vinyl-Verbindungen möglicherweise in tieferen Schichten des Polymerfilms liegen. Das Ozon müsste jedoch erst durch die oberen bereits reagierten Schichten des Films durchdringen. Hypothetisch steht die Reaktion der gesättigten Seitenketten nicht länger in Konkurrenz mit anderen funktionellen Gruppen, da diese bereits oxidiert wurden.

Eine alternative Erklärung der Beschleunigung der Rate von aliphatischen Kohlenwasserstoffen liegt in der Rate der Folgereaktionen. Sobald die Seitenkette oxidiert wurde, beschleunigen die entstandenen Carbonyl-Gruppen nachfolgende Reaktionen mit Ozon, wie beispielsweise der literaturbekannte Unterschied der Reaktionsraten von Ethan ( $10^{-23}$ ) zu Acetaldehyd ( $10^{-21}$ ) in Gasphase zeigt.<sup>316</sup> Nach einer ersten Reaktion an den Seitenketten, die Carbonyl bildet, ist eine Beschleunigung der Rate um grob zwei Größenordnungen theoretisch möglich. In diesem Sinne könnte die Reaktion der Seitenkette als autokatalytisch betrachtet werden. Beide Erklärungen, ein Konzentrationsgradient oder eine Autokatalyse oder auch eine Kombination aus beiden könnten für die experimentell vorliegenden Ergebnisse für die Beschleunigung der Reaktion an den Seitenketten in Frage kommen.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass Ozon die UV/VIS Absorption von den halbleitenden Polymeren P3HT und MDMO-PPV ausbleicht. Der vorgeschlagene Hauptmechanismus ist ein Angriff am konjugierten  $\pi$ -System und ist auch auf andere Polymere übertragbar. Im Fall von P3HT wird ein zusätzlicher Angriff am Schwefelatom festgestellt.<sup>319</sup> Eine Atmosphäre aus trockener synthetischer Luft mit 5 ppm Ozon bleicht einen 230 nm dicken P3HT-Film bzw. einen 300 nm dicken MDMO-PPV-Film innerhalb von jeweils 45 bzw. 19 Minuten um 10 % aus. Es gibt zahlreiche Hinweise auf eine Kombination aus Oberflächenreaktion und gehemmte Diffusion in den Film hinein, die auch in der Literatur für ungesättigte Gummis beobachtet wird.<sup>132,133,139,320,321</sup> Ozon könnte mit großer Wahrscheinlichkeit als die Hauptursache einer Degradation  $\pi$ -konjugierter Polymere in Dunkelheit angesehen werden.

## 5.1.2 Ozonoxidation geschützter Polymerfilme

Im vorausgehenden Kapitel wurde die Oxidation  $\pi$ -konjugierter Polymere durch Ozon behandelt. Auf der Suche nach geeigneten Schutzmöglichkeiten für ozonanfällige ungesättigte Polymer-Filme kommen Antioxidantien<sup>132,147–150</sup> oder Schutzfilme<sup>132,145,146,320–322</sup> in Frage, wie aus der Literatur für ungesättigte Gummis entnommen werden kann. In dieser Arbeit wurden aufgrund von Vorarbeiten von Dr. Hintz zunächst PMMA-Schutzfilme ausgewählt, die in ersten Versuchen eine schützende Wirkung zeigten. Die PMMA-Schutzfilme von Dr. Hintz wurden mittels Rotationsbeschichtung hergestellt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Schutzfilme wurden ausnahmslos mit einem Filmziehgerät hergestellt. Es zeigte sich, dass die schützende Wirkung unabhängig von der Beschichtungstechnik ist, sofern keine

Inhomogenität oder Löcher im Schutzfilm vorliegen. Abbildung 35 zeigt die Änderung der Reaktionsraten von 230 nm dicken P3HT-Filmen, die mit PMMA-Schutzfilmen zwischen 27 und 90 nm Schichtdicke versehen wurden. Bereits 90 nm PMMA-Schichten verhindern eine Degradation bei 15 ppm Ozongehalt über drei Wochen. Mit abnehmender PMMA-Filmstärke reduziert sich die Lebensdauer der darunterliegenden P3HT-Schicht deutlich.

Abgeleitet von den Ergebnissen aus Abbildung 35 wurden zwei unterschiedliche Hypothesen aufgestellt. Erstens, die schützende Wirkung beruht auf einem Opfermechanismus vom Schutzfilm und zweitens, das Ozon wird durch die Schutzschicht vom P3HT-Film abgehalten, weshalb das Ozon zunächst durch die Schutzschicht hindurchdringen muss. Für eine Überprüfung der ersten Hypothese wurde ein einzelner PMMA-Film ohne darunterliegenden P3HT-Film hergestellt und auf seine Stabilität gegenüber Ozon getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 dargestellt, wobei selbst über einen Zeitraum von 2 Wochen nur eine minimale Reaktion an den Kohlenwasserstoff-Gruppen von PMMA erkennbar ist. Die Reaktionsrate von PMMA mit Ozon wird über die C-H Streckschwingung der Kohlenwasserstoffgruppe bestimmt und der Verlust beträgt  $\frac{\Delta n}{A \cdot \Delta t} = \frac{0.1 \cdot n_0}{\Delta t} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Unter Betrachtung der drei Alkyl-Gruppen einer Wiederholungseinheit von PMMA und der ursprünglichen Flächendichte von  $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$  reagieren nach einer Zeit von 230 Stunden lediglich 10 % der Kohlenwasserstoffgruppen von PMMA. Da PMMA aufgrund der weniger reaktiven chemischen Gruppen wesentlich langsamer mit Ozon reagiert als P3HT, ist ein Opfermechanismus unwahrscheinlich. Weiterhin deutet der lineare Verlauf der Degradation eher auf die zweite Hypothese. Eine Opferschicht im klassischen Sinne würde die P3HT-Schicht schützen, bis sie aufgebraucht ist. Erst nach einem Durchbruch würde der darunterliegende Film angegriffen. Die lineare Reaktionskinetik könnte von einem konstanten Fluss durch die PMMA-Schutzschicht hervorgerufen werden. Da auch bei dem Ergebnis der 60 nm PMMA-Schutzschichten über einem 230 nm P3HT-Film selbst nach einem Monat Ozonkontakt kein Durchbruchspunkt erkennbar war, der für die erste Hypothese spezifisch wäre, wurde eine Verifizierung für die zweite Hypothese erforscht.

Weil die mikroskopischen Methoden REM und AFM (Abbildung 34 und A. 15 c) auch bei PMMA-Schichtdicken unter 60 nm keine Hinweise auf Löcher oder Poren im PMMA-Schutzfilm liefern, kann von einer homogenen Reaktion bzw. Diffusion ausgegangen werden.<sup>323,324</sup> Die Reaktionsrate der Ozonolyse entspricht dem Verlust der molaren Dichte pro Flächeneinheit pro Zeiteinheit. Aus der Änderung der UV/VIS-Extinktion pro Zeit lässt sich die Rate ermitteln. In der Annahme, dass jeglicher Verlust der Extinktion bei 510 nm von einer Ozonolyse des  $\pi$ -konjugierten Systems stammt, folgt für den Ozonfluss:

$$\frac{\Delta n_d}{A \cdot \Delta t} = \frac{\Delta E_d}{\varepsilon \cdot \Delta t} = J_d = \frac{P \cdot p(O_3)}{d} \quad (67)$$

Wobei  $n$  für den molaren Umsatz der Monomer-Einheiten,  $A$  für die Flächendichte,  $t$  für die Zeit,  $J$  für den Fluss,  $P$  für die Ozonpermeabilität,  $p$  für den Partialdruck und  $d$  für die Schichtdicke steht. Wird für den Extinktionskoeffizienten einer P3HT-Monomereinheit  $\varepsilon = 800 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  eingesetzt,<sup>325</sup> ergibt dies eine Reaktionsrate von  $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  für ungeschützte Filme. Im Fall von MDMO-PPV mit einem Extinktionskoeffizient pro Monomereinheit von  $\varepsilon = 1600 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ergibt sich eine ähnliche Rate von  $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Aus einer EDX Elementanalytik von Abbildung 33 c) und der quantitativen Analyse der Produktentwicklung aus den IR-Spektren (Abbildung 108) wird auf einen durchschnittlichen Verbrauch eines Ozon-Moleküls pro Monomereinheit geschlossen. Die Reaktionsrate entspricht somit dem Ozonfluss durch den Polymerschutzfilm.

Da es für Ozon keine Permeabilität in der Literatur gab, musste der Wert näherungsweise berechnet werden. Die folgende quantitative Abschätzung der Ozon-Permeabilität von PMMA wurde von Dr. Egelhaaf im Rahmen einer gemeinsamen Veröffentlichung durchgeführt.<sup>56</sup> Die Diffusion und die Löslichkeit leichter Gase skalieren in guter Näherung mit dem kritischen Volumen und der Temperatur der Gase.<sup>326,327</sup> Er schätzte die Ozon-Permeabilität von PMMA etwas höher als Sauerstoff, aber kleiner als Kohlenstoffdioxid ein, wie in A. 13 tabelliert.<sup>328-331</sup> Er errechnete für Raumtemperatur eine Permeabilität von  $P(O_3) = 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  woraus bei einem Partialdruck von 15 ppm ein Ozonfluss von  $J(O_3) = P(O_3) \cdot \frac{p(O_3)}{d} = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  für einen 100 nm dicken PMMA-Film resultiert. Dieser Wert ist um den Faktor 156 kleiner als der Ozonverbrauch bei einer Reaktion mit dem konjugierten  $\pi$ -System von ungeschützten P3HT-Schichten. Demgemäß beruht die schützende Wirkung von PMMA höchstwahrscheinlich auf einer Diffusionshemmung des Ozons durch den PMMA-Schutzfilm. Vergleicht man die berechnete Permeabilität mit dem experimentellen Befund ergibt sich für einen 27 nm dicken PMMA-Schutzfilm eine Ozon-Permeabilität von  $P(O_3) = 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und zeigt somit gute Übereinstimmung mit der Rechnung. Bei größeren Schichtdicken weichen die experimentell bestimmten Werte stärker von dem theoretischen Wert ab. So berechnet sich für eine PMMA-Schichtdicke von 60 nm eine Ozon-Permeabilität von  $P(O_3) = 1.3 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Über die Ursachen der Unterschätzung der Permeabilität bei dem 60 nm dicken PMMA-Schutzfilm kann mit den vorliegenden Daten lediglich spekuliert werden. Insofern könnte die Halbwertszeit von Ozon bei Schutzfilmen, die eine lange Diffusionszeit für Ozon besitzen, eine zunehmende Rolle spielen. Die Halbwertszeit von Ozon liegt im gasförmigen Zustand in trockener Luft bei Tagen,<sup>332</sup> verringert sich jedoch drastisch zu mehreren Stunden,<sup>333</sup> wenn Wasser in der Atmosphäre enthalten ist. Gelöst in Wasser reduziert sich die Halbwertszeit von Ozon weiter auf 20 bis 30 Minuten.<sup>334</sup> Entsprechend könnte das katalytische Löschen von Ozon, welches in der Literatur in Gasphasen und Festkörpern bekannt ist,<sup>144,335,336</sup> eine zusätzliche Rolle bei zunehmender Schichtdicke der Schutzfilme spielen. Ein leichter Abbau oder eine langsame Reaktion von im PMMA gelösten Ozon könnte somit eine mögliche Ursache für die Unterschätzung der Permeabilität bei großen Schichtdicken darstellen.

Eine entscheidende Unterstützung für die Hypothese der Permeabilität ist zudem erbracht, wenn die Reaktionsrate von der Ozonpermeabilität der Schutzschicht abhängig ist. Weitere Experimente nutzten daher unterschiedliche Polymermaterialien als Schutzschicht. Da die Permeabilität von Ozon in der Literatur nicht oder nur für wenige Materialien existiert, wurde die Sauerstoffpermeabilität der Materialien aus Tabelle 6 als Vergleichswert genutzt. Aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Sauerstoff-Permeabilität wurden die Polymere PS, PVAc, PVDF und PVAI ausgewählt. Alle Polymere wurden in Abhängigkeit ihrer Permeabilität mit unterschiedlichen Schichtdicken vermessen, um ein möglichst komplettes Bild des Schutzmechanismus zu erhalten. Die Polymere PS und PVAc besitzen die geringste Sauerstoff-Permeabilität und zeigen bei dünnen Schutzschichten eine ähnliche nichtlineare Kinetik wie P3HT. Die Abbildung 37 zeigt für PS-Schichtdicken unter 413 nm eine nichtlineare Kinetik, wobei der Übergang fließend ist. Die beiden Polymere PS und PVAc zeigen eine lineare Kinetik, sobald die Rate der P3HT Oxidation um den Faktor 100 reduziert wurde. Der schrittlose Übergang von einer reaktionsraten-limitierten Kinetik zu einer diffusionslimitierten Kinetik kann hierbei beobachtet werden. Abbildung 37 b) zeigt die T90 Lebenszeit des darunterliegenden P3HT-Films in Variation der PS-Schichtdicke zwischen 18 und 1277 nm. Auch der PS-Film mit 1277 nm Schichtdicke schützt die P3HT-Schicht nicht vollständig vor Ozonkontakt, jedoch reduziert er die Rate auf 0,05 % im Vergleich zu ungeschützten P3HT.

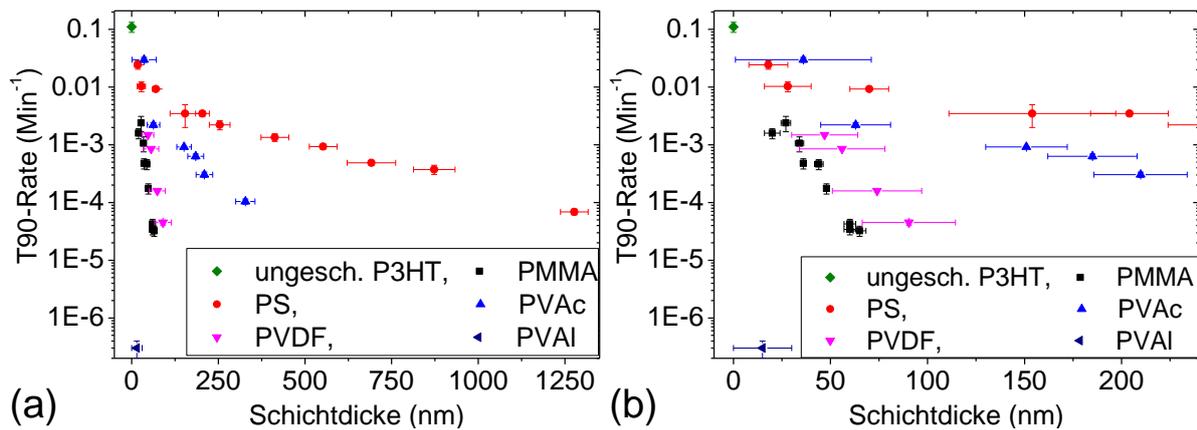


Abbildung 111: Die T90-Rate aus der Lebensdauer von P3HT in Abhängigkeit der Schichtdicke der jeweiligen Schutzschichtpolymere. Abgebildet sind a) alle Experimente und b) Experimente bis 280 nm Schichtdicke für eine bessere Ansicht in diesem Bereich.

Die von mir assistierte Zulassungsarbeit von Mattis Mollenkopf beschäftigte sich mit der Schutzschicht PVAc und Ergebnisse der T90-Raten (PVAc: 4 Datenpunkte in Blau) sind in Abbildung 111 enthalten.<sup>281</sup> Im Fall einer PVAI-Schutzschicht, dem Polymer mit der kleinsten Sauerstoff-Permeabilität, reichen bereits Schichtdicken, die kleiner als 50 nm sind, um die Rate um mehr als fünf Größenordnungen zu reduzieren. Wie in Abbildung 111 a) für alle durchgeführten Messungen dargestellt, zeigt sich ein großer Unterschied in der Schutzwirkung der unterschiedlichen Polymere. Der experimentelle Befund zeigt eine Effektivität der Polymere in der Reihenfolge PVAI, PMMA, PVDF, PVAc und PS von hoher zu kleiner Schutzwirkung. Die Effektivität von PMMA und PVDF ist relativ ähnlich, wie es dem vergrößerten Bereich in Abbildung 111 b) entnommen werden kann. Qualitativ bestätigt sich somit die Hypothese der Ozonpermeabilität. Der mit der Permeabilität verbundene verringerte Ozonfluss durch die Schutzschichten ist die Ursache der verlängerten Lebensdauer von darunterliegenden P3HT-Filmen.

	Anpassung $P(O_3)$ aus (A. 11) $\left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{bar}}\right]$	Gemittelte $P(O_3)$ $\left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{bar}}\right]$	Mittlere RMS- Rauheit der Schutzfilme [nm]	Literatur $P(O_2)$ $\left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{bar}}\right]$
PVAI	0,029	0,008	$8,9 \pm 5,5$	$0,0043^{337} - 0,57^{338}$
PMMA	15	4,8	$1,8 \pm 0,7$	$4,8^{339} - 10^{340}$
PVDF	44	10	$6,1 \pm 2,8$	$1,12^{341} - 5,36^{342}$
PVAc	51	31	$1,2 \pm 0,5$	$11,8^{343} - 31,7^{343}$
PS	214	145	$0,7 \pm 0,4$	$164^{344} - 173^{345}$

Tabelle 6: In dieser Arbeit experimentell ermittelte Ozon Permeabilität und Sauerstoff Permeabilität aus der Literatur für die ausgewählten Polymere. Die experimentellen Ergebnisse stammen aus der linearen Anpassung von A. 11 und aus den gemittelten Permeabilitätswerten der einzelnen Experimente der jeweiligen Polymerschichten. Die mittlere RMS-Rauheit dient dem Vergleich der Homogenität der Schutzschichten.

Wird die Rate, die mit dem Ozonfluss gleichgestellt wird, gegen die reziproke Schichtdicke aufgetragen, so ergibt sich aus Gleichung (67) theoretisch eine Gerade mit der Steigung  $P \cdot p(O_3)$ . Bei konstanter Ozonkonzentration von 15 ppm lässt sich aus den Steigungen der Auftragung der Raten für die Polymere (siehe A. 11) die Ozon-Permeabilität bestimmen, wie sie in Tabelle 6 in Spalte 1 aufgelistet ist. Bei der linearen Anpassung werden jedoch nicht alle Werte der Permeabilität gleichermaßen gewichtet, weshalb in Spalte 2 die einzelnen Werte nach der Formel  $P(O_3) = \frac{J \cdot d}{p(O_3)}$  bestimmt und für die jeweiligen Polymere gemittelt wurden. Die Abweichungen der beiden Bestimmungsmethoden sind zwar teilweise erheblich, jedoch folgen die für die Polymere errechneten Werte der Ozonpermeabilität mit Ausnahme von PVDF der aus der Literatur entnommenen Sauerstoffpermeabilität. Die für PVDF gemittelte Ozonpermeabilität beträgt  $10 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{bar}}$  und liegt damit über den von der Literatur vorgeschlagenen Werten der Sauerstoffpermeabilität von  $1,12^{341}$  und  $5,36^{342} \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{bar}}$ . Eine Erklärung der großen Abweichung zwischen Sauerstoff- und Ozonpermeabilität sind möglicherweise die in A. 15 d) abgebildeten Korngrenzen-Defekte in der Polymerschuttschicht von PVDF. Die unerwartet hohe Ozonpermeabilität von PVDF kann durch die Inhomogenitäten erklärt werden. Leider war es für PVDF-Schuttschichten nicht möglich, diese Kristallisationsdefekte zu vermeiden, ohne den darunterliegenden P3HT-Film zu beschädigen, woraufhin eine scheinbar höhere Permeabilität erhalten wird. Die anderen Polymere zeigen dieses kristalline Verhalten nicht und die RMS-Rauheit liegt für PMMA-, PVAc- und PS-Schutzfilme unter 2 nm. Die in A. 15 e) dargestellten PVAI-Schichten zeigen eine größere Rauheit, die auf eine Inselbildung zurückzuführen ist. Die experimentell in Tabelle 6 ermittelten Ozon-Permeabilitätswerte der einzelnen Polymere stimmen mit Ausnahme von PVDF in der Größenordnung mit den Sauerstoff-Permeabilitätswerten der jeweiligen Polymere überein. Die Permeabilität von Ozon liegt somit, wie von Dr. Egelhaaf für PMMA berechnet, für die untersuchten Polymere in einem ähnlichen Bereich wie die Sauerstoff-Permeabilität.

## 5.2 Photo-Degradation von halbleitenden Polymeren

### 5.2.1 Experimente unter AM1.5

#### 5.2.1.1 Photo-Oxidation von P3HT

Bisherige Erkenntnisse ergeben, dass die Thermolyse bei Temperaturen unterhalb von 400 °C in Dunkelheit vernachlässigbar klein ist.<sup>346</sup> Eine Photolyse in Abwesenheit von Sauerstoff ist ebenfalls um Größenordnungen kleiner.<sup>57</sup> Obwohl die Ozonkonzentrationen unter normalen Umständen lediglich 50 ppb beträgt, kann diese in städtischen Gebieten und bei Laboratorien mit Hochspannungsquellen oder in Büros mit Kopierern bis zu 500 ppb erreichen.<sup>131</sup> Untersuchungen aus Kapitel 4.1, die in Kapitel 5.1 diskutiert werden, ergaben, dass Ozon bei ungeschützten P3HT die Hauptursache der Degradation in Dunkelheit ausmacht.<sup>56,129</sup> Um die Degradationsmechanismen von P3HT noch besser verstehen zu können, wurden P3HT-Filme in dieser Arbeit durch Ozon und durch Bestrahlung mit AM1.5 oxidiert. Da erwartet werden kann, dass die Ozonolyse von P3HT am Thiophen-Ring beginnt, werden die Erkenntnisse aus Kapitel 5.1 zur Interpretation der Photo-Oxidation hinzugezogen. Vorarbeiten in der Forschungsgruppe Chassé ergaben keinen linearen Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität und der Reaktionsrate der Extinktion.<sup>234</sup> Die Fluoreszenz ist nach einem Extinktionsverlust von 1,7 % bereits um die Hälfte reduziert.<sup>63</sup> Der Einfluss der langlebigen Zustände ist daher, wenn es ihn geben sollte, auf die ersten 2 % der Photoreaktion von P3HT beschränkt. Die Degradationskinetik von P3HT zeigt einen innerhalb des Fehlers liegenden linearen Verlauf, wie aus den experimentellen Daten von Abbildung 40 ersichtlich.

Aus der Art und dem Verlauf der Reaktionsprodukte können Erkenntnisse über den Mechanismus erhalten werden. Hauptreaktionsprodukte sind Carbonyl- ( $1600\text{ cm}^{-1}$  –  $1900\text{ cm}^{-1}$ ) und oxidierte Schwefel-Gruppen ( $1050\text{ cm}^{-1}$  -  $1400\text{ cm}^{-1}$ ). Die Flächendichte der Carbonyl-Gruppen wurde über eine Anpassung einer Gauß-Verteilung für die jeweiligen Signale mit einem Extinktionskoeffizient von  $30\text{ m}^2\text{ Mol}^{-1}$ , der typisch für Carbonyle ist,<sup>64,153</sup> ermittelt.<sup>347</sup> In Abbildung 112 b) ist eine Gauß-Angleichung von vier Signalen an das Spektrum exemplarisch dargestellt. Der Extinktionsverlauf der oxidierten Schwefel-Gruppen ist in A. 12 dargestellt.

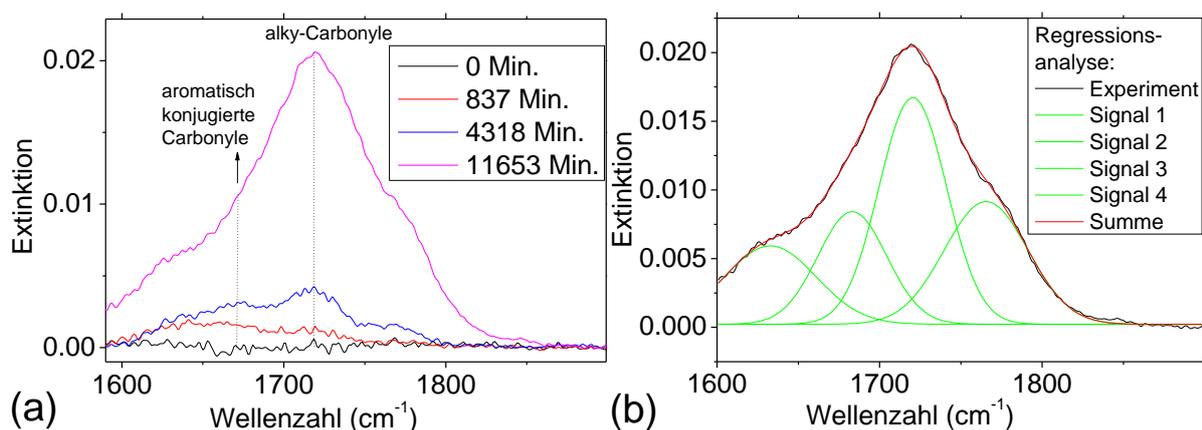


Abbildung 112: Analyse der Produktentwicklung von P3HT bei Photo-Oxidation in trockener synthetischer Luft durch Bestrahlung mit AM1.5. Dargestellt sind a) die Reaktionsspektren im Bereich der Carbonyl-Gruppen und b) eine exemplarische Anpassung der Signale durch vier Carbonyl-Spezies.

Die Untersuchung der Reaktionsspektren ergibt zwei unterschiedliche Carbonyl-Spezies. Einerseits konjugierte Carbonyle bei  $1670\text{ cm}^{-1}$  und andererseits aliphatische Carbonyle bei  $1715\text{ cm}^{-1}$ .<sup>64,153</sup> Bei genauer Betrachtung von Abbildung 112 a) zeigt sich, dass anfangs die aromatisch konjugierten Carbonyle eine höhere Intensität aufweisen als die Carbonyle mit aliphatischer Umgebung. Allerdings ist auch hier eine anfängliche Intensität bereits nach einer Bestrahlung von 837 Minuten vorhanden. Dieses Verhältnis kehrt sich ab etwa 4000 Minuten der Reaktion um und es sind vorwiegend unkonjugierte Carbonyle vorhanden. Eine plausible Erklärung hierfür ist, dass die Seitenketten, die anfangs nur vereinzelte Reaktionsstellen vorweisen, stückweise weiterreagieren. Nachdem, wie aus den UV/VIS-Daten von Abbildung 40 a) ersichtlich, etwa 35 % des konjugierten  $\pi$ -Systems reagiert haben, nimmt die Wahrscheinlichkeit einer Sättigung am Ring merklich zu.

Die aus den IR-Spektren extrahierte Kinetik der wichtigsten funktionellen Gruppen ist in Abbildung 113 a) dargestellt. Der Verlauf der aromatischen CH-Schwingung folgt in etwa dem der Thiophenringschwingung. Gegensätzlich verhält es sich mit der Flächendichte der Seitenkette, die aus Methyl- und Methylengruppen besteht, welche jeweils in Schwarz und Rot gekennzeichnet sind. Die Rate der integrierten Carbonyl-Signale ist bis  $1500\text{ Mol m}^{-2}$  eingestrahelter Photonen pro Quadratmeter konstant, woraufhin eine Beschleunigung bis  $2600\text{ Mol m}^{-2}$  einsetzt. Die Ursache der Beschleunigung liegt vermutlich an der zusätzlichen Reaktion der Seitenkette ab  $1500\text{ Mol m}^{-2}$ . Die Seitenketten bilden aliphatischen Carbonyle aus. Der Grund, weshalb die Bildungsrate der Carbonyl-Gruppen nach  $2600\text{ Mol m}^{-2}$  abschwächt, liegt an dem Abflachen der Rate der funktionellen Gruppen am Polymerrückgrat. Diese haben bei einer Dosis von  $2600\text{ Mol m}^{-2}$  mit 25 % der Ausgangsextinktion fast vollständig reagiert.

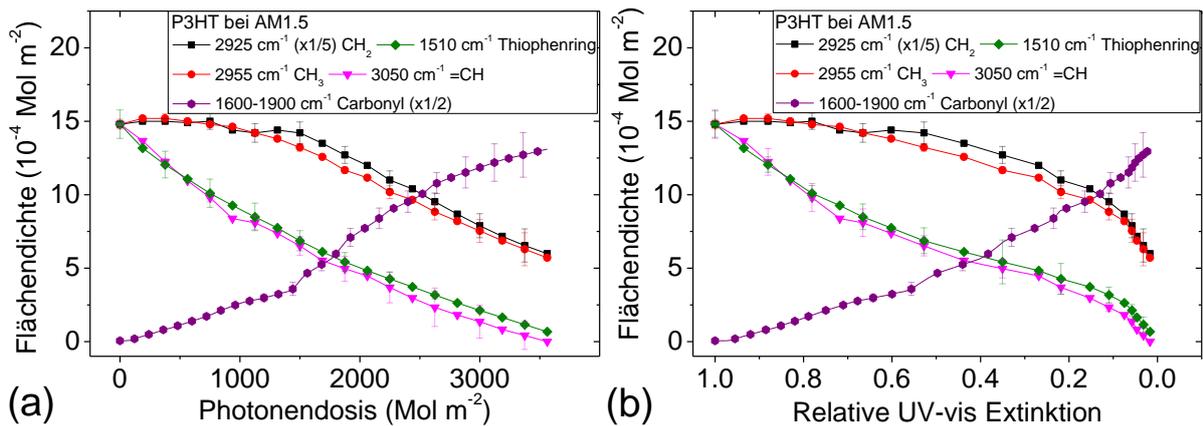


Abbildung 113: Photo-Oxidation von 230 nm dicken P3HT Filmen in trockener synthetischer Luft unter Bestrahlung mit AM1.5. Aufgetragen ist die aus drei Experimentreihen gemittelte Flächenrichte gegen a) die Photonendosis und b) die relative UV/Vis-Extinktion bei 510 nm.

Wird die x-Achse der Kinetik in Relation zum Degradationsfortschritt aus den UV/VIS Daten gesetzt, ergibt sich die Darstellung aus Abbildung 113 b). Die Daten zeigen einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen Ringschwingungen und der UV/VIS Extinktion. Die Carbonyl-Gruppen beginnen mit einer minimalen Steigung und bleiben bis zur Reaktion an den Seitenketten, wenn die relative Extinktion 65 % beträgt, konstant. Da die Reaktion im UV/VIS annähernd linear abläuft, ändert sich der Verlauf aus b) verglichen zu a) erst gegen Ende der Reaktion. Die Seitenketten sind erst nach einem fortgeschrittenen Degradationszustand vermehrt beteiligt und bilden unkonjugierte Carbonyl-Gruppen. Höchstwahrscheinlich werden diese aus reaktiven oxidativen Zwischenprodukten gebildet. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann somit davon ausgegangen werden, dass die Reaktion nicht an den Seitenketten beginnt, sondern am konjugierten Ringsystem initiiert wird.

Bei einem Vergleich der Wirkung von nanometerdicken PMMA-Schutzfilmen auf P3HT gegenüber Ozon und Photo-Oxidation zeigen sich große Unterschiede. Im Fall der Ozonolyse reichen bereits PMMA-Filme mit 100 nm Schichtdicke, um das darunterliegende P3HT, aufgrund des reduzierten Ozonflusses, zu schützen, wie in Kapitel 5.1.2 näher erläutert. Jedoch schützt eine 100 nm PMMA-Schicht weder vor einer Photo-Oxidation noch vor dem beschleunigenden Effekt von Wasser, wie die Ergebnisse aus Abbildung 40 zeigen. Wird die Reaktionsrate der Photo-Oxidation eines 230 nm dicken Films betrachtet, entspricht das einem Sauerstoffverbrauch von etwa  $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ Mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , wenn der aus der Carbonyl-Flächenrichte berechnete Reaktionsumsatz von einem Sauerstoffmolekül pro Monomereinheit angenommen wird. Die Sauerstoffpermeabilität von PMMA beträgt bei Raumtemperatur  $P_{\text{PMMA}} = 4.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ .<sup>348</sup> Über das ideale Gasgesetz folgt für die Permeabilität  $P_{\text{PMMA}} = 2.5 \cdot 10^{-12} \text{ Mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ , woraus sich für eine PMMA-Schichtdicke von 100 nm und bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar in der synthetischen Luft ein Ozonfluss von  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ableitet. Der Sauerstofffluss ist somit drei Größenordnungen höher als der Sauerstoffverbrauch durch eine Photo-Oxidation mit dem darunterliegenden P3HT-Film. Dementsprechend wird die Reaktionsrate nicht durch einen 100 nm PMMA-Film abgeschwächt und selbst ein Film mit mehreren  $\mu\text{m}$ -Schichtdicke würde die Rate theoretisch nicht merklich reduzieren.

### 5.2.1.2 Photo-Oxidation von MDMO-PPV

Das Absorptionsspektrum von unoxidiertem MDMP-PPV aus Abbildung 41 zeigt ein breites Maximum bei 500 nm, sowie ein Nebenmaxima bei 256 nm. Die Nebenmaxima bei 256 nm können der substituierten Benzoleinheit zugeschrieben werden und sind gut vergleichbar mit den Literaturwerten.<sup>349</sup> Weiterhin finden sich im UV/VIS zwei Schultern bei 334 und 236 nm. Der wellenlängenabhängige

Extinktionskoeffizient von MDMO-PPV wurde durch kombinierte Schichtdickenmessungen am AFM und UV/VIS Spektroskopie ermittelt (siehe A. 2). Alle Substituenten am Benzolring wirken als Elektronen-Donatoren für das elektronische System. Die Reaktionsspektren aus Abbildung 41 zeigen eine schnelle Reaktion am Vinyl-System bei 500 nm und eine langsame Reaktion am Benzolring bei einer Wellenlänge von 256 nm. Die Reaktion am  $\pi$ -System wird durch die Anwesenheit von Wasser in der Atmosphäre nicht beschleunigt. Die UV/VIS-Spektren der Ozonolyse von MDMO-PPV aus Abbildung 27 b) verhalten sich unterschiedlich zu den in Abbildung 41 gezeigten Reaktionsspektren der Photo-Oxidation. Die Ozonolyse zeigt im UV/VIS eine um 20 nm bathochrome Verschiebung, wohingegen das Maximum im Fall der Photo-Oxidation stark hypsochrom verschiebt. Chambon et al. veröffentlichte umfangreiche Werke zur Photo-Oxidation von MDMO-PPV an Laborluft.<sup>278</sup> Weil sich die Luftfeuchte nicht auf die Reaktionsrate des  $\pi$ -konjugierten Systems auswirkt, wie der Vergleich zwischen Abbildung 41 a) bei trockener mit b) bei 100 % Luftfeuchte beweist, sind Vergleiche mit der Literatur möglich. Die Abweichungen der Ergebnisse dieser Arbeit im Vergleich zur Literatur von Chambon et al. können durch experimentelle Unterschiede erklärt werden, so bspw. die um den Faktor 0,8 unterschiedlichen Schichtdicken und die unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen.<sup>278</sup> Die aus den FT-IR Spektren entnommenen Intensitäten der funktionellen Gruppen werden mit den aus den UV/VIS-Spektren ermittelten Flächendichten umgerechnet. Die Produktanalyse der Carbonyl-Gruppen erfolgt analog zu Kapitel 4.2.1.1, woraus die Flächendichte ermittelt wird.

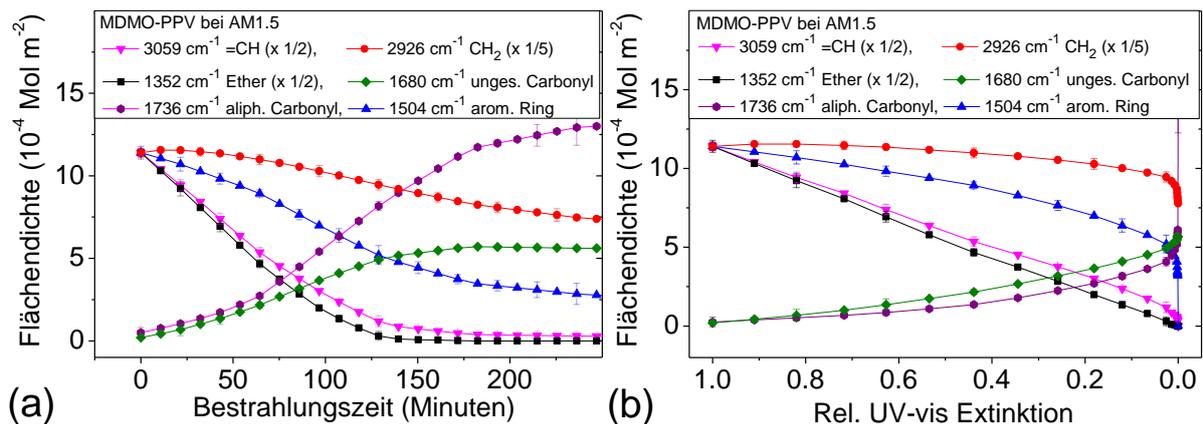


Abbildung 114: Photo-Oxidation von 300 nm dicken MDMO-PPV Filmen in trockener synthetischer Luft unter Bestrahlung mit AM1.5. Aufgetragen ist die aus 3 Experimentreihen gemittelte Flächendichte gegen a) die Photonendosis und b) die relative UV/Vis-Extinktion bei 495 nm.

Die Reaktion der Photo-Oxidation beinhaltet die Ether-Gruppen, die bei 1352  $\text{cm}^{-1}$  die schnellste Abnahme aller funktioneller Gruppen aufzeigt, gefolgt von den Vinyl-Signalen bei 3059  $\text{cm}^{-1}$ . Beide Gruppen zeigen genau wie die UV/VIS-Extinktion eine lineare Abnahme mit der eingestrahelten Photonendosis, wie in Abbildung 114 dargestellt. In der Literatur wird ein Mechanismus mit Reaktionsbeginn an der Seitenkette vorgeschlagen.<sup>121</sup> Dabei vollzieht sich die Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Position zur Ether-Gruppe durch eine Radikalgruppe. Weitere Reaktionen mit dem Sauerstoff aus der Luft führen zu Carbonyl-Gruppen. Dieser Radikalmechanismus ist für bestrahlte Polyether in der Gegenwart von Sauerstoff in der Literatur häufig diskutiert.<sup>350-352</sup> Die Bildung von Carbonyl-Gruppen, Formiat-Gruppen und aliphatischen Carbonsäuren bei 1732  $\text{cm}^{-1}$  stammen von einer Reaktion der Seitenkette, wie in Abbildung 115 vergrößert dargestellt. Chambon et al. identifizierte die Produktbande bei 1591  $\text{cm}^{-1}$  als Änderung der Substituenten am Benzolring, sodass die eigentlich symmetrieverbotene Schwingung sichtbar wird.<sup>353</sup> Den

unterschiedlichen Reaktionsprodukten zugrundeliegend werden drei mögliche Folgereaktionspfade vorgeschlagen. Die Reaktionsprodukte konjugierte Carbonyle, aliphatische Carbonyle und Alkoholgruppen wurden jeweils der Cage-Reaktion (cage reaction/combination), der Spaltung an  $\beta$ -Position und der Wasserstoffabstraktion zugeordnet.<sup>354</sup> Die Methylen-Gruppen unterscheiden sich im Reaktionsverhalten grundlegend von den Ether- und den konjugierten CH-Gruppen. Die Flächendichte der Methylen-Gruppen nimmt erstmals nach 30 Minuten signifikant ab, woraufhin die Rate eine Beschleunigung bis zu 150 Minuten durchläuft, die bei 250 Minuten wieder merklich abflacht. Nach 180 Minuten, wenn das Polymer ausgebleicht ist, sind noch 75 % der Methylengruppen intakt. Aus Abbildung 114 geht hervor, dass der substituierte Benzolring wesentlich langsamer reagiert als die Vinyl-Gruppe. Die FTIR-Daten geben für eine Bestrahlungsdauer von 180 Minuten einen Anteil von 35 % intakter Benzolringe an. In dieser Zeit zeigt das UV/VIS Spektrum von Abbildung 41 noch 85 % der Signalhöhe bei 256 nm. Der Unterschied könnte mit der stark hypsochrom verschiebenden Bande des konjugierten  $\pi$ -Systems im UV/VIS oder mit einer veränderten Bandenlage im IR erklärt werden. Ein Vergleich der Photo-Oxidation mit der Ozonolyse ergibt, dass in beiden Fällen die Reaktion am substituierten Benzolring verzögert abläuft. Die in Abbildung 114 dargestellte FTIR-Kinetik zeigt, dass die Reaktion nach 150 Minuten an den übrigen funktionellen Gruppen weiter voranschreitet. Das Polymer absorbiert nur sehr wenig Licht am ursprünglichen Extinktionsmaximum bei 498 nm. Wahrscheinlich vollziehen sich die Folgereaktionen durch Absorption von Wellenlängen, die kleiner als 450 nm sind.

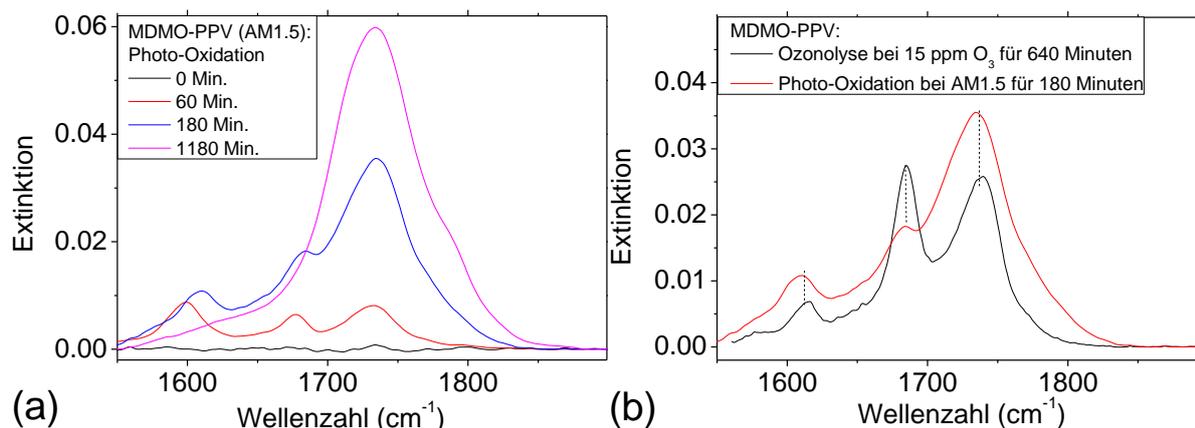


Abbildung 115: Analyse der Produktentwicklung von P3HT bei Photo-Oxidation durch AM1.5. Dargestellt sind a) die Reaktionsspektren und b) Vergleich der unterschiedlichen Carbonyl-Spezies von Ozonolyse und Photo-Oxidation.

Die Photo-Oxidation von MDMO-PPV zeigt in der Carbonyl-Produktentwicklung zwei unterschiedliche Carbonyl-Gruppen, deren Raten abhängig vom Reaktionsfortschritt ist. Am Anfang werden gleich viele aliphatische Carbonyle wie konjugierte Carbonyle gebildet, wie aus Abbildung 115 ersichtlich ist. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Ozonolyse von MDMO-PPV aus Kapitel 5.1.1 ergibt einen größeren Anteil von konjugierten Carbonyl-Gruppen bei der Ozonolyse. Eine Gegenüberstellung der Spektren von 180-minütiger Bestrahlung bei AM1.5 und 640-minütiger Ozonexposition bei einer Ozonkonzentration von 15 ppm zeigt, dass bei der Photo-Oxidation insgesamt mehr Carbonyl-Gruppen gebildet werden. Allerdings entstehen bei der Ozonolyse die konjugierten Carbonyl-Gruppen selektiver, wie aus Abbildung 115 b) ersichtlich wird. Das Verhältnis von konjugierten Carbonylen zu gesättigten Carbonylen ist bei der Ozonolyse nach einer kurzen Anfangsphase von 15 Minuten bis zu einem UV/VIS-Extinktionsverlust von 70 %, konstant und ist

innerhalb dieses Bereiches vergleichbar mit dem Verhältnis der Photo-Oxidation nach 60 Minuten Bestrahlung (Abbildung 115 a). Bei einer Photo-Oxidation entstehen nach 180 Minuten Bestrahlungszeit selektiv gesättigte Carbonyl-Spezies, wohingegen die Signalintensität von konjugierten Carbonylen abnimmt. Die Halbwertsbreite von Carbonylen, die durch Ozonolyse entstehen, ist kleiner verglichen zu den Carbonyl-Produkten einer Photo-Oxidation.

Wie in A. 9 b) dargestellt, wurde MDMO-PPV analog wie P3HT mit einer 100 nm dicken PMMA-Schutzschicht überschichtet und in trockener synthetischer Luft mit AM1.5 bestrahlt. Der mit einer Schutzschicht versehene MDMO-PPV-Film zeigt keine oder nur eine minimale Reduktion der Reaktionsrate, obwohl diese PMMA-Schichtdicke den MDMO-PPV-Film vollständig vor 15 ppm Ozon schützt (siehe A. 9 a). Anhand der Reaktionsrate der Flächendichte kann über den ermittelten Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_{MDMO-PPV}^{500nm} = 1600 \text{ m}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ) ein Reaktionsverbrauch des molekularen Sauerstoffs von  $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ Mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  angenommen werden. Hierbei wird angenommen, dass ein Sauerstoffmolekül pro Wiederholungseinheit des MDMO-PPV-Polymers reagiert, wie von der Carbonyl-Flächendichte aus den IR-Spektren von Abbildung 114 berechnet wurde. Hierbei wird die Dichte von  $1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  für MDMO-PPV aus der Literatur genutzt<sup>270</sup> und angenommen, dass diese im Film unverändert bleibt, wie es bei den vielen organischen Polymeren der Fall ist.<sup>142</sup> Der Sauerstoffverbrauch in der Reaktion ist damit etwas langsamer als der Sauerstofffluss durch den 100 nm dicken PMMA-Schutzfilm ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ Mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

### 5.2.1.3 Photo-Oxidation von PDTSTzTz

Die Photo-Oxidation von PDTSTzTz-Filmen mit Schichtdicken von 120 nm ist stark von der Luftfeuchtigkeit abhängig (Abbildung 43). Bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit kommt es zu einer Beschleunigung der Reaktionsrate um den Faktor 4,0 (Abbildung 44). Die Reaktionsspektren zeigen unter beiden atmosphärischen Bedingungen die gleiche hypsochrome Verschiebung (Abbildung 45). Nach der Reaktion bei 100 % Luftfeuchte sind im ausgebleichten PDTSTzTz-Film in den REM-Aufnahmen kleine Tröpfchen sichtbar, die im Elektronenstrahl rasch verschwinden, woraus gefolgert werden kann, dass sich Wasser im oxidierten Film gelöst hat (Abbildung 48).

Für eine Zuordnung der IR-Banden wurden Hybrid-DFT-Rechnungen verwendet (Abbildung 46). Die Auswertung der Reaktivität verschiedener funktioneller Gruppen erfolgt auf Grundlage der FTIR-Spektren, von welchen exemplarisch drei Spektren mit unterschiedlichen Degradationsfortschritt in Abbildung 47 dargestellt sind. Die  $\omega$ -Ringwiegenschwingungen der Thiophen-Gruppe bei  $1491 \text{ cm}^{-1}$  und  $1543 \text{ cm}^{-1}$  von PDTSTzTz sind im Vergleich mit Literaturdaten für P3HT um  $16 \text{ cm}^{-1}$  verschoben.<sup>276</sup> Die experimentelle Bande bei  $1357 \text{ cm}^{-1}$  Dithienosilol (Si-verbrückte Bithiophen-Einheit) erfolgt aus den DFT-Rechnungen, die auch mit der Zuordnung der Gruppe in Si-PCPDTBT von Literaturdaten gute Übereinstimmung ( $1360 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigt.<sup>355</sup> Die Zuordnung der in-plane thiazole[5,4-d]thiazole-Schwingung zur Bande bei  $1303 \text{ cm}^{-1}$ , die auch in den meisten strukturähnlichen Verbindungen aus der Literatur vorkommt,<sup>356,357</sup> gelang mithilfe der DTF-Rechnungen. Diese Bande mit schwacher Intensität bleibt im Fall von Poly(phenylen-thiazolo[5,4-d]thiazol) auch bei Einsatz von Metallionen für eine Dotierung erhalten<sup>358</sup> und wurde deswegen als isolierte Bande für die thiazol[5,4-d]thiazol-Einheit ausgewählt. Obwohl die schwache Bande nicht von jeder Literatur aufgelistet wird, ist sie doch auf sämtlichen FT-IR Spektren in der Literatur auffindbar, wie beispielsweise bei Zhu et al. (Fig. SII).<sup>359</sup>

Die Flächendichte der Wiederholungseinheit von PDTSTzTz wurde über die Extinktion im UV/VIS bei 584 nm über den Extinktionskoeffizienten, der spektral aufgelöst in Abbildung 51 b) dargestellt ist, bestimmt. Die anfängliche Flächendichte der funktionellen Gruppen aus den IR-Spektren wurde auf die Stöchiometrie der UV/Vis-Extinktion gesetzt. Ausgehend von der stöchiometrisch bestimmten

Flächendichte, wird die relative Änderung des Integrals der jeweiligen IR-Signale bestrahlungsabhängig bestimmt und ergibt dadurch die in Abbildung 116 dargestellte Kinetik.

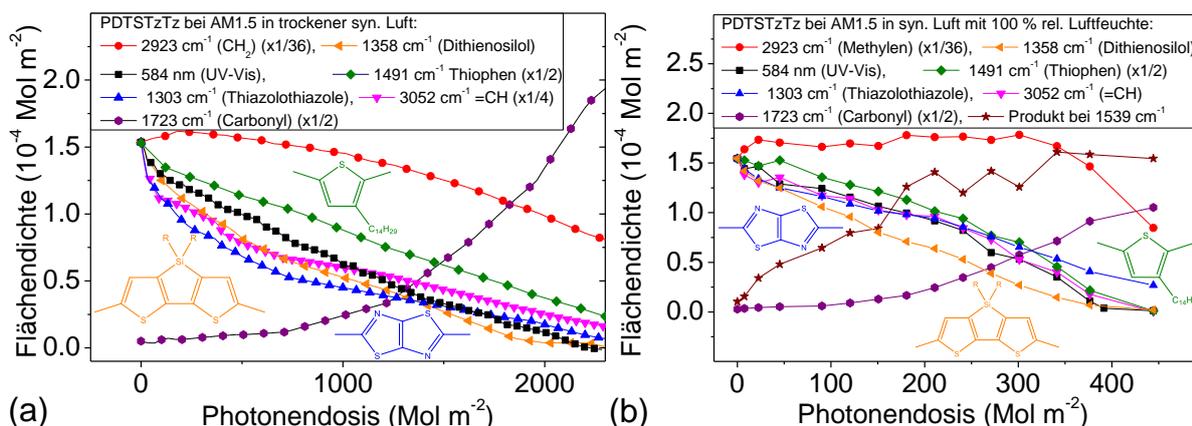


Abbildung 116: Degradationskinetik der Photo-Oxidation von PDTSTzTz bei Bestrahlung mit AM1.5 in synthetischer Luft bei a) 0 % und b) 100 % relativer Luftfeuchte. Wichtige funktionelle Gruppen aus der IR-Spektroskopie und die UV/VIS Extinktion bei 584 nm sind gegen die eingestrahlte Photonendosis aufgetragen. Die Strukturformel selektiver Ringschwingungen von einzelnen Segmenten sind in gleicher Farbe der Kinetik dargestellt.

Die Reaktionskinetik wichtiger funktioneller Gruppen ist in Abbildung 116 für a) trockene und b) synthetische Luft mit 100 % Luftfeuchtigkeit dargestellt. Bei trockener synthetischer Luft verliert die Bande der Thiazolothiazol-Gruppe die Intensität am schnellsten, gefolgt von der Dithienosilol-Gruppe. Nach einer eingestrahlten Photonendosis von 500 Mol m<sup>-2</sup> ist bereits 66 % der Intensität der Thiazolothiazol-Gruppen verloren gegangen. Die aromatischen CH-Streckschwingungen bei 3052 cm<sup>-1</sup> und die Dithienosilol-Schwingungen bei 1491 cm<sup>-1</sup> besitzen ähnliche Raten, weshalb nach 700 Mol m<sup>-2</sup> jeweils lediglich 43 % der Signalintensität geblieben ist. Die UV/VIS-Extinktion folgt hierbei dem Mittelwert der Thiophen- und Dithienosilol-Gruppen und weniger dem IR-Signal der Thiazolothiazol-Gruppe. Möglicherweise oxidiert ein Teil der Thiazolothiazol-Gruppe, aber das konjugierte  $\pi$ -System der Gruppe bleibt erhalten. Ein Angriff am Schwefel würde nur wenig Effekte auf das elektronische System, jedoch große auf das IR-Schwingungsspektrum ausüben. In dem IR-Spektrum von Abbildung 47 sind Sulfoxide als Reaktionsprodukt erkennbar. Damit kann erklärt werden, warum die Thiazolothiazol-Gruppe bei Photo-Oxidation in trockener Luft im IR verschwindet, aber keine äquivalente Auswirkung auf die UV/VIS Extinktion ausübt. Der Verlauf des Verlustes im UV/VIS bei 584 nm folgt zwei Phasen. Phase 1 wird charakterisiert durch eine rapide nicht lineare Anfangsphase und Phase 2 ist vom Verlauf her langsamer und linear. Der Übergang von einer zur nächsten Phase ist fließend und vollzieht sich bei trockener synthetischer Luft innerhalb von 25 - 60 Mol eingestrahler Photonen pro Quadratmeter nach einem Extinktionsverlust von etwa 80 %. Die Carbonyl-Signale bei 1723 cm<sup>-1</sup> steigen bis zu einer Dosis von 1250 Mol m<sup>-2</sup> nur mäßig stark an, woraufhin eine deutliche Zunahme der Carbonyl-Signale messbar wird. Die Beschleunigung der Reaktionsrate der Carbonyle erfolgt sehr spät in der Reaktion, da bei dieser Photonendosis bereits 70 % der Extinktion im UV/VIS bei 584 nm verloren geht. Die Carbonyle bilden sich am ehesten durch die Methylen-Gruppen, da das jeweilige Verhalten gegenläufig ist. Anhand der 36 Methylen-Gruppen pro Monomer-Einheit ist diese Folgerung evident. Bis zur Photonendosis von 1250 Mol m<sup>-2</sup> sind noch 90 % der Methylen-Gruppen intakt, wonach sich die Rate an den Seitenketten deutlich erhöht. Eine Reaktion an den Seitenketten bleibt dennoch wesentlich langsamer als die Reaktion am Polymerrückgrat.

Bisherige Forschungen zur Degradation von PDTSTzTz gehen von einem Radikalmechanismus aus, da bereits nach wenigen Minuten Bestrahlungszeit Radikale im EPR nachgewiesen werden können.<sup>163</sup> Der

Mechanismus wird von Silva, der seine Interpretation auf DFT-Rechnungen fundiert, beschrieben als Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms von einer Methylen-Gruppe an der  $\alpha$ -Position des Thiophens. Das Radikal kann den Rechnungen zufolge durch eine Spindelokalisierung im  $\pi$ -konjugierten Polymerrückgrat stabilisiert werden.<sup>163</sup> Die in dieser Arbeit entstandenen Erkenntnisse stehen in keinem direkten Konflikt zu den veröffentlichten Daten von Silva et al.. Zwar reagiert nur ein kleiner Teil der Methylen-Gruppen, da diese jedoch pro Monomer 36-fach vorkommen und eine Radikalreaktion uneingeschränkt fortschreiten kann, ist dieser Anfangsschritt mit den vorliegenden Daten denkbar. Insofern würde die Reaktion nach einer Wasserstoff-Abstraktion am ungesättigten System angreifen und dort fortgeführt.

#### 5.2.1.4 Photolyse von PDTSTzTz unter AM1.5 in Stickstoffatmosphäre

Die photochemischen Reaktionen, die bei PDTSTzTz-Filmen in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser ablaufen, sind wesentlich effektiver in ihrer Wirkung als eine Photolyse in Stickstoffatmosphäre, wie der Vergleich beider Reaktionen aus Abbildung 44 und Abbildung 49 zeigt. Da sich ein Kontakt der Materialien mit der Atmosphäre durch geeignete Barrierematerialien verhindern lässt, ist intrinsische Beständigkeit der organischen Materialien gegenüber Bestrahlung notwendig. Eine Photolyse findet, wenn auch stark verlangsamt, in inerter Atmosphäre oder im Vakuum statt und ist in der Literatur für P3HT, PCDTBT und MDMO-PPV nachgewiesen worden.<sup>360</sup> Der zusätzliche Reaktionsweg einer Photolyse soll für PDTSTzTz in diesem Kapitel behandelt werden. Die UV/VIS Kinetik der Photolyse von PDTSTzTz, die in Abbildung 49 b) dargestellt ist, besitzt ähnlich wie die Photo-Oxidation einen schnellen Anfangsbereich, der die Phase 1 kennzeichnet, und einen darauffolgenden linearen Bereich, der die Phase 2 darstellt. Diese Ergebnisse decken sich mit der Abbildung 3 a) aus der Veröffentlichung von Silva et al..<sup>163</sup> Das Polymer PDTSTzTz wurde von Silva et al. in einem Borsilikatrohr unter Vakuum bestrahlt und zeigte im UV/VIS einen beschleunigten Anfangsbereich mit darauffolgendem linearen Verhalten.<sup>163</sup> Der Anteil von Phase 1 an der Gesamtreaktion ist bei Silva et al. mit  $8 \pm 3\%$  in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit, die zeigt, dass nach 5 % Extinktionsverlust die Kinetik linear wird (Abbildung 49 b).

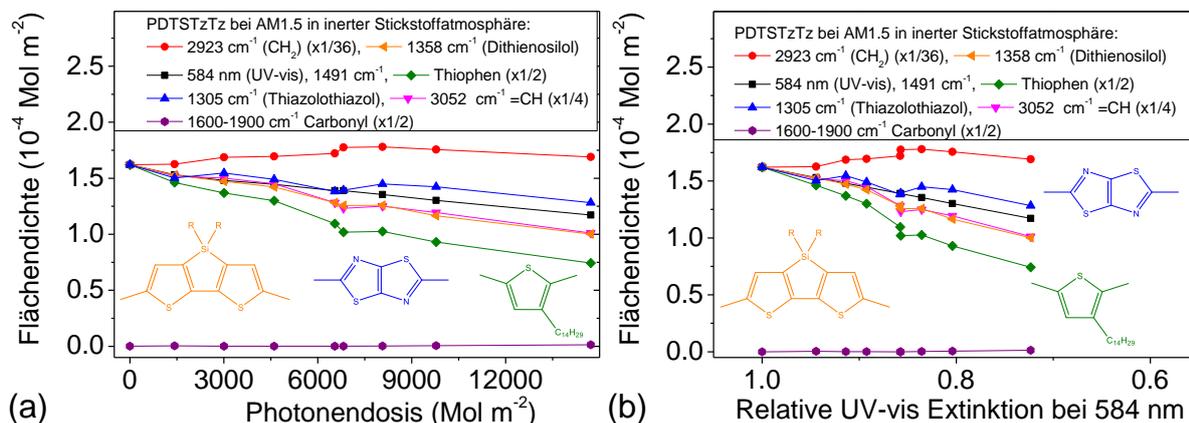


Abbildung 117: Degradationskinetik der Photolyse von PDTSTzTz in inerter Stickstoffatmosphäre bei Bestrahlung mit AM1.5. Die Flächendichte wichtiger funktioneller Gruppen von PDTSTzTz sind aufgetragen gegen a) die eingestrahelte Photonendosis und b) die relative Extinktion bei 584 nm.

In den IR-Spektren von der Photolyse von PDTSTzTz (Abbildung 50) fehlen die Carbonyl-Signale, woraus eine Abwesenheit von Sauerstoff abgeleitet werden kann. Anhand dieser Daten kann von einem erfolgreichen Sauerstoffausschluss in der Stickstoffatmosphäre ausgegangen werden, da sich die Ergebnisse gut mit der Veröffentlichung von Silva et al decken.<sup>163</sup> Die Reaktionskinetik der einzelnen Segmente und wichtiger funktioneller Gruppen von PDTSTzTz ist in Abbildung 117 dargestellt. Bis auf

die gesättigten Kohlenwasserstoffe, die keinen Verlust zeigen, ist die Degradationskinetik für alle Gruppen linear. Die aromatischen CH Streckschwingungen folgen dem Verlauf des Dithienosilol-Segments. Die Thiophen-Gruppe zeigt die höchste Rate, gefolgt von der Dithienosilol- und der Thiazolthiazol-Gruppe. Die Reihenfolge der Stabilität der drei Segmente ist gegensätzlich zur Stabilität bei Photo-Oxidation in trockener synthetischer Luft. Die Reaktionsprodukte sind unterschiedlich zur Photo-Oxidation. Die klassische Photolyse geht von einer Lichtabsorption aus, die zur Spaltung führt, wenn die Photonenenergie größer als die Bindungsenergie ist. Eine Photolyse findet insofern meist im UV-Bereich statt. Silva et al. beziffert die durch DFT bestimmte Bindungsstärke der Si-R Bindung zur Seitenkette auf  $325 \text{ KJ Mol}^{-1}$ . Dies entspricht einer Wellenlänge von mindestens  $370 \text{ nm}$ , die für eine Spaltung notwendig ist. Die theoretische Bindungsenergie der Thiophen-Seitenkette beträgt laut den Berechnungen von Silva et al.  $377 \text{ KJ Mol}$  ( $316 \text{ nm}$ ). Die Intensität der Photonen mit Wellenlängen über  $370 \text{ nm}$  ist bei dem Bestrahlungsstandard AM1.5G gering. Ausgehend von ASTM G173-03 aus 2012, besitzt der Standard AM1.5 eine Bestrahlungsstärke von insgesamt  $1000,4 \text{ W m}^{-2}$ .<sup>361</sup> Die elektromagnetische Leistung von Photonen unter  $370 \text{ nm}$  Wellenlänge beträgt lediglich  $25,45 \text{ W m}^{-2}$ , wodurch nach klassischer Interpretation und den DFT-Rechnungen von Silva et al., weniger als  $3 \%$  der Photonen eine direkte Reaktion auslösen können.

Aus der Abnahme der Flächendichte, die  $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ Mol pro Mol Photonen}$  beträgt (Abbildung 117 a), kann entnommen werden, dass lediglich  $2,6 \text{ PDTSTzTz-Monomere}$  pro Milliarde eingestrahler Photonen reagieren. Die notwendige Energie ist bei durchschnittlich  $10 \text{ Millionen}$  eingestrahler Photonen vorhanden, wovon grob  $1 \text{ Millionen}$  absorbiert werden. Jedoch vollzieht sich nicht bei jedem möglichen absorbierten Photon eine photolytische Reaktion. Eine plausible Erklärung hierfür könnte das Übergangsdipolmoment liefern. Eine homolytische Spaltung benötigt Schwingungsenergie entlang der Bindung. Da das Übergangsdipolmoment der elektronischen Anregung für gewöhnlich entlang des Polymerrückgrats verläuft, kann eine strahlungslose Desaktivierung nur für ein Übergangsdipolmoment in der gleichen Richtung, also parallel erfolgen. Das Übergangsdipolmoment der Schwingung muss bei der inneren Umwandlung folglich entlang zum Polymerrückgrat liegen. Die Energie steht damit nicht selektiv und lokal für die homolytische Spaltung der Bindung zur Verfügung und die Wahrscheinlichkeit einer photolytischen Reaktion ist entsprechend gering.

Anhand der Reaktivität der funktionellen Gruppen und der unterschiedlichen Produkte kann geschlossen werden, dass die Reaktion nach einem anderen Mechanismus ablaufen muss als in synthetischer Luft. Silva et al. oxidierte den PDTSTzTz-Film unter Laborluft, wodurch eine lineare Kinetik erhalten wird, die sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.1.3 (Abbildung 44 b) für PDTSTzTz bei  $100 \%$  relativer Luftfeuchtigkeit deckt. Aus der Steigung der Abbildung 3 a) von Silva et al. ergibt sich zwischen Photo-Oxidation und Photolyse ein Ratenverhältnis von etwa zwei Größenordnungen.<sup>163</sup> Ein Vergleich der Reaktionsraten von Phase 2 zwischen der Photolyse und Photo-Oxidation bei  $100 \%$  relativer Luftfeuchte ergibt ein Ratenverhältnis von  $116 \pm 20$ . Die Abwesenheit von Sauerstoff erhöht folglich die Photostabilität von PDTSTzTz um etwa zwei Größenordnungen. Die Photostabilität von P3HT und MDMO-PPV steigert sich durch die Abwesenheit von Sauerstoff sogar um drei Größenordnungen.<sup>360</sup>

### 5.2.1.5 Übergreifende Diskussion der Photo-Oxidation bei AM1.5

In dieser Teilzusammenfassung sollen die Photo-Oxidationsexperimente untereinander verglichen und mögliche mechanistische Schlüsse diskutiert werden. Ein direkter Vergleich der literaturbekannten Mechanismen wird in Kapitel 5.2.3 genauer behandelt. Ein Vergleich zwischen den Polymeren P3HT, MDMO-PPV und PDTSTzTz ergibt, dass bei jeder Photo-Oxidation Carbonyle und gegen Ende der Reaktion Hydroxyl-Gruppen entstehen. Charakteristisch für alle Polymere ist die schnellere Oxidation vom  $\pi$ -konjugierten Polymerrückgrat gegenüber der Alkyl-Seitenkette. Bei allen in dieser Arbeit

untersuchten Polymeren (P3HT, MDMO-PPV, PCPDTBT, PDTSTzTz) ist eine leichte Zunahme im aliphatischen CH-Bereich erkennbar. Die CH-Streckschwingungen zwischen 2800 und 3000  $\text{cm}^{-1}$  Wellenzahlen zeigen, abhängig vom Polymer und von der Temperaturbehandlung, einen leichten Anstieg zwischen 3 bis 20 % der Ausgangsintensität. PCPDTBT und PDTSTzTz haben den größten Anstieg der Signale. Dies deutet entweder auf eine Änderung der Konformation der Seitenketten hin oder<sup>66</sup> auf eine Entstehung von Methin-Gruppen durch eine Reaktion am Polymerrückgrat. Die mit der Sättigung der Doppelbindung verbundene Entstehung von Methin-Gruppen, die mit einem breiten Signal zwischen 3000  $\text{cm}^{-1}$  und 2800  $\text{cm}^{-1}$  absorbieren, besitzen einen größeren Extinktionskoeffizient als die aromatischen CH- und Vinyl-Schwingungen. Die schwach intensiven aromatischen CH bei 3050  $\text{cm}^{-1}$  verschwinden und in der gleichen Zeit bilden sich möglicherweise die mittel-intensiven breiten Methin-Signale im Bereich von etwa 2915  $\text{cm}^{-1}$ . Da der leichte Anstieg der aliphatischen CH-Streckschwingungen unabhängig von der exakten Polymerstruktur, vom Wassergehalt und vom Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre ist, könnte das auf einen übergreifenden Anfangsmechanismus hindeuten. Ein genereller Mechanismus für ungesättigte Verbindungen wäre beispielsweise eine Photocyclisierung, die für viele ungesättigte Verbindung in der Literatur gut bekannt ist.<sup>174,175,217,362,363</sup> Durch diese Reaktion könnte, sowohl der Abfall der UV/VIS-Extinktion, die ein Maß für das konjugierte  $\pi$ -System darstellt, sowie der Anstieg der aliphatischen CH-Steckschwingungen mit dem damit verbundenen Abfall der aromatischen CH-Valenzschwingungen, erklärt werden. Eine genauere theoretische Betrachtung der [2+2] Photocycloaddition ist in Kapitel 5.2.3.4 ausgeführt.

Der Einfluss des Wassers auf die Photo-Oxidation von PDTSTzTz ist stärker als bei P3HT und MDMO-PPV. Bei P3HT und MDMO-PPV sind in den IR-Reaktionsspektren nur quantitative Unterschiede, zwischen trockener und synthetischer Luft mit 100 % relativer Luftfeuchtigkeit, erkennbar. Der Degradationsmechanismus von P3HT wird durch die Anwesenheit von Wasser lediglich promoviert und verläuft mit den gleichen Reaktionsprodukten. Die direkte Photodissoziation von Wasser zu einem Wasserstoffradikal und Hydroxidradikal benötigt eine Photonenenergie von mindestens 5,1 eV (minimale Bestrahlungswellenlänge 243 nm, Standardbildungsenthalpie 118  $\text{kcal Mol}^{-1}$ ), um die Bindungsenergie zu überwinden und kann daher als Mechanismus ausgeschlossen werden.<sup>364-367</sup> Das Wasser könnte mit Hyperoxid, dessen Entstehung von vielen Gruppen vermutet wird, zu Hydroperoxiden reagieren. Hydroperoxide sind reaktiver als Hyperoxid, haben eine Dissoziationsenergie von 188,4  $\text{KJ Mol}^{-1}$  und absorbieren bei 360 nm mit 1  $\text{Mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$  schwach.<sup>360</sup> Durch die Spaltung der Peroxid-Bindung kann die Polymerkette über einen Radikalmechanismus oxidiert werden.

PDTSTzTz hingegen zeigt in Anwesenheit von Wasser eine unterschiedliche Produktentwicklung. Zusätzlich zu den Carbonylen und Schwefeloxiden entstehen scharfe und intensive Signale bei 1540, 1577 und 1621  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Halbwertsbreite von 12  $\text{cm}^{-1}$ . In der Kinetik der UV/VIS-Extinktion bei 584 nm Wellenlänge sind im Gegensatz zu trockener synthetischer Luft keine 2 Phasen erkennbar, sondern lediglich ein linearer Abfall mit der eingestrahelten Photonendosis. Die IR-Kinetik der einzelnen Segmente (Thiazolothiazol, Dithienosilol und Thiophen) besitzen ebenfalls lineares Degradationsverhalten. Die Reaktion verläuft demnach verschieden zu trockener synthetischer Luft. PDTSTzTz hat als einziges Polymer das Element Silizium, dessen Elektronegativität unter Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel liegt. Silizium hätte das höchste Oxidationspotential aller Heteroatome im aromatischen System. Da die Dithienosilol-Gruppe eine leicht erhöhte Rate zeigt, könnte ein bevorzugter Angriff an dieser Gruppe erfolgen, wenn Wasser aus der Atmosphäre an der Reaktion beteiligt ist.

Die Photo-Oxidation von MDMO-PPV verläuft wesentlich schneller als die anderen Polymere. Ein Verlust der Flächendichte um 1  $\text{mMol m}^{-2}$  bei Bestrahlung mit AM1.5 in trockener synthetischer Luft benötigt bei MDMO-PPV und P3HT jeweils 100 und 2000 Minuten. In der Literatur wird der

bindungsschwächende Einfluss des Sauerstoffatoms der Ether-Gruppe für die hohe Reaktivität der Photo-Oxidation von MDMO-PPV verantwortlich gemacht.<sup>360</sup> Durch polare Wechselwirkungen wird die Aktivierungsenergie der Wasserstoffabstraktion vom  $\alpha$ -Kohlenstoff herabgesetzt.<sup>352,368</sup> Dem entgegen steht die gut zu P3HT passende Stabilität von Poly(2,20-(2,5-bis(2-hexyldecyloxy)-1,4-phenylene)-dithiophene) (JC1, Strukturformel siehe A. 1 s), obwohl die Seitenketten von JC1 aus Ether-Gruppen bestehen.<sup>61</sup> Manceau et al. begründen das fast exakt gleiche Degradationsverhalten von P3HT und JC1 mit der gesteigerten Stabilität der unsubstituierten Thiophen-Einheit, die dem reaktiven Verhalten der Ether-Seitenkette entgegenwirkt.<sup>61</sup> Da P3HT mit einer Hexyl-Gruppe als Substituent versehen ist, wird es gewissermaßen destabilisiert.<sup>61</sup> Eine Experimentreihe zur Untersuchung des Einflusses der Seitenketten auf die Photo-Oxidation hat ergeben, dass die Stabilität von CO<sub>2</sub>-R über O-R nach H-R zunimmt.<sup>61</sup> Ein direkter Vergleich des Einflusses der Stabilität der Seitenketten ergab einen unerwartet kleinen Unterschied mit einem Faktor von etwa 0,7 zwischen der Stabilität des unsubstituierten und des Ether-substituierten Polymers. Die untersuchten Polymere wurden an der Benzothiadiazol-Gruppe, die beidseitig mit Dithienocyclopentadithiophen verknüpft ist, mit unterschiedlichen Substituenten versehen.<sup>61</sup> Diesen Studien zufolge ist der Einfluss der Ether-Seitenketten nicht ein alleiniges Stabilitätskriterium.<sup>61</sup> Theoretischen Berechnungen zufolge können korrekt platzierte Alkoxy-Seiten die Photo-Stabilität von halbleitenden Polymeren sogar verbessern.<sup>369</sup>

Eine Monomer-Einheit von MDMO-PPV wird bei AM1.5 um das 20-fache schneller zerstört als P3HT. Wird der Unterschied auf den Extinktionsverlust bezogen, so ist der Faktor noch größer. Die Kinetik zeigt im IR, dass die Ether-Gruppen den größten Abfall zeigen, dicht gefolgt von den Vinyl-CH. Die Degradation am aromatischen Benzen-Ring ist weniger stark und bei den aliphatischen CH-Gruppen lässt sich anfangs sogar ein leichter Anstieg verzeichnen. Insofern könnte dies auf einen Reaktionsstart hinweisen, der durch die Ether-Gruppen initiiert wird. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind gut mit der Literatur vergleichbar. Durch die schnelle Photo-Oxidation von MEH-PPV und MDMO-PPV ordneten Manceau et al. exocyclischen Doppelbindungen allgemein als instabil ein, ohne einen zusätzlichen Mechanismus einzuführen.<sup>61</sup> Andererseits ist die starke Abnahme der Ether-Gruppen auch bei der Ozon-Oxidation erkennbar. Der oxidative Angriff von Ozon sollte stark bevorzugt an der Doppelbindung stattfinden. Wahrscheinlich ist der Reaktionsbeginn bei der Ozonoxidation an der Vinylgruppe und es besteht theoretisch eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass die Alkoxy-Seitenketten eine Folgereaktion durchführen. Ob sich diese Erkenntnisse auf die Photo-Oxidation übertragen lassen, kann anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden.

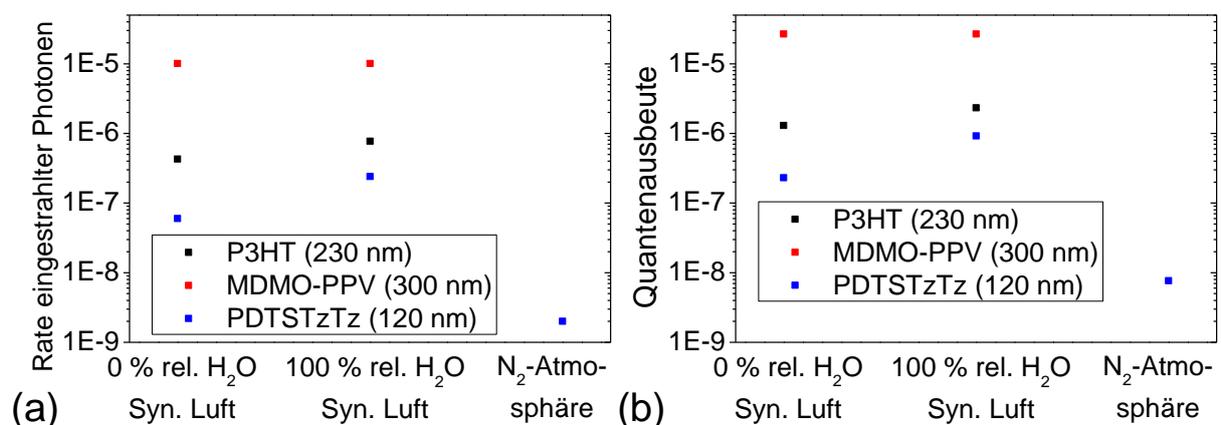


Abbildung 118: Vergleich der Polymerfilme P3HT, MDMO-PPV und PDTSTzTz unter Bestrahlung mit AM1.5 bei trockener synthetischer Luft, synthetischer Luft mit 100 % rel. Luftfeuchte und Stickstoff-Atmosphäre. Dargestellt sind a) die Rate bezogen auf die eingestrahlenen Photonen und b) die Quantenausbeute. Die berechneten Reaktionsraten (Anzahl Reaktionen pro Photonen) beziehen sich auf den linearen Reaktionsverlauf der jeweiligen Polymerfilme.

Eine Reaktion von PDTSTzTz findet auch in Abwesenheit von Sauerstoff statt. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>163</sup> In der Literatur zeigen auch die anderen untersuchten Polymere P3HT und MDMO-PPV photolytisches Verhalten.<sup>163,360</sup> Die auf die eingestrahlte Photonendosis bezogene Rate von PDTSTzTz in Stickstoffatmosphäre wird gegenüber trockener und mit Wasser gesättigter Luft um jeweils den Faktor 30 und 120 verringert. Die Reduktion der Rate um ein oder zwei Größenordnungen ist kleiner als die Reduktion bei MDMO-PPV und P3HT, die je um fast 3 Größenordnungen langsamer verläuft.<sup>360</sup> Die Resultate von Kapitel 5.2.1.4 sind vergleichbar mit Literaturdaten für PDTSTzTz.<sup>163</sup> PDTSTzTz hat in Vakuum und inerte Stickstoff-Atmosphäre einen nicht linearen Anfangsbereich (Phase 1), der zu einer fast linearen Kinetik übergeht (Phase 2). Die drei Segmente von PDTSTzTz zeigen bei den untersuchten Bedingungen unterschiedliche Stabilitäten (vgl. Abbildung 116 a und Abbildung 117). In Stickstoff-Atmosphäre besitzt Thiophen, das in trockener synthetischer Luft das stabilste Segment ist, die höchste Rate. Die Thiazolothiazol-Einheit ist in Abwesenheit von Sauerstoff das stabilste Segment und in Anwesenheit das instabilste.

## 5.2.2 Wellenlängenabhängige Photo-Degradation

### 5.2.2.1 Monochromatische Photo-Oxidation von PDTSTzTz bei trockener synth. Luft

Die gebleichten Filmoberflächen von PDTSTzTz zeigen unabhängig von der Wellenlänge nur minimale Veränderungen der Topographie (Abbildung 53 und Abbildung 54). Bei der REM-Analytik der ausgebleichten Filme entstanden Aufladungseffekte, wenn die Beschleunigungsspannung oder der Strom des Elektronenstrahls zu hoch eingestellt wurde. Die problematischen Aufladungseffekte im REM der degradierten Probe deuten auf einen Verlust der Leitfähigkeit hin. Bei einer Untersuchung der Filmdicke im REM zeigte sich, dass der Film nach Photo-Oxidation unterschiedlich auf die mechanische Belastung der Nadel reagierte (Abbildung 119). Zwar wurde der Film in beiden Fällen bis auf die Substratoberfläche durchgeschnitten, jedoch faltet sich der unoxidierte Film wie Papier im Gegensatz zu dem oxidierten Film, der knetartig zusammenklumpt. Demzufolge wurde das mechanische Verhalten des oxidierten Films stark verändert. Möglicherweise wurde auch die Kettenlänge drastisch reduziert, wodurch der Filmzusammenhalt geschwächt wird.

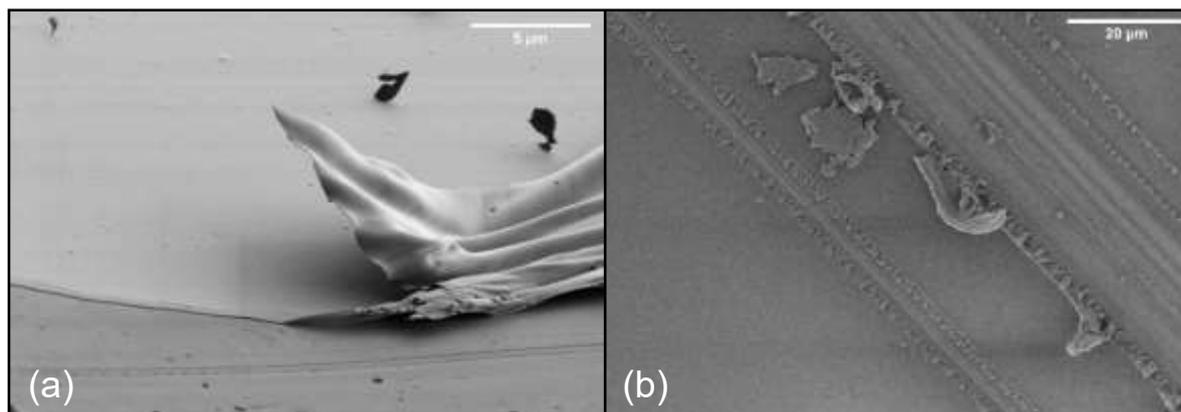


Abbildung 119: REM-Aufnahmen von mechanischen Tests eines PDTSTzTz-Films a) vor und b) nach Verlust der Extinktion durch Photo-Oxidation.

Bei der Diskussion der Absorptionsspektren von kondensierter Materie müssen Aggregationseffekte berücksichtigt werden. Bei einer Untersuchung der Absorptionsspektren von Polymerlösung und Polymerfilm zeigten sich für PDTSTzTz Unterschiede, wie in Abbildung 51 a) zu erkennen ist. Die aufgenommenen Spektren sind mit existierenden Veröffentlichungen gut vergleichbar.<sup>159</sup> Die Bandlücken, die über Tauc-Auftragung bestimmt wurden, sind für auf 140 °C erhitzte oDCB-Lösung

2,01 eV, für *o*DCB-Lösung bei RT 1,88 eV und im Film 1,86 eV. Die Lage der Extinktionsmaxima ist für *o*DCB-Lösung bei RT gleich wie für den Film und liegen bei 2,12 eV, wohingegen die erhitzte *o*DCB-Lösung das Maximum an der Position 2,23 eV besitzt. Folglich wird das Extinktionsspektrum im UV/VIS durch eine Aggregation beeinflusst und entsprechende Effekte müssen bei einer Interpretation berücksichtigt werden. Sofern die Lösung nicht erhitzt wird, ist bereits Aggregation in der Lösung vorhanden, wodurch die Ähnlichkeit mit dem Spektrum eines Filmes erklärt werden kann. In der Literatur, werden die beiden Maxima von PDTSTzTz-Filmen bei 584 und 632 nm den unterschiedlichen Schwingungsanregungen zugeordnet.<sup>159</sup> Diese Interpretation fundiert auf den Grundlagen von Untersuchungen an dem Modelpolymer P3HT, das abhängig von der Sekundärstruktur zusätzliche scharfe Absorptionsbanden ausbildet.<sup>305,370,371</sup>

Die oft in der Literatur diskutierten exzitonischen Systeme sind die H- und J-Aggregate („Kasha-Aggregate“), sowie das Excimer (angeregtes Dimer vom engl. „excited dimer“). Die verschiedenen Systeme haben unterscheidbare photophysikalische Eigenschaften.<sup>306</sup> Eine Unterscheidung zwischen Excimer und J-Aggregaten kann aus den Absorptionsspektren und den PL-Spektren erfolgen. Im Falle des angeregten Dimers (Excimer) ändert sich das Absorptionsspektrum nicht, im Gegensatz zu J-Aggregaten, welche eine bathochrome Verschiebung und eine reduzierte Halbwertsbreite des Extinktionskoeffizienten vorweisen.<sup>306</sup> Die experimentellen Hinweise aus den Absorptionsspektren der PDTSTzTz-Aggregation aus Abbildung 51 a) könnten wegen der schwingungsaufgelösten Rotverschiebung auf Typ J- Aggregate hindeuten. Zusätzlich werden für eine Zuordnung die PL-Spektren hinzugezogen. Anregungsspektren sind im Falle von Excimer die Anregungsspektren der isolierten Moleküle, wohingegen bei J-Aggregaten die Anregungsspektren der Aggregate beobachtet werden. Die Fluoreszenzspektren von Excimer und J-Aggregaten sind beide rotverschoben, aber für Excimer breiter und für J-Aggregate schärfer. Der Abgleich mit den PL-Spektren aus Abbildung 57 beweist, dass kein Excimer vorliegen kann. Es gibt für PDTSTzTz Hinweise, die auf eine Typ J-Aggregation hindeuten, jedoch wird in den Polymeren ein großer Anteil an Unordnung vorliegen, weshalb eine genauere Bestimmung der Tertiärstruktur oder Unterscheidung von H- und J-Aggregation anhand der vorliegenden Daten nicht möglich ist. Die Sekundär- und Tertiärstruktur hat einen großen Einfluss auf das Absorptionsverhalten und auf die Effizienz einer Solarzelle.<sup>304,305</sup> Neben einer Zerstörung des  $\pi$ -Systems sind daher spektroskopische Einflüsse durch eine Änderungen der Sekundär- und Tertiärstruktur in der UV/Vis-Spektroskopie mitzubedenken. Aus diesem Grund wurde die Auswertung der Reaktionsraten und Quantenausbeuten aller untersuchter Polymere stets in dem Bereich ermittelt, der noch keine Blauverschiebung aufweist. Weiterhin wurde bei der Bestimmung der Kinetik der Extinktionskoeffizient beim anfänglichen Maximum verwendet. Durch diese Auswertung sind die Flächendichten recht zuverlässig bestimmbar.

Ein Vergleich mit quantenmechanischen Rechnungen eines PDTSTzTz-Tetramers ermöglicht eine ungefähre Zuordnung der elektronischen Übergänge bei den entsprechenden Bestrahlungswellenlängen. Die berechneten Intensitäten der zeitabhängigen Hybrid-DFT-Rechnungen stehen in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum aus der erhitzten Lösung. Das berechnete UV/Vis-Spektrum ist aber gegenüber der erhitzten Lösung blauverschoben. Diese hypsochrome Verschiebung kann von Lösungsmittelleffekten oder von der Berechnung, die auf einem Tetramer basiert, stammen. Den Rechnungen zufolge führt eine Bestrahlung mit den jeweiligen Wellenlängen 591 nm, 525 nm, 445 nm, 406 nm und 370 nm zu einer Anregung von  $S_0$  zu den entsprechenden  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$ ,  $S_4$  und  $S_5$ ,  $S_6$ , und  $S_x$ -Zuständen. Anregungen der Wellenlänge 636 nm bis 700 nm verursachen hauptsächlich Übergänge durch die Aggregationsbande. Wellenlängen größer als 700 nm liegen unterhalb der Bandlücke und können, wie in Abbildung 51 b) dargestellt, keine elektronischen Übergänge erzeugen.

Wie aus Abbildung 52 ersichtlich und im Kapitel 4.2.2 genauer beschrieben, verliert das Maximum bei 584 nm schnell an Intensität. Die Rate der Aggregationsbande bei der Wellenlänge 632 nm ist dabei

höher als die Rate bei 584 nm. Nach einem Verlust von etwa 60 % der Ausgangsextinktion, verschiebt sich die Absorptionsbande und nimmt in etwa die Form eines Spektrums in Lösung (Abbildung 51 a) an. In den Reaktionsspektren, die in A. 18 abgebildet sind, zeigt sich eine leichte Zunahme der Extinktion für die Wellenlängen 400 bis 510 nm. Die Wellenlänge 510 könnte hierbei als ein pseudo-isobestischer Punkt interpretiert werden. Mögliche Gründe für die Blauverschiebung sind einerseits eine Phasenumwandlung und andererseits eine Abnahme der mittleren Konjugationslänge im Polymer. Die späte Blauverschiebung ab einer relativen Extinktion von 35 % passt zu der Interpretation der effektiven Konjugationslänge. Weiterhin kann eine hypsochrome Verschiebung zu Wellenlängen kleiner als 550 nm nicht mit einem Verlust der Sekundär- oder Tertiärstruktur erklärt werden. Die Blauverschiebung ist dabei für alle Wellenlängen gleich und nur von dem Reaktionsfortschritt abhängig, wie in A. 19 abgebildet. Ab einer relativen Extinktion von 35 % zum vollständigen Extinktionsverlust verschiebt sich das Maximum der Extinktion rapide von 540 zu 350 nm.

Die Reaktionskinetik im UV/VIS (Abbildung 55) besitzt für alle experimentellen Reproduktionen der jeweiligen monochromatischen Photo-Oxidation von PDTSTzTz einen schnellen Anfangsbereich, die Phase 1, und einen annähernd linearen Bereich, die Phase 2. Wie in Abbildung 56 zu erkennen, zeigt die Kinetik von Phase 1 keine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit. Die Kinetik von Phase 2 hingegen zeichnet sich durch eine starke Energieabhängigkeit aus. Für eine weiterführende Auswertung wurden die Raten der einzelnen Phasen mit einer linearen Regression angepasst. Für Phase 1 wird die Regression bis zu einem Extinktionsverlust von 5 % angewendet (Beispiel siehe A. 21). Bei den nachfolgenden Auswertungen der Raten von Phase 1 und 2 werden für jede Wellenlänge die Mittelwerte aus den drei experimentellen Messreihen gebildet. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der entsprechenden Standardabweichung der drei Wiederholungsexperimente. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Abbildung 120 a) dargestellt. Die Reaktionsraten beschreiben einen nur schwachen Einfluss der Bestrahlungswellenlänge, wenn die Raten auf die eingestrahlteten Photonen basieren. Das Verhalten ändert sich, wenn die Raten auf die Anzahl der absorbierten Photonen bezogen werden, woraus sich die Quantenausbeute ergibt. Wie in Abbildung 120 b) dargestellt, zeigt sich eine Zunahme der Quantenausbeute im UV-Bereich, beginnend mit der Bestrahlungswellenlänge 445 nm. Die Reaktionsraten von Phase 1 sind für die Wellenlängen im UV-Bereich (370 und 406 nm) um eine Größenordnung höher als die Wellenlängen 525, 591 und 636 nm. Dieses veränderte Verhalten, der auf die absorbierte Dosis basierenden Quantenausbeute kann durch die geringe Absorption von PDTSTzTz im UV-Bereich erklärt werden. Die Energieabhängigkeit der Quantenausbeute könnte auf einen Radikalmechanismus hindeuten, der ab einer Bestrahlungswellenlänge von 445 nm deutlich ansteigt.

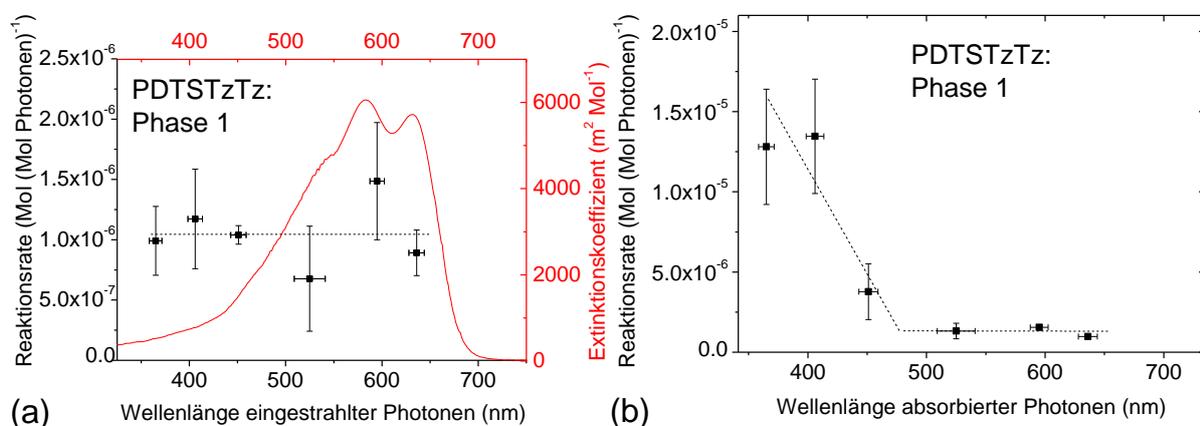


Abbildung 120: Auftragung der gemittelten Reaktionsraten von Phase 1, die durch lineare Regression über alle Messwerte bis zu einem Extinktionsverlust von 5 % ermittelt wurden. Die Reaktionsraten basieren auf der a) eingestrahlteten und b) der absorbierten Photonendosis, aufgetragen gegen die monochromatischen Bestrahlungswellenlängen. Die gestrichelten Linien geben den allgemeinen Trend wieder.

Die Reaktionsraten von Phase 2 wurden ähnlich wie Phase 1 über eine lineare Regression bestimmt. Im Fall von Phase 2 wurden alle Datenpunkte zwischen 75 % und 50 % relativer Extinktion verwendet. Die aus drei Messreihen gemittelten Resultate der Anpassung von Phase 2 sind in Abbildung 121 wiedergegeben. Der in Abbildung 56 a) qualitativ ablesbare Trend bestätigt sich hierbei quantitativ und es gibt ein monotonen Verhalten der Reaktionsraten gegenüber der Bestrahlungsenergie. Phase 2 hat bei der Photo-Oxidation von PDTSTzTz-Schichtdicken um 75 nm einen größeren Einfluss an der Gesamtreaktion. Fundieren die Raten, wie in Abbildung 121 a), auf der eingestrahlt Photonendosis, reagieren bei einer Bestrahlungswellenlänge von 370 nm eine Anzahl von 0,29  $\mu\text{Mol}$  Monomere pro Mol eingestrahlt Photonen. Wird diese Rate mit der Rate der Bestrahlungswellenlänge bei 636 nm ( $18 \text{ nMol} (\text{Mol eingestrahlt Photonen})^{-1}$ ) verglichen, so beschleunigt sich die Rate von 636 hin zu 370 nm um den Faktor 16,1. Die Quantenausbeute besitzt eine stärkere Wellenlängenabhängigkeit, die in Abbildung 121 b) gezeigt ist. Für die Bestrahlungswellenlängen 370 nm und 636 nm ergeben sich die jeweiligen Raten 4000 und 71 Nanomol pro Mol absorbiert Photonen. Während der wellenlängenabhängige Faktor der eingestrahlt-Photonen-Raten 16,1 ist, ergibt sich zwischen den Wellenlängen 370 und 636 nm ein Faktor von 56, wenn die Raten auf die absorbiert Photonen bezogen werden. Diese starke Wellenlängenabhängigkeit mit Faktor 56 ist ein möglicher Hinweis auf einem Radikal begründeten Mechanismus, der in Phase 2 stärker ausgeprägt ist als in Phase 1.

Phase 1 besitzt lediglich einen Faktor 10 und die Quantenausbeute steigt erst im UV-Bereich an. In der Literatur wurden mittels „spin trapping“ bereits Radikale nach 15 Minuten Bestrahlung unter AM1.5 für P3HT und PDTSTzTz nachgewiesen.<sup>157,163</sup> Nach 15 Minuten Bestrahlung bei AM1.5 in trockener synthetischer Luft befindet sich ein PDTSTzTz-Film mit 75 nm Schichtdicke noch in Phase 1. Ist der PDTSTzTz-Film in synthetischer Luft mit 100 % rel. Luftfeuchte, hat der Degradationsfortschritt bereits Phase 2 erreicht. Anhand der Energieabhängigkeit der Quantenausbeute ist der Radikalmechanismus mit hoher Wahrscheinlichkeit der überwiegende Mechanismus in Phase 2.

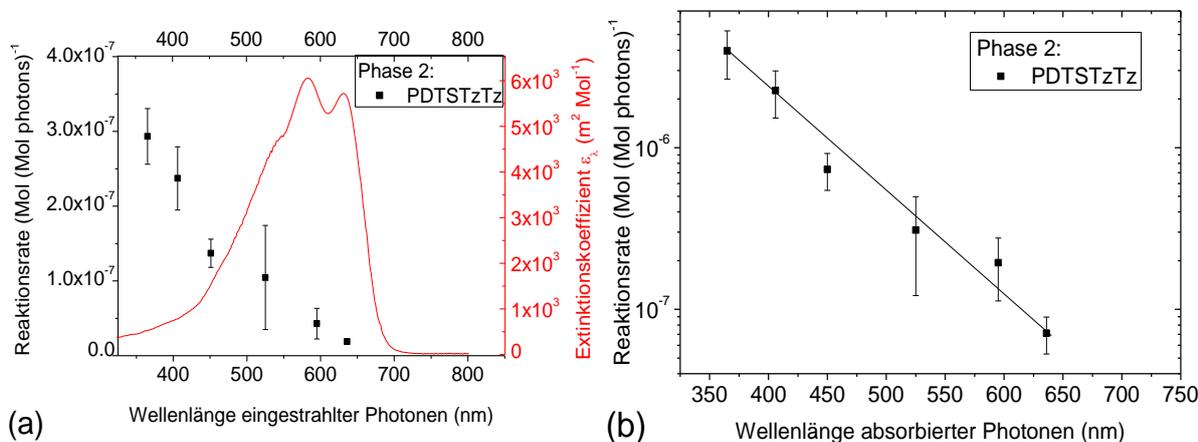


Abbildung 121: Reaktionsrate von Phase 2 der Photo-Oxidation von PDTSTzTz aufgetragen gegen die Bestrahlungswellenlänge. Die Rate wurde über lineare Regression zwischen 70 und 50 % relativer Extinktion bestimmt und basiert auf a) die eingestrahlt und b) die absorbiert Photonendosis.

Die unterschiedliche Wellenlängenabhängigkeit von Phase 1 (Abbildung 120) und Phase 2 (Abbildung 121) könnte auf unterschiedlichen vorherrschenden Mechanismen in den Phasen beruhen. Die in der Literatur beschriebenen Mechanismen beruhen auf einem Radikal- und einem Singulett-Sauerstoff involvierenden Mechanismus. Während der Radikalmechanismus eine einfache Energieabhängigkeit zeigt, müssen zur Bildung von Singulett-Sauerstoff langlebige elektronisch angeregte Zustände vorhanden sein. Damit PDTSTzTz als Photosensibilisator fungieren kann, muss die Lebensdauer des S<sub>1</sub>-Zustandes entsprechend lang sein. Die in Gleichung (22) definierte Lebensdauer eines beliebig

angeregten Zustandes ergibt sich aus der reziproken Summe der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten für die Zerfallsprozesse des angeregten Zustandes, wie in Kapitel 2.3 und 2.4 genauer erläutert. Aus der Stern-Volmer Gleichung (24) kann aus der relativen Fluoreszenz die relative Lebensdauer und die Konzentration der Löscher ermittelt werden.

Die relative Lebensdauer wiederum wirkt sich proportional zu der Wahrscheinlichkeit einer Photosensibilisierung aus. Insofern wurden die Experimente für die beiden Wellenlängen 370 und 445 nm mit Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Abbildung 57 zeigt die PL-Spektren der Messreihe bei 445 nm Bestrahlungswellenlänge. Um die Wellenlängenabhängigkeit zwischen den beiden Phasen zu vergleichen, wurde das Verhältnis aus den Raten von Phase 1 und Phase 2 gebildet. Dieses Verhältnis gibt den Faktor einer Beschleunigung von Phase 1 relativ zu Phase 2 wieder. Die Einflüsse von Phase 2 werden somit herausnormiert, wie in Abbildung 122 dargestellt. Wird das Verhältnis der Raten, die auf die eingestrahlenen Photonen bezogen sind, gegen die Bestrahlungswellenlänge aufgetragen, ergibt sich ein Trend, der zu größeren Wellenlängen steigt (Abbildung 122 a). Aus diesem Verhalten lässt sich schließen, dass die weniger energiereiche Strahlung für die Phase 1 einen größeren Einfluss an der Gesamtreaktion hat und Phase 1 deutlich beschleunigt gegenüber der streng energieabhängigen Phase 2 ist. Das Verhältnis von Phase 1 und Phase 2 der Quantenausbeute besitzt eine nur kleine Wellenlängenabhängigkeit (Abbildung 122 b).

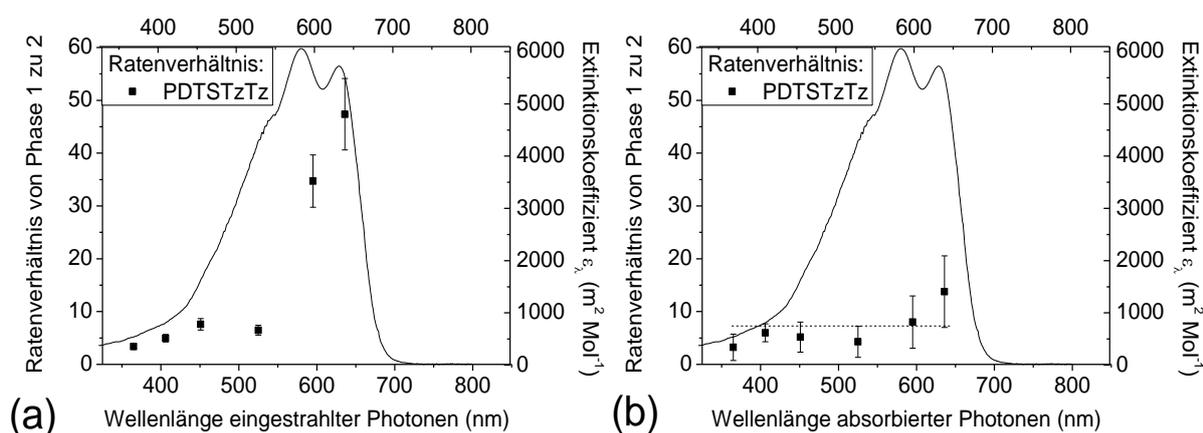


Abbildung 122: Verhältnis der Raten von Phase 1 und 2 in Abhängigkeit der Bestrahlungswellenlänge bezogen auf a) die eingestrahelte Photonendosis und b) die absorbierte Photonendosis.

Soon et al. konnte zeigen, dass sich die Degradationsraten von halbleitenden Polymeren proportional zu deren Singulett-Sauerstoff-Ausbeuten verhalten.<sup>372</sup> Weiterhin steht die Singulett-Sauerstoff-Ausbeute proportional zur Triplett-Ausbeute, die wiederum proportional zur Fluoreszenzausbeute steht, wenn die Ratenkonstanten von Fluoreszenz und Interkombination während der Reaktion als konstant angesehen werden können. Voraussetzung ist hierfür, dass der angeregte Triplett-Zustand langlebig ist und energetisch eine größere Differenz zum Grundzustand besitzt als Singulett-Sauerstoff, die etwa 1 eV beträgt.<sup>372,373</sup> Diese Voraussetzungen werden nun für das Polymer PDTSTzTz überprüft. Das Verhältnis aus Phase 1 zu Phase 2 folgt dem Absorptionsspektrum des Polymeren, wenn die Raten auf der Grundlage der eingestrahlenen Photonen berechnet wurden. Ein Ratenverhältnis der Reaktionsraten von Phase 1 und Phase 2, das auf der Anzahl absorbierten Photonen berechnet wurde, zeigt diesen Trend nur abgeschwächt. Hinsichtlich einer Unterscheidung zwischen den beiden in der Literatur diskutierten Mechanismen, dem Singulett-Sauerstoff und dem Radikalmechanismus, kann anhand der vorliegenden experimentellen Daten eine Hypothese aufgestellt werden. Die Phase 1 beinhaltet sowohl Radikalmechanismus als auch den Singulett-Sauerstoff basierenden Reaktionspfad und die Beschleunigung von Phase 1 gegenüber Phase 2 kann auf die Generierung von Singulett-Sauerstoff

zurückgeführt werden. Für die Überprüfung der Hypothese wurden zusätzliche PL-Messungen durchgeführt, die in Abbildung 57 dargestellt sind. Die Auswertung der relativen Fluoreszenz erfolgt mit der Stern-Volmer Gleichung. Grundsätzlich führen zwei Prozesse zu einem Abfall der relativen Fluoreszenz, die statische und die dynamische Fluoreszenzlöschung. Die statische Fluoreszenzlöschung kann im Fall von PDTSTzTz ausgeschlossen werden, weil die Flächendichte des Polymers, die ein Maß für die Konzentration ist, unabhängig mit UV/VIS-Spektroskopie verfolgt wird. Abbildung 58 zeigt deutlich Unterschiede zwischen der Extinktions- und der PL-Kinetik, die jedoch bei der statischen Fluoreszenzlöschung gleiches Verhalten aufweisen müssten. Folglich muss ein Abfall der Fluoreszenz auf einer veränderten Lebensdauer beruhen, die auf die Anwesenheit von Löschern (Quenchern) zurückzuführen ist.

Sollte das beschleunigte Degradationsverhalten von Phase 1 auf Singulett-Sauerstoff beruhen, muss die Rate der Extinktion theoretisch der relativen Fluoreszenz folgen. Die Kinetik der Extinktion der experimentellen Messreihen von PDTSTzTz, aus Abbildung 58 wurden daher numerisch abgeleitet, normiert und mit der relativen Fluoreszenz verglichen, wie in Abbildung 123 dargestellt. Tatsächlich scheint ein Zusammenhang zwischen der Reaktionsrate und der Anzahl langlebiger elektronisch angeregter Zustände wahrscheinlich, wie die Experimente bei den Bestrahlungswellenlängen 370 und 445 nm aus Abbildung 123 a) und b) zeigen. Über die Definition der Lebensdauer aus Gleichung (22) kann erklärt werden, weshalb die Fluoreszenzintensität so rapide abnimmt. Die IR-Spektren von PDTSTzTz aus Kapitel 4.2.1 ergeben, dass Carbonyle als Reaktionsprodukt im Verlauf der Photo-Oxidation entstehen. Carbonyle sind in der Literatur als Fluoreszenzlöcher bereits lange bekannt.<sup>374</sup> Mathematisch gesehen ist die Stern-Volmer-Gleichung eine Hyperbel, weshalb bereits eine geringe Konzentration der Löscher ausreicht, um die relative Fluoreszenz stark zu beeinflussen.

Die Bildung von Singulett-Sauerstoff wird durch die verkürzte Lebensdauer im ähnlichen Verhältnis reduziert, wie die relative Fluoreszenzintensität. Durch die Verkürzung der Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands wird die Interkombination und eine lange Lebensdauer eines angeregten Triplett-Zustandes unwahrscheinlich. Ein Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und dem Reaktionsmechanismus von Phase 1 ist, wie Abbildung 123 zeigt, sehr wahrscheinlich. Unter der Annahme, dass Phase 1 auf einem Singulett-Sauerstoff-Mechanismus basiert, wäre der Mechanismus selbst limitiert, da die gebildeten Carbonyle die langlebigen angeregten Zustände löschen.

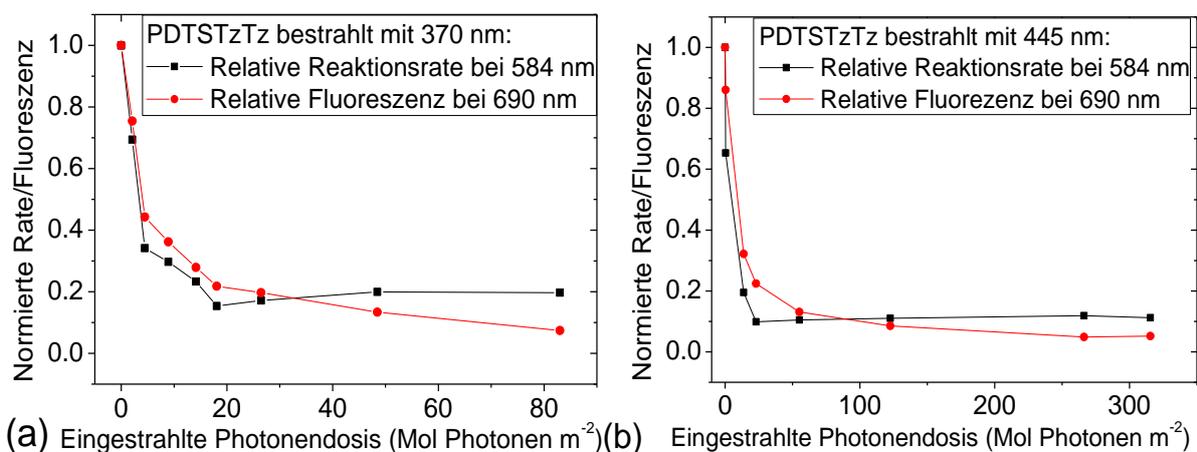


Abbildung 123: Auftragung der normierten Reaktionsrate, die aus dem numerischen Integral der Extinktion bei 584 nm ermittelt wurde, und der relativen Fluoreszenz bei 690 nm gegen die eingestrahelte Photonendosis. Die PDTSTzTz-Filme wurden mit den Bestrahlungswellenlängen a) 370 nm und b) 445 nm unter synthetischer Luft beleuchtet.

Die Phase 2 der Photo-Oxidation zeigt eine eindeutige Energieabhängigkeit der Reaktionsraten, weshalb ein Radikalmechanismus wahrscheinlich ist. Zudem folgt die Quantenausbeute in Phase 2 (Abbildung 121 b) einem exponentiellen Verhalten. Dieses Verhalten ist durch die Wahrscheinlichkeit der Überwindung einer Aktivierungsenergie, bzw. das Erreichen der freien Enthalpie des Übergangszustandes charakterisiert. Im Fall der Photo-Oxidation wird die Aktivierungsenergie über die absorbierten Photonen anstelle der Umgebungstemperatur geliefert.

### 5.2.2.2 Monochromatische Photo-Oxidation von PDTSTzTz bei 100 % Luftfeuchte

Eine Untersuchung der Photo-Oxidation bei synthetischer Luft mit 100 % relativer Luftfeuchtigkeit ergibt eine fast lineare Kinetik bei Bestrahlung mit den Wellenlängen 445, 525 und 591 nm, wie aus Abbildung 59 ersichtlich. Die Wellenlängen 370 und 636 nm zeigen die größten Abweichungen vom linearen Verlauf der Extinktionsabnahme bei 584 nm. Eine mögliche Erklärung dieser Abweichung stammt aus der Verschiebung des Extinktionsmaximums von 584 nm zu 350 nm, wie in A. 23 abgebildet. Insofern kann die leichte Beschleunigung der auf eingestrahlten Photonen basierenden Rate bei einer Bestrahlung mit 370 nm gegen Ende der Reaktion erklärt werden, denn die Beschleunigung ist bei der auf absorbierten Photonen basierenden Kinetik nicht vorhanden (Abbildung 124 a). Gegensätzlich dazu verhält sich die Rate bei Bestrahlung durch Licht mit einer Wellenlänge von 636 nm. Eine Verschiebung sorgt dafür, dass bei dieser Wellenlänge weniger Photonen absorbiert werden können, weshalb die Rate pro eingestrahlt Photonen gegen Ende abnimmt, wie aus Abbildung 124 b) ersichtlich ist.

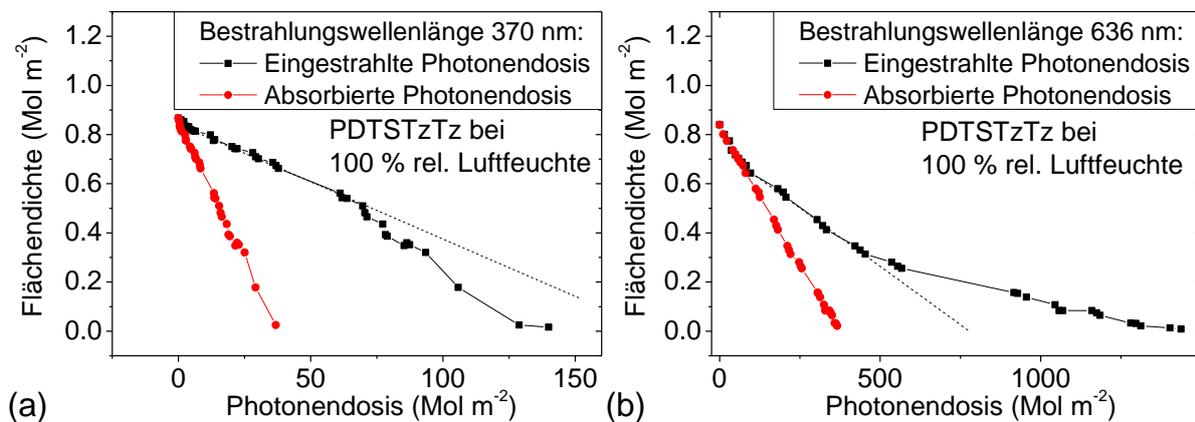


Abbildung 124: Gegenüberstellung der Degradationskinetik von eingestrahelter (schwarz) und absorbierter (rot) Photonendosis für die Bestrahlungswellenlängen a) 370 und b) 636 nm.

Werden die Reaktionsraten von Phase 2 der Kinetik der Photo-Oxidation von PDTSTzTz mit einem linearen Fit zwischen 75 und 50 % relativer Flächendichte von Abbildung 59 ausgewertet, verdeutlicht sich die Wellenlängenabhängigkeit (Abbildung 125 a) der Reaktion. Bei einer Bestrahlungswellenlänge von 636 nm reagiert eine PDTSTzTz-Monomereinheit für je 10 Millionen eingestrahelter Photonen, wohingegen bei Bestrahlungswellenlängen im UV-Bereich bereits 5 Wiederholungseinheiten eine Reaktion vollziehen. Die Quantenausbeute, die in Rot dargestellt ist, beträgt  $2,3 \cdot 10^7$  für die monochromatische Bestrahlungswellenlänge bei 636 nm. Die Quantenausbeute erhöht sich von 636 nm bis zur Bestrahlungswellenlänge 525 nm nur schwach bzw. im möglichen Fehlerbereich auf  $4,3 \cdot 10^7$  Mol absorbierter Photonen. Von der Wellenlänge 445 nm steigt die Quantenausbeute auf 2,5 Monomere pro 1 Millionen Photonen für die Bestrahlung bei 370 nm an. Die Quantenausbeute steigt zwischen 700 nm und 365 nm um den Faktor  $10 \pm 1$  an.

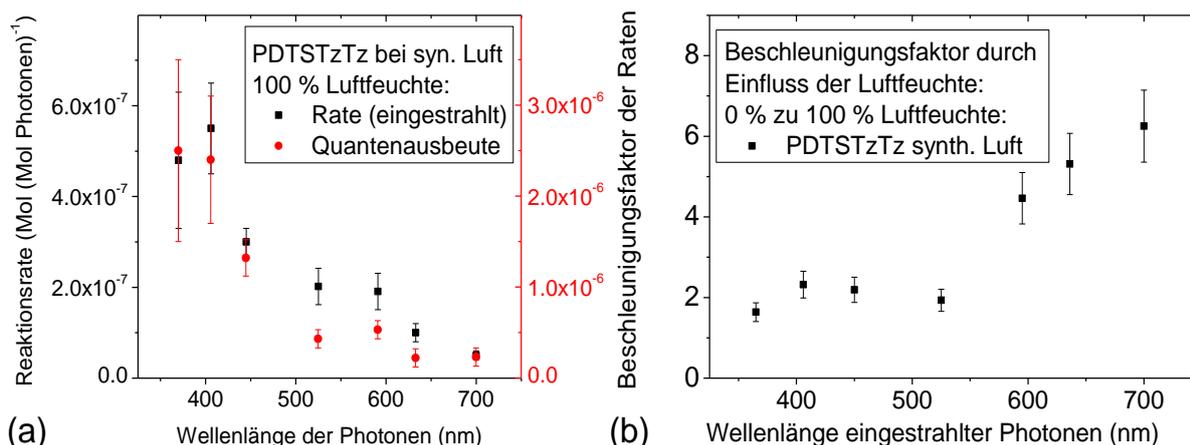


Abbildung 125: Reaktionsraten (schwarz) und Quantenausbeuten (rot) von der a) Phase 2 einer Photo-Oxidation von PDTSTzTz. Vergleich der Wellenlängenabhängigkeit des b) Verhältnisses der Reaktionsraten von trockener und mit Wasser gesättigter synthetischer Luft.

Ein Vergleich der Reaktionsraten von Phase 2 zwischen trockener und mit Wasser gesättigter synthetischer Luft ergibt eine Beschleunigung für alle Wellenlängen. Die Beschleunigung ist Faktor 1,8 für Bestrahlung im UV-Bereich und steigt bei der Bestrahlungswellenlänge 700 nm auf 6,1 an. Der Einfluss von Wasser auf die Photo-Oxidation ist demnach größer bei energieärmerer Strahlung. Die Beschleunigung von wasserhaltiger Atmosphäre bei der Bestrahlung AM1.5 von Kapitel 4.2.1.3 besitzt den Faktor 3,7 gegenüber trockener Atmosphäre.

### 5.2.2.3 Monochromatische Photolyse von PDTSTzTz in inerter N<sub>2</sub>-Atmosphäre

Die Kinetik der sieben monochromatisch bestrahlten PDTSTzTz-Filme in Stickstoffatmosphäre ist in Abbildung 60 dargestellt und zeigt ähnlich wie die Photo-Oxidation in trockener synthetischer Luft (Abbildung 59) zwei Phasen. Die Phase 1 ist bei der Photolyse (in inerter N<sub>2</sub>-Atmosphäre) mit einem relativen Anteil von 5 % am Gesamttextintktionsverlust bei 584 nm weniger stark ausgeprägt (als Photo-Oxidation in trockener synthetischer Luft). Die Reaktionsraten (schwarz) und Quantenausbeuten (rot) von Phase 2 aus Abbildung 60 wurden für die jeweiligen Wellenlängen bestimmt und in Abbildung 126 eingetragen. Wird die eingestrahlte Photonendosis zur Grundlage der Kinetik herangezogen, steigt die Rate von 700 zu 591 nm, von  $6 \cdot 10^{-10}$  auf  $3,2 \cdot 10^{-9}$  Mol reagierter Monomere pro Mol eingestrahler Photonen an.

Anschließend verringert sich die Rate bei 525 und 445 nm zu jeweils  $2,2 \cdot 10^{-9}$  und  $5 \cdot 10^{-9}$ . Mit Erreichen der UV-Region steigt die Rate stark an auf  $5,6 \cdot 10^{-9}$  und  $5 \cdot 10^{-9}$  für 406 und 370 nm Bestrahlungswellenlänge. Die Wellenlängenabhängigkeit der Reaktionsrate folgt im sichtbaren Bereich offensichtlich dem Absorptionsspektrum des Polymers, das bei 584 nm ein Maximum aufweist. Ein Vergleich mit der Energieabhängigkeit der Quantenausbeute zeigt einen unterschiedlichen Verlauf. Die Quantenausbeuten zwischen 700 und 445 nm Bestrahlungswellenlänge betragen  $5 \cdot 10^{-9} \pm 1 \cdot 10^{-9}$ . Ein signifikanter Anstieg der Quantenausbeute ist erst bei Erreichen des ultravioletten Bereiches erkennbar. Die Photolyse von PDTSTzTz zeigt damit ein exponentiell mit der Energie ansteigendes Verhalten, das Indizien für einen Radikalmechanismus liefert.

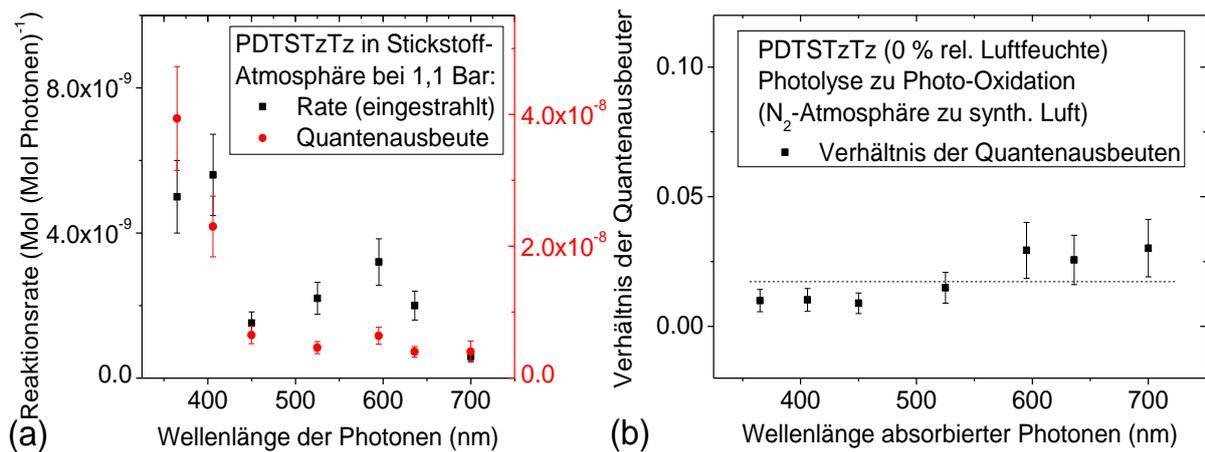


Abbildung 126: Reaktionsraten (schwarz) und Quantenausbeuten (rot) der a) Phase 2 einer Photolyse von PDTSTzTz. b) Wellenlängenabhängiger Vergleich der Verhältnisse der Quantenausbeuten von Photolyse (Stickstoffatmosphäre) und Photo-Oxidation (trockene synthetische Luft).

Ein Vergleich der Reaktionskinetik der monochromatischen Bestrahlung von Abbildung 60 mit der Bestrahlung AM1.5 aus Kapitel 5.2.1.4 (Abbildung 49 b) zeigt in beiden Fällen den beschleunigten Anfangsbereich von Phase 1.

Die auf der Anzahl der eingestrahnten Photonen basierte Rate der Photolyse von PDTSTzTz ist  $2,6 \cdot 10^{-9}$  bei Bestrahlung durch AM1.5 und zwischen  $6 \cdot 10^{-10}$  und  $5,6 \cdot 10^{-9}$  im Wellenlängenbereich zwischen 700 und 370 nm (Abbildung 126 a). Die Rate bei AM1.5 kommt höchstwahrscheinlich durch eine Mittelung der eingestrahnten spektralen Intensität und der Einflüsse bei den entsprechenden Wellenlängen zustande. Abbildung 126 b) zeigt das Verhältnis der Reaktionsraten zwischen Photolyse und Photo-Oxidation in trockener synthetischer Luft. Die Quantenausbeuten der Photolyse sind gegenüber den Quantenausbeuten der Photo-Oxidation für Wellenlängen zwischen 365 und 700 nm um mindesten den Faktor 34 reduziert.

#### 5.2.2.4 Monochromatische Photo-Oxidation von PCPDTzTBTT

Das vom AK Scherf synthetisierte Polymer besitzt eine Bandlücke von 1,7 eV und ein Maximum der Extinktion bei 633 nm, wie aus Abbildung 61 a) und A. 27 entnommen werden kann. Der Reaktionsverlauf zeigt einen starken Verlust der Extinktion bei 633 und 680 nm unter Bildung einer neuen Bande mit Maximum bei 505 nm, wie exemplarisch für 406 nm in Abbildung 61 b) und für die restlichen Wellenlängen unter A. 28 abgebildet ist. Der rasche Verlust der Extinktion bei 633 nm zeigt eine höhere Rate als MDMO-PPV aus Kapitel 5.2.1.2. Nach der Umwandlung des Absorptionsspektrums von einer Bande mit dem Maximum bei 633 nm zu einer Bande bei 505 nm verliert auch die neu gebildete Bande langsam an Intensität. Der Extinktionsverlust der Bande bei 505 nm benötigt jedoch wesentlich größere Photonendosen und liegt in dem Bereich der anderen Polymere wie P3HT, PCPDTBT und PDTSTzTz. Die Reaktionskinetik besitzt einen zu MDMO-PPV, P3HT, PCPDTBT und PDTSTzTz stark abweichenden Verlauf. Die Unterteilung in zwei Phasen ist hier nicht vergleichbar mit den anderen, in dieser Arbeit untersuchten Polymeren. Deshalb wurde die Bezeichnung Stufe statt Phase verwendet. Stufe 1 der Photo-Oxidation von PCPDTzTBTT zeigt eine starke Veränderung im Absorptionsverhalten. Nach Extinktionsverlust des Maximums bei 633 nm und der Aggregationsbande bei 680 nm sowie dem damit verbundenen Anstieg der Bande bei 505 nm, endet Stufe 1. Stufe 2 beginnt bei der Photonendosis mit der maximalen Extinktion bei 505 nm und liegt für alle Wellenlängen zwischen 370 und 700 nm im Bereich von  $0,3 \pm 0,08$  eingestrahelter Mol Photonen pro Quadratmeter, wie Abbildung 127 b zeigt.

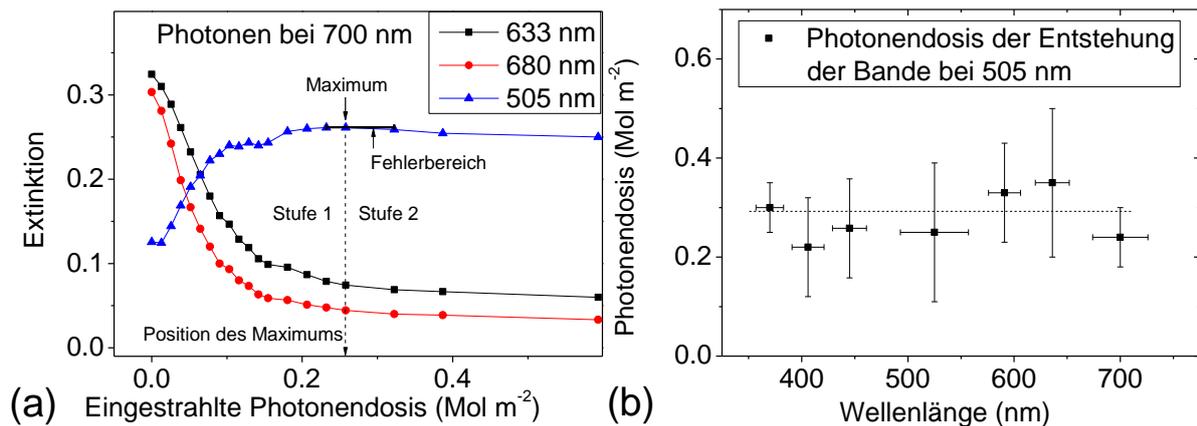


Abbildung 127: a) Degradationkinetik der Banden im UV/VIS in Abhängigkeit der eingestrahlichten Photonendosis bei monochromatischer Bestrahlung mit 700 nm Wellenlänge. Die Position des Maximums der Kinetik bei 505 nm gibt Aufschluss über die Bildungsrate der Bande bei 505 nm. b) Trend der Entstehungsrate des elektronischen Übergangs bei 505 nm in Abhängigkeit der eingestrahlichten Wellenlänge der Photonen.

Zur Einschätzung der anfänglichen Änderung des UV/VIS Spektrums wurden zusätzliche IR-Spektren bei der Bestrahlungswellenlänge von 700 nm aufgenommen, die in Abbildung 128 a) ausgewertet dargestellt wurden. Die Wellenlänge von 700 nm wurde ausgewählt, da sich die Umwandlung im gleichen Zeitfenster wie bei den anderen Bestrahlungswellenlängen vollzieht, die Rate der Stufe 2 der Reaktion allerdings um Größenordnungen kleiner ist, wie aus Abbildung 62 a) entnommen werden kann. Für eine Untersuchung der in Stufe 1 ablaufenden Prozesse eignet sich daher die Bestrahlungswellenlänge 700 nm am besten.

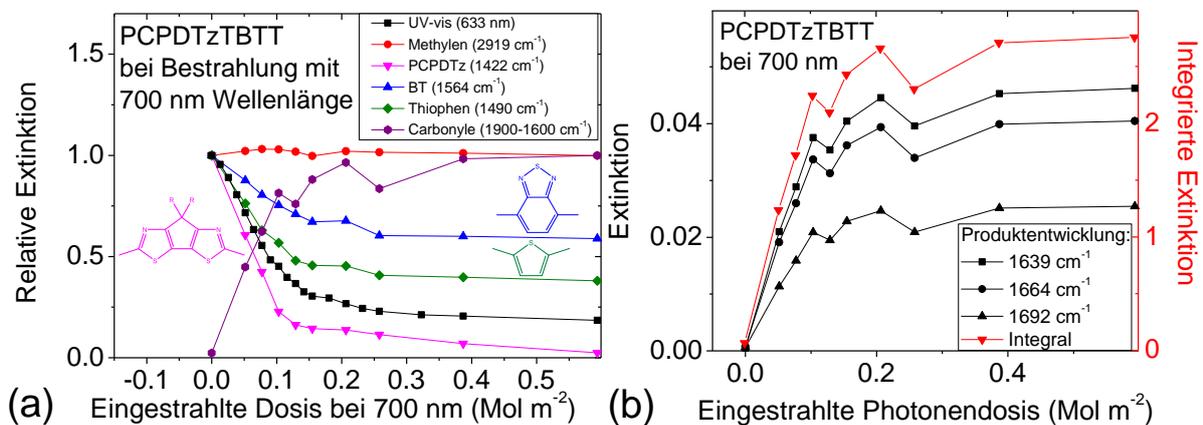


Abbildung 128: Degradationskinetik der funktionellen Gruppen im IR von a) dem Polymer (Edukt) und b) den Photo-Oxidationsprodukten von PCPDTzTBTT bei einer Bestrahlung mit monochromatischem Licht bei 700 nm Wellenlänge.

Die Zuordnung der einzelnen Molekül-Einheiten erfolgte mithilfe von DFT-Rechnungen. Die Bande bei 2919 cm<sup>-1</sup> wird der asymmetrischen Methylen Streckschwingung zugeordnet. Die Benzothiadiazol-Einheit (BT) bei 1564 cm<sup>-1</sup> ist in der Literatur für PCPDTBT gut bekannt.<sup>154</sup> Die Thiophen-Gruppe hat mit 1490 cm<sup>-1</sup> die gleiche Position wie PDTSTzTz aus Kapitel 4.2.1.3. Die Bande bei 1422 cm<sup>-1</sup> kann der PCPDTz-Einheit zugeordnet werden. Anhand der vorliegenden Daten können die chemischen oder strukturellen Veränderungen im Film innerhalb von Stufe 1 nicht exakt geklärt werden.

Die IR-Spektren zeigen für Stufe 1 einen drastischen Verlust der Intensität der PCPDTz-Einheit unter Bildung von Carbonyl-Gruppen. Die Stabilität der Untereinheiten eines Monomers entspricht der Reihenfolge von BT nach Thiophen zur instabilen PCPDTz-Einheit. Die Intensität der PCPDTz-Einheit strebt innerhalb von Stufe 1 gegen null und besitzt unabhängig von der eingestrahnten Wellenlänge weniger als 10 % der Ausgangsintensität nachdem  $0,3 \text{ Mol m}^{-2}$  Photonen eingestrahlt wurden. Dahingegen zeigen die Thiophen- und BT-Einheiten einen vorläufigen Grenzwert, bzw. die Rate der Photo-Oxidation beider Segmente verringert sich in Stufe 2 um mehr als drei Größenordnungen. Da die Thiophen- und die BT-Gruppen für gewöhnlich wesentlich stabiler gegenüber Photo-Oxidation sind, lässt sich auf eine Folgereaktion der PCPDTz-Einheit schließen. Es könnte auch die Aktivierungsenergie einer Reaktion durch den Einfluss der konjugierten PCPDTz-Einheit eine Rolle spielen. Carbonyl-Gruppen bei  $1639 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1664 \text{ cm}^{-1}$  und  $1692 \text{ cm}^{-1}$  gehören zu den Reaktionsprodukten, deren Kinetik in Abbildung 128 b) aufgetragen ist. Diese zeigen eine rasche Entstehung in Stufe 1 der Reaktion bis  $0,2 \text{ Mol m}^{-2}$ , wonach die Bildungsrate drastisch reduziert wird. Die rasche Veränderung des UV/Vis-Spektrums ist somit primär auf eine chemische Ursache zurückzuführen. Eventuelle Änderungen der Struktur des Filmes können jedoch zusätzlich auftreten und das UV/Vis-Spektrum beeinflussen.

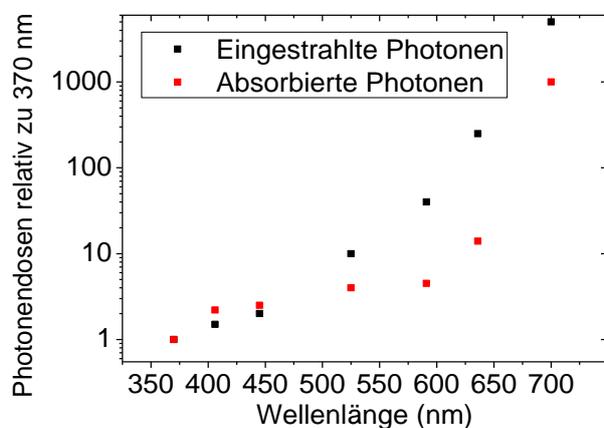


Abbildung 129: Die zum Bleichen eines PCPDTzTBTT-Films benötigte Bestrahlung relativ zur monochromatischen Bestrahlung bei 370 nm Wellenlänge. Die relativen eingestrahnten Photonendosen (schwarz) und die absorbierten Photonendosen (relative Quantenausbeuten) (rot) sind gegen die Bestrahlungswellenlänge aufgetragen.

Die Reaktionskinetik von PCPDTzTBTT-Filmen ist für die 7 Wellenlängen in A. 28 dargestellt und verläuft zu keinem Zeitpunkt der Reaktion linear. Daher kann keine konstante Quantenausbeute für das Polymer ermittelt werden. Wegen der für alle Wellenlängen gleichen Kinetik, kann jedoch eine Auswertung der Wellenlängen relativ zueinander vorgenommen werden. Die Energieabhängigkeit wird relativ zur Bestrahlungswellenlänge 370 nm definiert. Die Abbildung 129 zeigt die zum Bleichen notwendige Photonendosis relativ zu 370 nm für die eingestrahnten und absorbierten Photonen. Eine Reduktion der Extinktion von PCPDTzTBTT um den jeweils gleichen Faktor, benötigt bei einer Bestrahlungswellenlänge von 700 nm eine 5000-mal höhere eingestrahlte Photonendosis als bei 370 nm. Die relative Quantenausbeute der beiden Wellenlängen besitzt einen Unterschied von drei Größenordnungen.

### 5.2.2.5 Übergreifende Diskussion der monochromatischen Photo-Oxidation

In den vorherigen Kapiteln 5.2.2.3 und 5.2.2.4 wurden die Ergebnisse der Degradation der Polymere PDTSTzTz und PCPDTzTBTT bei monochromatischer Bestrahlung diskutiert. Im Folgenden werden die Kernaussagen zusammengefasst und mit der Literatur verglichen. Die wellenlängenabhängige Degradation wurde vorwiegend an PDTSTzTz unter den variierten Bedingungen der trockenen und wasserhaltigen (mit 100 % relativer Luftfeuchte) synthetischen Luft, sowie in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Zudem wurde das vom Arbeitskreis Scherf synthetisierte Polymer PCPDTzTBTT unter monochromatischer Bestrahlung in trockener synthetischer Luft untersucht. In allen untersuchten Photo-Reaktionen zeigt der langwellige Lichtbereich zwischen 595 und 700 nm Bestrahlungswellenlänge eine

nicht zu vernachlässigende Rate in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Insofern besitzt die niederenergetische Strahlung im sichtbaren Bereich ( $\lambda > 420$  nm) einen entsprechend hohen Beitrag an der Gesamtreaktion bei einer Bestrahlung mit AM1.5 (Kapitel 5.2.1.5).

Es ist ersichtlich, dass die Wellenlängenabhängigkeit der auf Absorption basierenden Raten einer photochemischen Reaktion von PDTSTzTz-Filmen, unter trockener synthetischer Luft in Phase 2, einer annähernd exponentiellen Funktion folgt. Der energieabhängige Anstieg der auf die eingestrahlenen Photonen bezogenen Rate und der Quantenausbeute beträgt je Faktor 16 und 56 zwischen den Bestrahlungswellenlängen 636 nm zu 370 nm. Dieser Faktor ist vergleichbar mit dem Faktor 30 in der Wellenlängenabhängigkeit von P3HT, zwischen den Bestrahlungswellenlängen 525 und 365 nm.<sup>64</sup> Ein Vergleich der Raten (bezogen auf der Anzahl eingestrahelter Photonen) von PDTSTzTz bei Bestrahlung mit 636 und 450 nm ergibt einen Unterschied von Faktor 10. Der Mechanismus dieser Wellenlängenabhängigkeit ist nicht direkt ersichtlich, da sich Radikale durch homolytische Spaltung erst im UV-Bereich bilden und eine Entstehung von Singulett-Sauerstoff und Hyperoxid lediglich von der Anzahl der absorbierten Photonen und nicht von der Energie abhängig ist.

Unter wasserhaltigen Bedingungen der synthetischen Luft (100 % relative Luftfeuchte) und trockener Stickstoffatmosphäre beträgt der wellenlängenabhängige Unterschied, bezogen auf die Rate der absorbierten Photonen zwischen den beiden Wellenlängen 636 und 450 nm, jeweils 6 und 10. Der Faktor 10 zwischen den beiden Wellenlängen ist bei der Photolyse und trockener synthetischer Luft gleich, aber bei wasserhaltiger synthetischer Luft kleiner. Die Rate und die Quantenausbeute der Photolyse (Abbildung 126) ist für alle Wellenlängen deutlich kleiner als die Photo-Oxidation. Wie in Abbildung 125 b) ersichtlich, sind die Reaktionsraten aller Wellenlängen durch die Anwesenheit von Wasser beschleunigt, doch der Faktor ist für langwelliges Licht generell höher. Ein Vergleich der Bestrahlungswellenlängen bei 450 und 636 nm zeigt die Beschleunigung durch den Einfluss der Luftfeuchte um jeweils den Faktor 2,2 und 5,4 gegenüber trockener synthetischer Luft. Der Grund für die kleinere Energieabhängigkeit bei synthetischer Luft mit gesättigter Luftfeuchtigkeit könnte eine kleinere Aktivierungsenergie sein, da die Reaktion im Vergleich zu trockener Luft für alle Wellenlängen schneller verläuft.

Die Rate von PDTSTzTz ist in Phase 1 stark an die Fluoreszenz gebunden und beide Werte nehmen in Phase 1 um ähnliche Faktoren ab, wie aus der numerischen Ableitung der Extinktion in Abbildung 123 ersichtlich wird. Die Bildung von Carbonylen löscht erwiesenermaßen die Fluoreszenz.<sup>374</sup> Eine Phosphoreszenz konnte zu keiner Zeit der Reaktion im Messbereich zwischen 200 und 1100 nm festgestellt werden. Zwar stellt dies noch keinen kausalen Zusammenhang dar, die Wahrscheinlichkeit ist jedoch hoch, dass der Singulett-Sauerstoff-Reaktionsweg im Anfangsbereich (Phase 1) der Reaktion von PDTSTzTz zumindest eine Beteiligung an der Reaktion darstellen könnte. Der Einfluss von Singulett-Sauerstoff kann anhand der linearen Kinetik von Phase 2 vermutlich vernachlässigt werden, da Singulett-Sauerstoff von der Anzahl der absorbierten Photonen und der Anzahl der Fluoreszenzlöcher abhängt, die beide nicht bis zum Ende der Reaktion konstant sind. Die Fluoreszenz nimmt vermutlich durch die Gegenwart von Löschern nach der Stern-Volmer-Gleichung ab. Die dynamische Fluoreszenzlöschung durch molekularen Sauerstoff wird durch eine Energieübertragung bei Kollision hervorgerufen. Bei der Stoßlöschung wird der Einfluss von Ladungsübertragungsbeiträgen vom angeregten Zustand auf den Sauerstoff diskutiert.<sup>375</sup> Der Verlust der Fluoreszenz ist für Poly(3-methylthiophene) anfangs durch Tempern bei 180 °C in Stickstoffatmosphäre teilweise reversibel.<sup>376</sup>

Die Wellenlängenabhängige Photo-Oxidation von PCPDTzTBTT verläuft unregelmäßig, weshalb die Reaktion in zwei Stufen unterteilt wird. Diese beiden Stufen sind nicht mit den Phasen der Photo-Oxidation der anderen Polymere zu verwechseln. Die Phasen kennzeichnen Bereiche unterschiedlicher Raten innerhalb der Kinetik, wohingegen die beiden Stufen von PCPDTzTBTT völlig unterschiedliche UV/VIS-Absorptionsspektren interpretieren. Das Polymer PCPDTzTBTT vollzieht, unabhängig von

der Bestrahlungswellenlänge innerhalb der ersten  $0,3 \text{ Mol m}^{-2}$  eingestrahler Photonen (Abbildung 127), eine drastische Änderung im Absorptionsverhalten. Die Haupt- und Nebenbande bei je 633 und 680 nm verschwindet völlig und eine neue Bande entsteht bei 505 nm (Abbildung 61 a). Die neue Bande ist wesentlich stabiler und zeigt eine starke Wellenlängenabhängigkeit (Abbildung 62). Für die geringe Stabilität von Stufe 1 konnte über die IR-Kinetik (Abbildung 128) die PCPDTz-Einheit ausfindig gemacht werden. Die Thiophen- und Benzothiadiazol-Einheit zeigen anfänglich eine schnelle Reaktion, die nach  $0,2 \text{ Mol m}^{-2}$  eingestrahler Photonen wesentlich langsamer abläuft.

### 5.2.3 Diskussion des Mechanismus der Photo-Degradationsexperimente

Dieses Kapitel soll sich mit den gängigen Reaktionen in der Photochemie auseinandersetzen und mögliche ablaufende Vorgänge in den untersuchten Polymerfilmen eingrenzen. Die in der Literatur meistdiskutierten Mechanismen sind Wasserstoffabstraktion am  $\alpha$ -Kohlenstoff der Seitenkette,<sup>122,163,275,346</sup> Singulett-Sauerstoff<sup>151,377</sup> und Hyperoxid<sup>375,378,379</sup>. Die halbleitenden organischen Polymere P3HT und PDTSTzTz zeigen nach Bestrahlung in Sauerstoff im EPR nach einer kurzen Anfangsperiode Radikale im Film.<sup>163,375</sup> Radikale sind demnach bereits nach kurzer Zeit der Reaktion an der Degradation der halbleitenden Polymere beteiligt.<sup>346</sup>

Haben sich die Radikale erstmals in einem P3HT-Film gebildet, kann sich die Reaktion beispielsweise über eine Wasserstoffabstraktion am  $\alpha$ -Kohlenstoff der aliphatischen Seitenketten fortsetzen,<sup>275,346</sup> woraufhin das  $\pi$ -konjugierte System durch die gebildeten Peroxide angegriffen wird.<sup>275,346</sup> Berechnungen zufolge beträgt die Aktivierungsenergie einer Wasserstoffabstraktion von einem konjugierten tertiären Kohlenstoff etwa  $25 \text{ KJ Mol}^{-1}$ .<sup>380</sup> Dieser Wert passt gut zu der Aktivierungsenergie von  $26 \text{ KJ Mol}^{-1}$  bei thermischer Degradation von P3HT.<sup>63</sup> Eine Fortsetzung der Radikalreaktion ist folglich bei Raumtemperatur möglich oder durch Schwingungsenergie, die aus einer inneren Umwandlung entsteht.

Die radikalische Autooxidation ist in der Literatur für organische Substanzen gut bekannt. Es bleibt die entscheidende Frage, wie die Radikale im halbleitenden Polymer-Film überhaupt entstehen können. Die Dissoziationsenergie der meisten Bindungen ist zu hoch, um direkt durch Strahlung im sichtbaren Bereich gebrochen zu werden und Radikale zu erzeugen. Die Bindungsenergie eines Wasserstoffatoms an Methan beträgt  $4,48 \text{ eV}$  ( $277 \text{ nm}$ ) und<sup>381</sup> die Bindungsenergie von Methyl und Methylen liegt im ähnlichen Bereich bei etwa  $416 \text{ KJ Mol}^{-1}$ , weshalb eine Wellenlänge von etwa  $290 \text{ nm}$  ( $4,3 \text{ eV}$ ) für einen Bindungsbruch benötigt wird.<sup>382</sup> Auch nach einer Bildung eines beispielsweise  $\text{CH}_3$ -Radikals, benötigt dieses für eine H-Abstraktion an einer anderen Methylgruppe noch eine nicht mindere thermische Energie, da die Aktivierungsenergie im Bereich von  $37 \text{ KJ Mol}^{-1}$  liegt und<sup>383</sup> in Gasphase sogar  $60 \text{ KJ Mol}^{-1}$  beträgt.<sup>384</sup> Die Arrhenius Aktivierungsenergie wird für tertiären Kohlenstoff stark herabgesetzt und beträgt in Gasphase  $33 \text{ KJ Mol}^{-1}$ , wenn ein Methylradikal der Reaktant ist.<sup>384</sup> Folglich stellt sich die Frage, warum eine Absorption im sichtbaren Bereich photolytische Reaktionen bei PDTSTzTz verursachen kann, da Radikale bei diesen Energien ausgeschlossen sind. Auch eine Bindungsspaltung der C-C-Bindung  $320 - 350 \text{ KJ Mol}^{-1}$  der Seitenkette benötigt eine Energie im UV-Bereich mit einer Wellenlänge von  $340 \text{ nm}$  bis  $400 \text{ nm}$ , wobei die Ether-Gruppe mit einer Dissoziationsenergie der RO-Aryl-Bindung im Bereich von  $238 \text{ KJ Mol}^{-1}$  hiervon eine Ausnahme darstellt und theoretisch bereits mit einer Wellenlänge von  $500 \text{ nm}$  energetisch gespalten werden kann.

Der Verlust der Fluoreszenz folgt nicht dem Verlust der Extinktion, sondern vollzieht sich überwiegend in Phase 1 der Reaktion. Der Verlust der Fluoreszenz von poly(3-methylthiophene) ist am Anfang der Photo-Reaktion durch Tempern bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  in Vakuum oder Stickstoffatmosphäre noch teilweise reversibel. Die Anzahl an erzeugten Ladungen bleibt in P3HT:PCBM-Mischungen über den Verlauf der Degradation konstant, jedoch wird die Ladungsträgerbeweglichkeit durch beschleunigte Rekombination reduziert.<sup>385,386</sup> Die thermische Stabilität von P3HT in Stickstoffatmosphäre ist bis  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  gegeben,

allerdings nur bis 150 °C an Umgebungsluft.<sup>387</sup> Bei Temperaturen von 250 °C zeigen sich bereits deutliche Spuren einer Oxidation.<sup>387</sup>

In der Literatur wird von flüchtigen Verbindungen berichtet.<sup>271</sup> Da sich die Film-Morphologie im AFM und REM nur bei zeitgleicher Anwesenheit von Wasser ändert, wird die Bildung flüchtiger Stoffe bei Photo-Oxidation in trockener synthetischer Luft gering sein. Eine thermodynamische Betrachtung des Thiophenmoleküls ergibt eine positive Standardbildungsenthalpie von  $105 \pm 10 \text{ kJ Mol}^{-1}$  in der Gasphase und ist infolgedessen chemisch auch unter Stickstoffbedingungen metastabil.<sup>388-390</sup> Je Methylen-Einheit kommt eine Standardbildungsenthalpie von etwa  $-20 \text{ kJ Mol}^{-1}$  hinzu. Die Standardverbrennungsenthalpie von Thiophen oder Alkylthiophenen ist folglich stark negativ, wodurch eine Oxidationsreaktion die thermodynamisch treibende Kraft ist.<sup>390,391</sup> Da auch Benzen eine positive Standardbildungsenthalpie besitzt und dennoch kinetisch sehr stabil ist, muss der Mechanismus der Photo-Degradation aufgefunden werden, um die Stabilität der organischen Elektronik maximieren zu können. Die nachfolgenden Unterkapitel setzen sich mit dem Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den gängigsten in der Literatur diskutierten Mechanismen auseinander.

### 5.2.3.1 Wasserstoffabstraktion

Die radikalische Wasserstoffabstraktion erfolgt durch Radikale, meist losgelöste aliphatische Seitenketten.<sup>122,275</sup> Nach der Wasserstoffabstraktion kann der Sauerstoff am Radikalzentrum, meist dem  $\alpha$ -Kohlenstoff angreifen.<sup>122</sup> UV-Bestrahlung kann Radikale über homolytische Spaltung der Seitenketten oder<sup>392</sup> zwischen Monomer-Einheiten erzeugen.<sup>392</sup> Die Bestrahlung von Ester-Seitenketten mit hohem UV-Anteil können die radikalische Photo-Fries-Umlagerungen verursachen, die eine Wasserstoffabstraktion vom aromatischen System beinhaltet. In der Literatur wird oft auf die Radikalerzeugung durch Verunreinigungen, wie beispielsweise metallhaltige Katalysatoren, aufmerksam gemacht.<sup>392-394</sup>

Bisher konnte der Ursprung der Entstehung der Radikale, die eine Wasserstoffabstraktion am  $\alpha$ -Kohlenstoff verursachen, bei langwelliger Strahlung noch nicht eindeutig identifiziert werden. Ein Vergleich mit experimentellen Befunden dieser Arbeit wird im Folgenden diskutiert:

Die Reaktionsrate von MDMO-PPV (Kapitel 4.2.1.2 und 5.2.1.2) und PCPDTzTBTT (Kapitel 4.2.2.4 und 5.2.2.4) ist bei Bestrahlung mit AM1.5 um fast zwei Größenordnungen effektiver als P3HT. Die starke Degradation von MDMO-PPV wurde auch von Chambon et al. veröffentlicht.<sup>278,279</sup> Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten könnte durch die leichte Spaltung der Ether-Gruppe von MDMO-PPV (RO-Aryl-Bindung:  $238 \text{ kJ Mol}^{-1}$ , 500 nm) hervorgerufen werden. Der Befund bestärkt zunächst die Hypothese der Wasserstoffabstraktion, allerdings unterscheidet sich die Photostabilität von P3HT kaum von JC1,<sup>61</sup> obwohl JC1 Ether-Seitenketten besitzt. Eine mit einer Wasserstoffabstraktion vom  $\alpha$ -Kohlenstoffatom beginnenden Photo-Oxidation sollte sich in der Reaktionsrate zwischen Polymeren mit gleichen Seitenketten nicht stark unterscheiden. Geschwindigkeitsbestimmend für die Photo-Reaktion müsste die Dissoziationsenergie des Wasserstoffatoms am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom sein. Auch die einigermaßen ähnlichen Polymere P3HT, PCPDTBT und PDTSTzTz haben bei Bestrahlung mit AM1.5 verschiedene Reaktionsraten, obwohl nur ein geringer Unterschied der Seitenketten vorliegt. Silva et al. veröffentlichte zudem theoretische Berechnungen, die eine mögliche schützende Wirkung von Alkoxy-Seitenketten beschreiben.<sup>369</sup>

Weiterhin ist die Reaktivität von PDTSTzTz bei der wellenlängenabhängigen Bestrahlung mit 700 nm noch relativ hoch. Die Energie bei dieser Wellenlänge sollte nicht ausreichen, um die Energiebarriere einer Radikalerzeugung zu liefern, wie bereits in Kapitel 5.2.2.1 diskutiert. Die Bindungsspaltung einer C-H-Bindung benötigt Wellenlängen kleiner als 300 nm und die homolytische Spaltung von C-C-

Bindungen braucht Wellenlängen kleiner als 400 nm. Ebenso zeigt sich in der wellenlängenabhängigen Photo-Oxidation der Phase 2 von PDTSTzTz, dass die Effektivität selbst bei ausreichenden Energien vergleichsweise gering ist. Eine UV-Bestrahlung mit 370 nm liefert genügend Energie zur Radikalbildung, dennoch reagieren nur 4 Monomere pro Millionen eingestrahler Photonen.

Die leichte Zunahme der aliphatischen CH-Streckschwingungen, die bei allen in dieser Arbeit untersuchten Polymeren auftritt, kann durch eine Wasserstoffabstraktion nicht erklärt werden. Eine Wasserstoffabstraktion müsste vielmehr eine Reduktion der aliphatischen Signale verursachen. Die experimentellen Daten der IR-Spektroskopie deuten vielmehr auf eine späte Reaktion der Seitenketten hin, wenn sich bereits Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen gebildet haben. Die Kinetik der funktionellen Gruppen zeigt für das Polymerrückgrat der Polymere P3HT, PCPDTBT, PCPDTzTBTT, und PDTSTzTz einen schnellen Verlust, wohingegen die aliphatischen Kohlenwasserstoff-Signale erst nach einiger Zeit abnehmen. Durch die Bildung von Methin-Gruppen oder eine Änderung der Konformation der Seitenketten könnte der leichte Verlust einer Wasserstoffabstraktion am  $\alpha$ -Kohlenstoff allerdings verschleiert werden.

Die Anfangsreaktion des Polymers hat für Bestrahlung im sichtbaren Bereich ( $> 400$  nm) wahrscheinlich eine andere radikalische Initiierung als die Bindungsspaltung der Seitenkette, womit die Wasserstoffabstraktion erst im späteren Reaktionsverlauf eine wichtige Rolle spielt, wenn bereits eine gewisse Anzahl an Radikalen oder reaktiver Sauerstoffverbindungen gebildet wurde.

### 5.2.3.2 Singulett-Sauerstoff

Der auf Singulett-Sauerstoff basierende Photo-Oxidationsmechanismus wurde erstmals 1993 für Poly(3-alkylthiophen) vorgeschlagen.<sup>151</sup> Die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff beträgt 64,6 Minuten, da ein Übergang durch die beiden Auswahlregeln des elektrischen Dipols und aufgrund der unterschiedlichen Multiplizität des Endzustands verboten sind. Die Energiedifferenz zu dem Grundzustands Triplett-Sauerstoff liegt bei 0,977 eV.<sup>395</sup> Singulett-Sauerstoff ist stabil gegen Kollision mit atmosphärischen Gasen, zeigt aber Instabilität bei Anwesenheit von Ozon.<sup>396</sup> Über Wasserstoffperoxid und Hypochlorite kann Singulett-Sauerstoff chemisch erzeugt werden. Abdou und Holdcroft bewiesen eine leichte Reaktivität von chemisch generiertem Singulett-Sauerstoff mit Poly(3-alkylthiophen) und konnten Sulfine und Ketone im IR-Spektrum identifizieren.<sup>151</sup> Der vorgeschlagene Mechanismus läuft über eine 1,4 Diels-Alder-Addition an das Thienyl-Monomer.<sup>151,377</sup> Die gebildeten Endoperoxide sind ein thermisch instabiles Zwischenprodukt, das Folgereaktionen initiiert.<sup>151,377</sup>

Experimente von Hintz et al. weisen für P3HT nach, dass Stabilisatoren, die entstehendes Singulett-Sauerstoff löschen würden, unabhängig von der eingestrahnten Wellenlänge, keinen Einfluss auf die Reaktion haben.<sup>152,234</sup> Manceau et al. konnte nachweisen, dass Singulett-Sauerstoff nicht die Hauptursache der Photo-Oxidation von P3HT ausmacht, da das Polymer nur schwach reaktiv mit Singulett-Sauerstoff ist.<sup>122,152</sup> Die Aussagen von Manceau wurden von Chen et al. bestätigt und ein auf Hyperoxid basierender Mechanismus wird vorgeschlagen.<sup>397</sup>

Die Fluoreszenz nimmt in Phase 1 der Reaktion von PDTSTzTz stark ab und bleibt dann annähernd konstant niedrig bis zum Ende der Reaktion. Dieser Befund könnte einen Hinweis auf eine anfängliche Reaktionsbeteiligung eines langlebigen angeregten Zustandes liefern. Ergebnisse von dieser Arbeit zeigen eine Beschleunigung im Anfangsbereich, die von dem Polymer, welches als Photosensibilisator fungiert, stammen könnte. Ob hierbei Singulett-Sauerstoff, das Hyperoxid-Ion oder ein anderes angeregtes Molekül der Reaktionsauslöser ist, kann aus den vorliegenden Daten nicht aufgeklärt werden. Ein kausaler Zusammenhang zwischen Fluoreszenzabnahme und Reaktionsrate liegt ebenfalls nicht vor.

### 5.2.3.3 Hyperoxid-Ion

Die Anwesenheit von Dioxid-Anionen (Hyperoxid, Superoxid) wurde in der Literatur als theoretischer Ausgangspunkt für eine Vielzahl möglicher Folgereaktionen aufgeführt.<sup>375,378</sup> Der reversible Fluoreszenzverlust wird auf das Vorhandensein einer Sauerstoff-Dotierung zurückgeführt, die bei erhöhter Temperatur für Oligothiophen reversibel verläuft.<sup>379</sup> Desweiteren vermutet die Literatur hinter der Sauerstoff-Dotierung einen „charge-transfer“-Komplex, der aus dem angeregten Zustand des Polymers entsteht.<sup>62</sup> In der Literatur wird das Dioxid-Anion als eine schwache Base mit einer Säurekonstante mit  $pK_S$ -Wert von  $4,8 \pm 0,2$  geführt.<sup>398,399</sup> Die Acidität kann energetisch durch die Differenz von Dissoziationsenergie und Elektronenaffinität ermittelt werden, die für das protonierte Hyperoxid jeweils  $E_{Diss} = 197 \text{ KJ Mol}^{-1}$  und  $E_{Affin} = 48 \text{ KJ Mol}^{-1}$  betragen.<sup>400</sup> Die energetische Differenz ergibt sich zu  $149 \text{ KJ Mol}^{-1}$  und liegt über der Essigsäure, die in Gasphase eine Differenz von  $133 \text{ KJ Mol}^{-1}$  und einen  $pK_S$  von 4,7 besitzt.<sup>400</sup> Das Hyperoxid-Ion kann eine Gleichgewichtsreaktion mit Wasser aus der Luftfeuchtigkeit der Atmosphäre einstellen. Dieses Gleichgewicht liegt jedoch stark auf Seite des Dioxid-Anions, weshalb bei ausreichender Wasserkonzentration in Lösung lediglich 0,3 % in der protonierten Form vorliegen würden.

Typische gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen besitzen  $pK_S$ -Werte von  $50 \pm 1$  und auch ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen wie Propen und Ethen zeigen  $pK_S$ -Werte von je 43 und 44. Cyclopentadien ist mit einem  $pK_S$ -Wert von 16 wegen aromatischer Stabilisierung wesentlich acider als ein (neutral geladenes) Thiophen mit 33. Eine direkte Säure-Base Reaktion des Dioxid-Anions mit dem neutralen Polymer kann sowohl an den Seitenketten als auch am Thiophen-Ring der Verbindungen ausgeschlossen werden. Aufgrund des Radikalcharakters wären Reaktionen mit den ungesättigten Bindungen am Polymerrückgrat möglich.<sup>401</sup> Da die Säurestärke eines Thiophen-Kation nicht in der Literatur existiert, wird die Acidität über die Differenz von Dissoziationsenergie und Anregungsenergie argumentiert. Die Dissoziationsenergie der CH-Bindung liegt für Methylen-Gruppen an der  $\alpha$ -Position bei etwa  $400 \text{ KJ Mol}^{-1}$  und die Anregungswellenlänge bei 700 nm liefert  $170 \text{ KJ Mol}^{-1}$  zur Reaktion. Auch mit der Elektronenaffinität des Dioxid-Anion reicht die Energie bei der Wellenlänge 700 nm nicht für eine Wasserstoffabstraktion. Steigt die Dioxid-Anion Konzentration an, bildet sich in wässriger Lösung Wasserstoff Peroxid und Hydroxid-Anionen.<sup>275,402</sup> Das Dioxid-Anion gilt gemeinhin als mildes Oxidationsmittel.<sup>403,404</sup> Die zelltoxische Wirkung des Dioxid-Anions wurde auf die reduzierende Wirkung von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  zurückgeführt und lediglich das entstehende Hydroxid-Radikal wird für aggressive Reaktionen mit ungesättigten Fettsäuren verantwortlich gemacht.<sup>405</sup>

Das Hyperoxid-Anion könnte eine Ursache für die Bildung von Radikalen in den halbleitenden Polymeren ausmachen. Die Entstehung von Hyperoxid benötigt entweder im Film gelösten Sauerstoff oder langlebige Zustände, damit das Polymer als Photosensibilisator agieren kann und hat somit ähnliche Entstehungskriterien wie Singulett-Sauerstoff. Sollte das Hyperoxid-Ion in der Photo-Oxidation von den untersuchten Polymeren eine Rolle spielen, so vermutlich in der Entstehung von Radikalen am Anfang der Reaktion. Thermodynamische Betrachtungen deuten jedoch daraufhin, dass bei langweiliger Strahlung nicht genügend Energie für einen radikalischen Angriff am Polymer zur Verfügung steht.

### 5.2.3.4 [2+2] Photocycloaddition

Die Reaktionsmechanismen, die auf einer Photosensibilisierung von Sauerstoff (Singulett-Sauerstoff, Hyperoxid-Ion) beruhen, können in Vakuum oder inerte Atmosphäre nicht vorkommen. Eine Bildung von Radikalen ist erst bei Bestrahlung im UV-Bereich möglich. Die Frage, welche Mechanismen für eine Degradation von organischen Halbleitern in Abwesenheit von Sauerstoff bei niederenergetischer Strahlung verantwortlich ist, wird von der Literatur bisher wenig erforscht. In dieser Arbeit wird eine mögliche Beteiligung der, in Kapitel 2.9.2.3 beschriebenen, [2+2] Photocycloaddition diskutiert.

Theoretisch sind im Fall von Polymer-Filmen mit Doppelbindungen intermolekulare Reaktionen bereits bei langwelliger Strahlung möglich.<sup>232</sup> Wie in Abbildung 63 erkennbar ist, zeigen PDTSTzTz-Filme, die bei 180 °C getempert wurden, eine deutliche Lamellenstruktur. Dies deutet auf eine nanokristalline Ordnung hin und daher kann davon ausgegangen werden, dass die aromatischen Ringe durch „ $\pi$ - $\pi$ -stacking“ attraktive Wechselwirkungen aufweisen. Das aromatische Polymerrückgrat hat, je nach Kristallinitätsgrad, vorwiegend aromatische Ringe als wahrscheinlichste nächste Nachbarn. Untereinander sind die aliphatischen Seitenketten mit Van-der-Waals-Wechselwirkungen verbunden. Eine Diffusion der Polymere bei Raumtemperatur durch rein thermische Bewegung kann energetisch ausgeschlossen werden, allerdings kann durch Absorption und anschließende innere Umwandlung lokal eine große Bewegungsenergie zur Verfügung stehen. Daher wären Reorientierung und Bewegungen in der kondensierten Phase, in einem gewissen Rahmen, aufgrund von der Bestrahlungsenergie möglich.

Nachdem ein gewisser Anteil des Polymers reagiert hat, würde sich die Rate reduzieren, weil das Polymer durch vernetzte chemische Bindungen zu unbeweglich geworden wäre. Jede Reaktion könnte zusätzlich die Geometrie verändern, wodurch theoretisch die intermolekularen Wechselwirkungen gestört werden. Die daraus folgende Kinetik hätte einen schnellen Anfangsbereich, der mit zunehmender Reaktionslaufzahl in der Rate abnimmt. Diese theoretische Betrachtung würde zur Phase 1 passen, die bei der Photo-Degradation von PCPDTBT und PDTSTzTz vorkommt. Die Phase 2 verhält sich annähernd linear zur eingestrahlenen Photonendosis. Eine diskutabile Erklärung für lineares Verhalten ist eine konstante Konzentration einer Übergangsspezies. Die Rate der Ringschlüsse wäre selbst limitierend, weil sich mit jedem Ringschluss die Beweglichkeit des Polymers zusätzlich verringert. Dies könnte theoretisch durch Phase 1 in der Reaktion der Polymere widergespiegelt werden.

Bei bestimmten Wellenlängen könnte sich ein Gleichgewicht ausbilden, da die Ringschlussreaktion photochemisch reversibel ist.<sup>169,174,175</sup> Der Ringschluss des substituierten Cyclobutanrings kann thermisch wieder geöffnet werden, wodurch die Vernetzung rückgängig gemacht wird und ebenfalls keine Reaktion zustande kommt.<sup>176</sup> Ein permanenter Verlust der Extinktion wird erst durch eine Folgereaktion hervorgerufen. In Abwesenheit von Sauerstoff bestimmt die intrinsische Stabilität des Polymers die Rate der Photolyse. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre steht thermodynamisch die Photo-Oxidation im Vordergrund. Die von einem gebildeten Cyclobutanring ausgehende Folgereaktion könnte möglicherweise der limitierende Faktor von Phase 2 sein. Die Dissoziationsenergie der C-C-Bindung ist für Cyclobutan mit 264 KJ Mol<sup>-1</sup> (2,74 eV, 453 nm) im Vergleich zu gewöhnlichen C-C Bindung mit 345 KJ Mol<sup>-1</sup> (3,58 eV, 347 nm) gering.<sup>382</sup> Ursache ist die große Ringspannung (Pitzer-Spannung), die bei einem C-C-C-Winkel von 88,5° weit von dem Tetraederwinkel entfernt ist. Der Ring ist in Cyclobutan nicht planar, sondern um 26° aus der Ebene gewinkelt. Die Spannung liegt pro Methylengruppe bei 27,5 KJ Mol<sup>-1</sup> und erhöht sich bei sterisch großen Substituenten. Konträr zu den geschwächten C-C-Bindungen werden die intrinsischen C-H-Bindungen, nach neuen Erkenntnissen im Cyclobutan, um 15,5 KJ Mol<sup>-1</sup> gegenüber der spannungsfreien Referenz Cyclohexan stabilisiert,<sup>406</sup> wodurch ein oxidativer Angriff am labilen Kohlenstoff wahrscheinlicher wird. Eine starre Zwischenkettenvernetzung ist theoretisch anfällig gegenüber hohen Temperaturen. Neben der thermischen Anregung ist auch eine Energiezufuhr durch Strahlungsabsorption für einen C-C-Bindungsbruch möglich. Hierbei liefert die innere Umwandlung die benötigte Schwingungsenergie für den Bindungsbruch.

Der Bindungsbruch (homolytische Spaltung) der geschwächten C-C-Bindungen des vernetzten Vierrings erzeugt Radikale. Aufgrund der veränderten Symmetrie muss sich die Geometrie ändern, damit die Doppelbindung entstehen und die Radikale kombinieren können oder es kommt vorher zu einer Autooxidation mit Triplett-Sauerstoff. Durch den Bindungsbruch der vernetzten Polymerketten könnte mit relativ niederenergetischen Wellenlängen Radikale im Polymer erzeugt werden und eine anschließende Oxidation reduziert die UV/VIS-Absorption permanent. Weiterhin wäre die Kette nun wieder beweglicher, wodurch die erhöhte Beweglichkeit zu einem erneuten Ringschluss führen könnte.

Die Reaktion besitzt deshalb vermutlich einen Gleichgewichtszustand an Ringschlüssen und wird hauptsächlich limitiert durch die eingeschränkte Beweglichkeit des Polymerrückgrats, sowie der nachfolgenden Oxidation der entstandenen viergliedrigen Verknüpfung. Infolge der Verknüpfung sollte der Film theoretisch unlöslich werden. Ein Verlust der Löslichkeit ist bei den meisten untersuchten Polymerfilmen zu beobachten. Da eine Vernetzung bei P3HT jedoch auch thermisch erzeugt werden kann, ist dieser Nachweis in sauerstoffenthaltender Atmosphäre noch kein Beweis für eine Photocycloaddition.<sup>387</sup> P3HT behält die gute Löslichkeit bis zu einer Temperatur von 350 °C in inerter Atmosphäre, verliert diese jedoch an die Umgebungsluft ab einer Temperatur von 250 °C.<sup>387</sup> Infolgedessen kann der Einfluss der [2+2]-Photocycloaddition in synthetischer Luft anhand der vorliegenden Daten nur schwer abgeschätzt werden. P3HT-Filme, die einer Photo-Oxidation ausgesetzt wurden, verlieren ihre Löslichkeit.

Aktuelle Erkenntnisse von Yamilova et al. in der Photodegradation von halbleitenden organischen Materialien in inerter Atmosphäre beschreiben eine Vernetzungsreaktion.<sup>407</sup> Die Autoren identifizieren eine lichtinduzierte [2+2]-Photocycloaddition und radikalische Vernetzung als Reaktionsursache der Vernetzung.<sup>407</sup> Die [2+2]-Photocycloaddition kann damit als eine mögliche Quelle zur Radikalbildung angesehen werden, wodurch eine Autooxidation eingeleitet wird.

#### 5.2.3.5 Folgereaktionen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre

Haben sich erst einmal Sauerstoffverbindungen gebildet, eröffnet sich eine Vielzahl an möglichen Reaktionspfaden. Die gebildeten Sauerstoffgruppen senken in vielen Fällen die Aktivierungsenergie für Folgereaktionen an benachbarten funktionellen Gruppen. Wichtige Beispiele photochemischer Reaktionen sind die Paternò-Büchi- und die Norrish-Reaktionen, deren Reaktionsprodukte wiederum weitere Folgereaktionen vollziehen können.

Der Verlust der Fluoreszenz bei der Photo-Oxidation von PDTSTzTz kann auf die Entstehung von Reaktionszentren, beispielsweise gebildeter Carbonyle (Kapitel 5.2.1.5), zurückgeführt werden. Die Carbonyle zeigen durch ihre große Elektronenaffinität fluoreszenzlöschendes Verhalten.<sup>374,408</sup> Ketone, die nicht konjugiert sind, können im UV-Bereich durch  $n-\pi^*$ -Übergänge absorbieren und bei Bestrahlung AM1.5G eine Reaktion der Seitenketten verursachen.

### 5.3 Einflüsse von PDTSTzTz-PCBM-Mischungen

Die in Abbildung 63 dargestellte Lamellenstruktur von reinen PDTSTzTz-Filmen ist in PDTSTzTz:PCMB-Filmen (Abbildung 64) nicht erkennbar. Abbildung 66 a) zeigt die durch eine Temperaturbehandlung bei 140 °C verursachte Ausbildung eines Perkolationspfads mit einem Durchmesser von 130 nm. Ideale Durchmesser sind abhängig von der Exzitonendiffusionslänge des Polymers, jedoch üblicherweise zwischen 10 und 20 nm. Unter diesem Gesichtspunkt wäre eine Temperaturbehandlung von 5 Minuten bei 140 °C teilweise schon zu stark entmischt, wobei diese Inselbildung nicht repräsentativ ist, da nur wenige Stellen diesen Durchmesser haben. Vielmehr gibt es eine breite Verteilung der lokalen Entmischungszustände, die einen maximalen Durchmesser von 130 nm aufweisen. Die in Abbildung 67 dargestellten orts aufgelösten EDX-Messungen lassen einen hohen Kohlenstoffanteil in den Inseln erkennen. Aufgrund des Glasuntergrunds kann Silizium und Sauerstoff auch von dem Substrat stammen. Ein Linienscan, der in A. 29 abgebildet ist, zeigt eine konstante Schwefelkonzentration. Der Grund für das konstante Schwefelsignal ist vermutlich eine zu kleine Schwefel-Konzentration im Polymer, weshalb nur ein Grundrauschen des Detektors aufgenommen wird und keine Differenzierung erlaubt. Eine Zuordnung der für PCBM typischen Inseln erfolgt daher aus der Literatur.<sup>409,410</sup> Die REM-Aufnahmen suggerieren, dass die PCBM-Inseln oberhalb des PDTSTzTz-Films auskristallisieren.

### 5.3.1 Diskussion der PCBM-Einflüsse auf die Photo-Oxidation

#### 5.3.1.1 Bestrahlung von PDTSTzTz:PCBM-Filmen durch AM1.5

Die Reaktionsrate, die von der Kinetik in Abbildung 68 d) entnommen wurde, zeigt bis  $500 \text{ Mol m}^{-2}$  für alle Mischverhältnisse eine ähnliche Rate. Höhere Photonendosen weisen abhängig vom Mischverhältnis unterschiedliche Verläufe auf. Die Extraktion der Reaktionskinetik von den IR-Spektren erfolgt nach dem gleichen Prinzip, wie bereits in Kapitel 5.2.1.3 diskutiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 130 für die Mischungen a) 1 zu 1, b) 1 zu 1,5 und c) 1 zu 2 zu sehen. Zur besseren Vergleichbarkeit wird zusätzlich d) die Kinetik der Photo-Oxidation eines reinen PDTSTzTz-Films aus Abbildung 116 a) dargestellt. Die Signale der Methylen-Seitenketten steigen im einstelligen Prozentbereich an und zeigen erst ab  $1000 \text{ Mol m}^{-2}$  einen erkennbaren Verlust. Ein anfänglicher Anstieg der Methylengruppe kann durch eine Reorganisation der Seitenketten durch Photo-Tempem (photo-annealing) hervorgerufen werden. Eine ähnliche Interpretation findet sich auch in der Literatur für PCPDTBT.<sup>154</sup>

Die Reaktionsrate der Thiophen-Einheit ist langsamer als das Dithienosilo- und das Thiazolothiazol-Segment. Die anfängliche Degradation der Thiazolothiazol-Gruppe besitzt bei allen Experimenten die höchste Rate. Das Stabilitätsverhalten ist bei der PCBM-Mischung von der Reihenfolge der Raten gleich wie beim reinen Polymerfilm. Allerdings ist die Resistenz aller funktionellen Gruppen gegenüber einer Photo-Oxidation deutlich erhöht.

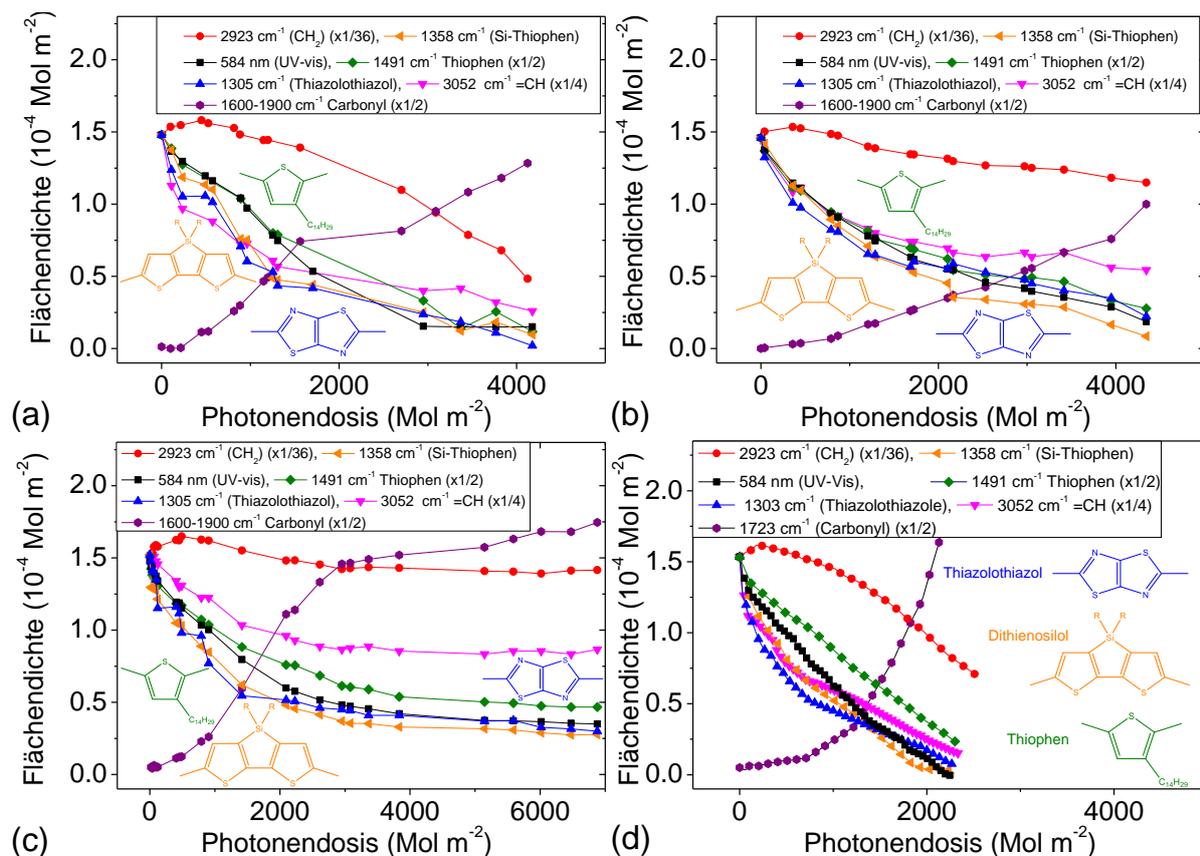


Abbildung 130: Degradationkinetiken von PDTSTzTz:PCBM Mischungen im Verhältnis a) 1 zu 1, b) 1 zu 1,5 und c) 1 zu 2. Zum Vergleich d) ein reiner PDTSTzTz-Film bei gleichen Bedingungen. Die Versuche wurden in trockener synthetischer Luft bei AM1.5 durchgeführt.

### 5.3.1.2 Monochromatische Bestrahlung der PDTSTzTz:PCBM-Filme

Die Gewichtsverhältnisse 1:1, 1:1,5 und 1:2 haben bei 335 nm die jeweiligen Extinktionswerte 0,85, 1,2 und 1,58. Diese Extinktionswerte stehen zur Mischung mit dem Gewichtsverhältnis 1:1 in einem relativen Anteil von 1:1,41 für die 1 zu 1,5 Mischung und 1:1,86 für die 1 zu 2 Mischung. Da das Polymer jedoch ebenfalls einen Beitrag zur Extinktion bei 335 nm liefert, können diese Werte nur näherungsweise herangezogen werden. Mit zunehmender PCBM-Konzentration im Film wird die Extinktion bei 584 nm und 633 nm von der auslaufenden PCBM-Bande überlagert. Der Extinktionsverlust bei 335 nm ist von PCBM geringer als die Abnahme der Absorptivität des Polymers bei 584 nm. Mit voranschreitender Degradation des Polymers wird eine Differenzierung zwischen PCBM und Reaktionsprodukten des Polymers schwierig. Wird ein reiner Polymerfilm aus PDTSTzTz unter gleichen Bedingungen degradiert, verschiebt sich das Maximum zu 350 nm. Aufgrund der Überlagerung mit elektrischen Übergängen von PCBM kann die Blauverschiebung nicht zuverlässig festgestellt werden. Eine Unterscheidung zwischen Beiträgen des Polymers und des PCBMs gestaltet sich oberhalb einer Bestrahlungswellenlänge von 400 nm als schwierig. Auf eine Auswertung der Verschiebung des Extinktionsmaximums wurde daher für PDTSTzTz:PCBM-Mischsysteme verzichtet.

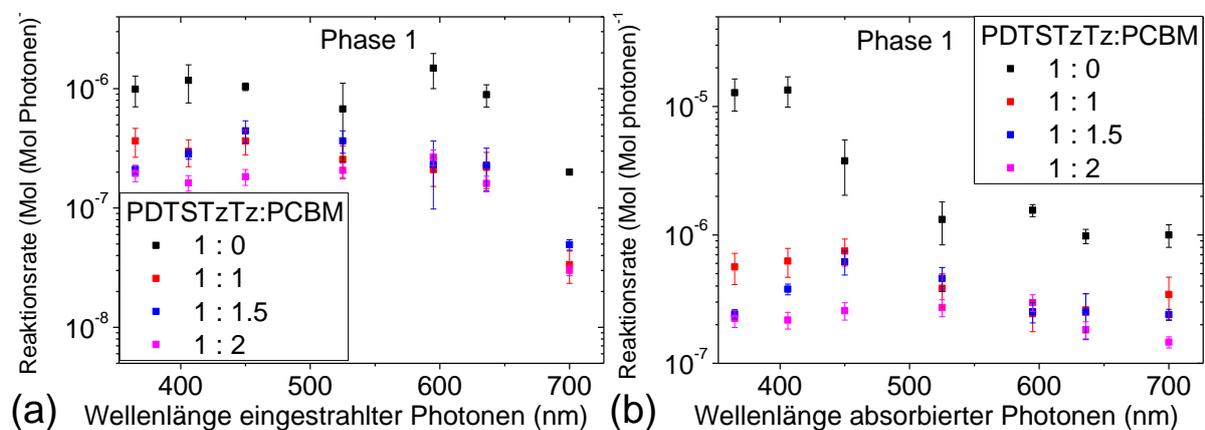


Abbildung 131: Zusammenstellung des wellenlängenabhängigen Degradationsverhaltens der Phase 1 von PDTSTzTz:PCBM-Filmen, die in trockener synthetischer Luft monochromatisch degradiert wurden. Die Reaktionsrate basiert auf der a) eingestrahelten und b) absorbierten Photonendosis, die gegen die Bestrahlungswellenlänge aufgetragen wurde.

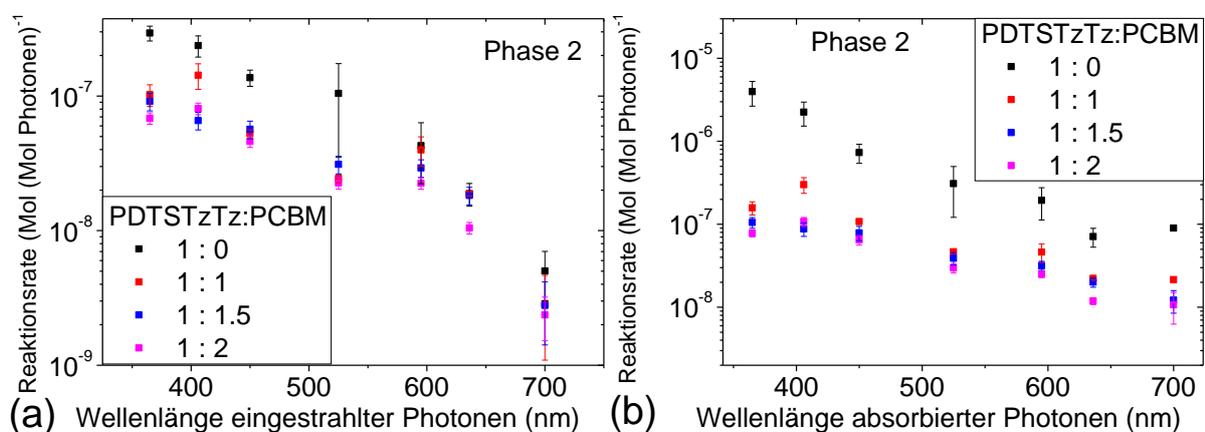


Abbildung 132: Zusammenstellung des wellenlängenabhängigen Degradationsverhaltens der Phase 2 von PDTSTzTz:PCBM-Filmen, die in trockener synthetischer Luft monochromatisch degradiert wurden. Die Reaktionsrate basiert auf der a) eingestrahelten und b) absorbierten Photonendosis, die gegen die Bestrahlungswellenlänge aufgetragen wurde.

## 5.4 Diskussion der Orientierungsanalytik

### 5.4.1 Orientierungsbestimmung mittels PM-IRRAS

Unter der Annahme, dass die Polymere im Pressling einer zufälligen Verteilung folgen, kann mit diesem Vergleich eine Orientierungsanalyse über die relativen Signalintensitäten durchgeführt werden. Im PM-IRRAS auf Metallsubstraten ist nur die Resultierende des ÜDMs zur Oberflächennormale im Spektrum erkennbar, weshalb die beiden Gleichungen (52) und (53) mit drei unbekanntem Variablen unterbestimmt sind und mindestens ein Parameter  $f$ ,  $\Theta$  oder  $\Psi$  unbestimmbar bleibt. Trotzdem kann der Ordnungsfaktor  $f$  nach einer Bestimmung von  $\Theta$  und  $\Psi$  in einem gewissen Rahmen abgeschätzt werden.<sup>88</sup> Hahn et al. führten neben den Ordnungsfaktor eine Verteilungsfunktion ein, die jedoch auch nur innerhalb eines weiten Rahmenbereichs abgeschätzt werden kann.<sup>94</sup> Neben der relativen Methode von Debe gibt es die absolute Methode zur Bestimmung der Orientierung.<sup>411</sup> Vorteil der absoluten Methode ist die Möglichkeit den Ordnungsfaktor  $f$  und die komplexe Permittivität zu bestimmen. Ein Nachteil der absoluten Methode ist die schwierige Bestimmung des exakten Extinktionskoeffizienten im Pressling und des auf dem Substrat anliegenden elektrischen Feldes, das auf der Metalloberfläche resultiert. Das elektrische Feld ist abhängig von dem Einfallswinkel, von dem Substratmaterial und der Oberflächenbeschaffenheit. Ein PM-IRRAS-Spektrometer muss bei der absoluten Methode auf jedes Substratmaterial eingestellt werden, um das lokale elektrische Feld experimentell zu bestimmen. Des Weiteren ist eine iterative Berechnung notwendig, um alle Variablen zu bestimmen, woraus eine gewisse Unsicherheit resultieren könnte. Für diese Anwendungen wird die relative Methode von Debe interessant, da eine quantitative Bestimmung des Extinktionskoeffizienten aus dem Pressling oder die quantitative Bestimmung des elektrischen Feldvektors wegfällt.

Besonders für die industrielle Anwendung könnte die RATIO Methode als effektive und kostengünstige Technik zur Bestimmung einer bevorzugten Ausrichtung bei Polymeren genutzt werden. Hinsichtlich einer anwendungsnahen Technik lohnt es sich, die von Debe für  $D_{2h}$ -Symmetrie gelöste Theorie auf andere Punktgruppen zu übertragen.<sup>88</sup> Arnold et al. veröffentlichte die Methode für Alkanthiole und *p*-Terphenylthiol.<sup>93</sup> Eine vektorielle Analyse von Aminosäuren mit einer  $C_1$ -Symmetrie und quantenmechanisch berechneten ÜDM wurde von Bieri und Bürgi für ATR-IR auf Goldsubstraten publiziert.<sup>412</sup> Die Auswertung kann auf PM-IRRAS übertragen werden.<sup>412</sup> Die drei Veröffentlichungen von Debe, Arnold und Bieri dienen als Referenz, um das in dieser Arbeit angefertigte mit Matlab simulierte Modell zu testen.

Im ersten Schritt werden die Gleichungen von Debe mit den Lösungen dieser Arbeit verglichen.<sup>88</sup> Hierbei ist anzumerken, dass Debe die Y-Achse als Normale der Molekülebene definiert hat. Das von Debe verwendete nichtlineare Gleichungssystem stimmt (unter Vertauschung von y- und z-Achse), aufgrund der Rotation um die gleichen Symmetrieelemente, mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein. Die Gleichungen (60) und (61) ergeben für  $\Theta$  und  $\Psi$  im Winkelbereich  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  numerisch die gleichen Ergebnisse wie Gleichung 12 und 13 aus der Veröffentlichung von Debe (siehe A. 40).<sup>88</sup> Diese mathematischen Lösungen stimmen außerdem mit der numerischen Berechnung aus Gleichung (64) und (65) überein, wenn in Gleichung (62) der Winkel  $\varphi = 0^\circ$  gesetzt wird.

In dieser Arbeit werden unter anderem die Hexyl-Seitenketten von P3HT auf ihre Orientierung analysiert. Die unverzweigten Hexyl-Ketten haben Ähnlichkeit zu dem Octadecanthal-Molekül, das auf Goldoberflächen von Arnold et al. untersucht wurde. Arnold et al. definieren das Koordinatensystem mit der Alkyl-Kette entlang der z-Achse und der Substratoberfläche in der xy-Ebene.<sup>93</sup> Die ÜDM der symmetrischen und asymmetrischen Methylschwingungen liegen zunächst jeweils entlang der x- und y-Achse.<sup>93</sup> Die symmetrische Methylschwingung ist nicht vollständig parallel zur z-Achse, sondern um  $37,65^\circ$  in der xz-Ebene verdreht, so dass der Vektor nach -x zeigt.<sup>93</sup>

Aus Abbildung 8 der Veröffentlichung von Arnold et al. geht hervor, dass intrinsisch zuerst die z-Achse im Uhrzeigersinn um den Winkel Psi, dann die y-Achse gegen den Uhrzeigersinn um den Winkel Theta und schließlich abermals, jedoch diesmal gegen den Uhrzeigersinn, um die z-Achse mit den Winkel Phi gedreht wird.<sup>93</sup> Eine intrinsische Rotation dreht um die Achsen des raumfesten Koordinatensystems. Im ersten Schritt wird das mathematische Modell in Form einer Rotationsmatrix aufgestellt.

Für Rotationen gegen den Uhrzeigersinn wurden die Rotationsmatrizen in Gleichung (40) aufgestellt. Bei Rotationen im Uhrzeigersinn werden Rotationen um die Achsen folgendermaßen behandelt:

$$R_{\alpha}^{T,x} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}, R_{\theta}^{T,y} = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \text{ und} \quad (68)$$

$$R_{\psi}^{T,z} = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die Berechnung der resultierenden Rotationsmatrix einer intrinsischen Rotation erfolgt hierbei durch Multiplikation der einzelnen Achsenrotationsmatrizen in umgekehrter Reihenfolge, wobei die Rotation von Psi um 45° als Konstante in der relativen Konzentration zusammengefasst und ausgelassen wird:

$$R_{\theta,\psi}^{Arnold} = R_{\theta}^y \cdot R_{\psi}^{T,z} = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (69)$$

$$R_{\theta,\psi}^{Arnold} = \begin{pmatrix} \cos \psi \cdot \cos \theta & \cos \theta \cdot \sin \psi & \sin \theta \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ -\cos \psi \cdot \sin \theta & -\sin \theta \cdot \sin \psi & \cos \theta \end{pmatrix}$$

In der Veröffentlichung von Arnold et al. sind die relativen Signale der ÜDM mit Richtung entlang der X- und Y-Achse jeweils die symmetrischen und asymmetrischen Methylenstretschwingungen.<sup>93</sup> Der Vektor für das ÜDM der symmetrischen Methyl-Schwingung ist ähnlich wie Gleichung (66) definiert:

$$\overrightarrow{v_{CH_3^{sym}}} = \begin{pmatrix} \sin(-37,65^\circ) \\ 0 \\ \cos(-37,65^\circ) \end{pmatrix} \quad (70)$$

Mit der Rotationsmatrix (69), die der Definition des Systems der Eulerwinkel von Arnold et al. entspricht,<sup>93</sup> wird aus dem x- und y-Einheitsvektor und dem Vektor der Gleichung (70) mit z-Komponente, ein nichtlineares Gleichungssystem für die relativen Intensitäten, von jeweils den symmetrischen und asymmetrischen Methylen und symmetrischen Methyl Signalen, aufgestellt:

$$\begin{aligned} \left( \overrightarrow{\sigma_{CH_2^{sym}}} \cdot \overrightarrow{V_N} \right)^2 &= (\sin \theta)^2 \cdot (\cos \psi)^2 \\ \left( \overrightarrow{\sigma_{CH_2^{asym}}} \cdot \overrightarrow{V_N} \right)^2 &= (\sin \theta)^2 \cdot (\sin \psi)^2 \\ \left( \overrightarrow{\sigma_{CH_3^{sym}}} \cdot \overrightarrow{V_N} \right)^2 &= [\cos(-37,65^\circ) \cdot \cos \theta + \sin(-37,65^\circ) \cdot \cos \psi \cdot \sin \theta]^2 \end{aligned} \quad (71)$$

Das aus der Rotationsmatrix (69) erhaltene Gleichungssystem (71) stimmt, bis auf die relativen Signale der symmetrischen Methyl-Schwingung, mit dem Gleichungssystem von Arnold et al. überein. Die relativen Signale der symmetrischen Methyl-Schwingung wurden von Arnold et al. mit folgender Formel ausgedrückt:<sup>93</sup>

$$I_{CH_3^{sym}}^{Arnold} = [\cos(\theta - 37,65^\circ \cdot \cos \psi)]^2 \quad (72)$$

Eine Untersuchung der Gleichung von Arnold et al. ergibt für große  $\Psi$ -Werte Abweichung von zu erwarteten Werten.<sup>93</sup> Für  $\Theta = 0^\circ$  und  $\Psi = 90^\circ$  sagt die Gleichung (72) von Arnold et al. eine relative Intensität von 100 % voraus.<sup>93</sup> Dieser Wert wäre für diese Winkeleinstellung allerdings nicht zu erwarten, sondern eine Intensität von 79 %, wie aus Gleichung (71) ersichtlich ist. Eine Übereinstimmung mit der Literatur, die  $\Theta$  und  $\Psi$  von Alkan-Ketten mittels IR-Spektroskopie auf Metallsubstraten bestimmt, konnte leider nicht gefunden werden. In Kapitel 4.4.2.1 wird in Abbildung 80 für die Hexyl-Seitenketten von P3HT ein Koordinatensystem definiert, welches die symmetrische und asymmetrische Methylenstrettschwingung, jeweils entlang der x- und z-Achse definiert. Das ÜDM der symmetrischen Methylschwingung stellt den dritten linear unabhängigen Vektor und liegt in der XY-Ebene. Diese Definition der Geometrie folgt der Definition des Systems für die Polymere P3HT und PDTSTzTz, die ebenfalls keine drei orthogonalen ÜDM besitzen und den Vektor mit der linear unabhängigen Y-Komponente nach Gleichung (62) haben. Die relative Intensität der Bande mit schrägen ÜDM ist in Gleichung (63) gegeben und kann auf alle Winkel genutzt werden, solange der Vektor eine Y-Komponente ungleich 0 aufweist. Das über Gleichung (64) und (65) gegebene Gleichungssystem wird in dieser Arbeit numerisch gelöst, woraus die Winkel  $\Theta$  und  $\Psi$  erhalten werden. Diese Vorgehensweise kann für beliebige Molekülsymmetrien angewendet werden und wird hiermit auch für die Analyse der bevorzugten Orientierung der Seitenketten vorgeschlagen.

Der in dieser Arbeit verwendete Formalismus ähnelt dem Ansatz der vektoriellen Simulation von Bieri und Bürgi, wodurch Moleküle jeder Symmetrie berechenbar werden.<sup>412</sup> Bieri und Bürgi formulieren eine Rotationsmatrix, die intrinsischen zuerst um die x-Achse mit dem Winkel  $\alpha$  und dann um die y-Achse mit dem Winkel  $\beta$  rotiert.<sup>412</sup> Aus der Abbildung 1 von der Veröffentlichung könnte fälschlicherweise entnommen werden, dass die Rotation um die x-Achse mit dem Winkel  $\alpha$  im Uhrzeigersinn durchgeführt wird.<sup>412</sup> Die in Gleichung (2) veröffentlichte Rotationsmatrix definiert jedoch beide intrinsischen Rotationen eindeutig gegen den Uhrzeigersinn.<sup>412</sup> Bieri und Bürgi verwenden DFT-Kalkulationen, um die Vektoren der ÜDM zu berechnen. Das Signalverhältnis zweier Banden folgt den Winkelabhängigkeiten  $\alpha$  und  $\beta$ , woraus auf die Orientierung geschlossen werden kann. Das numerische Vorgehen in Kapitel 4.4.2 ist demnach gut vergleichbar zur IR-ATR-Technik von Bieri und Bürgi,<sup>412</sup> obwohl unterschiedliche Rotationsmatrizen und Koordinatensysteme benutzt werden.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell besitzt die Annahme, dass die Polymere auf dem Goldsubstrat azimuthal gleichverteilt vorliegen. Die in Kapitel 4.4.3 vorgestellten Ergebnisse beweisen, dass alle untersuchten Polymere auf KBr-Substrat azimuthal gemittelt orientiert sind. Da mikroskopische Untersuchungen der Polymerfilme keinen Hinweis auf Unterschiede in der azimuthalen Orientierung zwischen KBr und Goldsubstraten ergeben, kann auch auf Goldsubstraten von einer azimuthalen Mittelung um die z-Achse ausgegangen werden. Insofern wird die erste Drehung um die z-Achse über den Winkel  $360^\circ$  oder  $2\pi$  gemittelt. Diese erste Rotation wirkt sich nicht auf die Verhältnisse  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$  aus, wie ein Vergleich einer mathematischen Herleitung mit der verwendeten Rotationsmatrix aus Gleichung (42) zeigt:

$$R_{\left(\int_0^{2\pi} z d\Phi\right),x',z}^{Euler} = \left(\int_0^{2\pi} R_z d\Phi\right) \cdot R_{x'}(\Theta) \cdot R_z(\Psi)$$

$$= \begin{pmatrix} \int_0^{2\pi} \cos\Phi d\Phi & \int_0^{2\pi} -\sin\Phi d\Phi & 0 \\ \int_0^{2\pi} \sin\Phi d\Phi & \int_0^{2\pi} \cos\Phi d\Phi & 0 \\ 0 & 0 & \int_0^{2\pi} 1 d\Phi \end{pmatrix} \cdot R_{x'}(\Theta) \cdot R_z(\Psi) \quad (73)$$

Für das Skalarprodukt mit der Oberflächennormale sind die Matrixelemente  $a_{zx}$ ,  $a_{zy}$  und  $a_{zz}$  entscheidend, wodurch lediglich das Integral vom Matrixelement  $a_{zz} = \int_0^{2\pi} 1 d\Phi$  aus Gleichung (73) gelöst werden muss, weil die Matrixelemente  $a_{zx}$  und  $a_{zy}$  von  $\int_0^{2\pi} R_Z d\Phi$  gleich 0 sind. Eine mathematische Lösung des Integrals ist die Konstante  $2\pi$ , woraus sich für die entscheidenden Elemente der Rotationsmatrix ergibt:

$$R_{z,x,z}^{Euler} = \begin{pmatrix} - & - & - \\ - & - & - \\ 2\pi(\sin \Theta \cdot \sin \Psi) & 2\pi(\sin \Theta \cdot \cos \Psi) & 2\pi(\cos \Theta) \end{pmatrix} \quad (74)$$

Gleichung (74) beweist mathematisch, dass die Verhältnisse  $r_{YX}$  und  $r_{ZX}$  im IRRAS nicht durch eine anfängliche azimutale Mittelung beeinflusst werden, da sich der konstante Faktor in den Verhältnissen heraus kürzt. Proben mit azimutaler Vorzugsrichtung sollten nicht mit der IRRAS-Methode untersucht werden. Die Orientierung von azimutal gleichverteilten Proben kann im PM-IRRAS demnach durch zwei Eulerwinkel beschrieben werden. Nach der azimutalen Mittelung folgt eine Rotation um die  $x$ -Achse mit dem Kippwinkel  $\Theta$  schließlich die Rotation um die Z-Achse ( $z$ ) mit dem Winkel  $\Psi$ . Für den Fall, dass keine drei linear unabhängigen ÜDM zur Verfügung stehen oder wenn die Symmetrie des Moleküls hoch ist, muss bzw. kann über den Winkel  $\Psi$  integriert werden. Das lineare Gleichungssystem der X-, Y-, Z-Signale wird bei drei orthogonalen ÜDM:

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma}_X \cdot \vec{V}_N)^2 &= (\sin \Theta)^2 \cdot \int_0^{2\pi} (\sin \Psi)^2 d\Psi = \pi \\ (\vec{\sigma}_Y \cdot \vec{V}_N)^2 &= (\sin \Theta)^2 \cdot \int_0^{2\pi} (\cos \Psi)^2 d\Psi = \pi \\ (\vec{\sigma}_Z \cdot \vec{V}_N)^2 &= (\cos \Theta)^2 \cdot \int_0^{2\pi} 1 d\Psi = 2\pi \end{aligned} \quad (75)$$

Die Integration über die Signale aller Winkel von  $\Psi$  gibt für die Verhältnisse  $r_{XZ}$  und  $r_{YZ}$  die gleiche Formel, weil das Integral von  $\sin^2$  und  $\cos^2$  gleiche Werte ergibt:

$$r_{XZ} = r_{YZ} = \frac{E_{X,Y}^{IRRAS}/E_Z^{IRRAS}}{E_{X,Y}^{iso}/E_Z^{iso}} = \frac{(\vec{\sigma}_{X,Y} \cdot \vec{V}_N)^2}{(\vec{\sigma}_Z \cdot \vec{V}_N)^2} = \frac{\pi(\sin \Theta)^2}{2\pi(\cos \Theta)^2} = 0,5 \cdot (\tan \Theta)^2 \quad (76)$$

Aus Gleichung (76) lässt sich der Kippwinkel des Moleküls zum Substrat berechnen:

$$\Theta = \arctan(\sqrt{2r_{XZ}}) = \arctan(\sqrt{2r_{YZ}}) = \arctan\left(\sqrt{\frac{2 E_{X,Y}^{IRRAS}/E_Z^{IRRAS}}{E_{X,Y}^{iso}/E_Z^{iso}}}\right) \quad (77)$$

Gleichung (77) enthält die Lösung für eine zweifache Integration um die Z-Achse bei einer  $z$ - $x$ - $z$ -Drehreihenfolge und entspricht dem einfachen Fall von drei orthogonalen ÜDM. Die Vorgehensweise über Rotationsmatrizen, wie in Gleichung (73) bis (77) beschrieben, lässt sich auf drei beliebige linear unabhängige ÜDM übertragen und lösen.

Alle in Tabelle 7 berechneten Winkel beziehen sich auf einen angenommenen Ordnungsfaktor  $f$  von 1. Aufgrund der Metalloberflächenauswahlregel kann der Ordnungsfaktor  $f$  nicht exakt ermittelt werden, sondern lediglich in einen gewissen Rahmen abgeschätzt werden.

Der Ordnungsfaktor  $f$  gibt den Anteil zufälliger Verteilung der Moleküle an, während der Rest der Moleküle eine bestimmte bevorzugte Orientierung annimmt. Ist beispielsweise der Ordnungsfaktor  $f = 0$ , liegen alle Moleküle wie im Pressling ungeordnet vor und es gibt keine Winkelabhängigkeit. Das Skalarprodukt wird um einen Term mit dem Ordnungsfaktor  $f$  erweitert:<sup>88</sup>

$$R = \frac{f (\overline{\sigma_{y,z}} \cdot \overline{V_N})^2 + (1 - f) \div 3}{f (\overline{\sigma_x} \cdot \overline{V_N})^2 + (1 - f) \div 3} \quad (78)$$

Aus den mathematischen Limitierungen von  $f$ ,  $\Theta$  und  $\Psi$  kann der Bereich von  $f$  aus der Gleichung (78) abgeschätzt werden. Mögliche Minimalwerte für den Ordnungsfaktor  $f$  sind in Tabelle 7 aufgelistet. Beispielsweise hat ein 150 nm dicker PCPDTBT-Film einen theoretisch möglichen Ordnungsfaktor zwischen 0,5 und 1. Daraus ergibt sich die theoretische Möglichkeit, dass in dem PCPDTBT-Film etwa 50 % der Moleküleinheiten im Polymer in bevorzugter liegender-Orientierung und der Rest ungeordnet vorliegen. Die mathematischen Lösungen des minimalen theoretischen Ordnungsfaktors  $f$  beziehen sich in den meisten Fällen auf das ÜDM entlang der X-Achse, da diese Orientierung bei den untersuchten Polymeren am ehesten ausgerichtet ist. Der hohe Wert (Tabelle 7) eines 50 nm dicken P3HT-Films mit  $f_{\min} = 90\%$  bezieht sich nicht auf eine „edge-on“-Orientierung, sondern auf die bevorzugte parallele Ausrichtung der Polymerketten zum Goldsubstrat. Die einzige Ausnahme ist der 150 nm dicke PDTSTzTz-Film, dessen körperfeste Y-Achse mit  $14^\circ$  einen kleineren Winkel zum Substrat besitzt als die X-Achse mit  $18^\circ$ .

	<i>Dicke</i>	<i>Min. f</i>	$\Theta$	$\Psi$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	<i>Y-Achse</i>
<i>P3HT (<math>\omega_4</math>)</i>	50 nm	$0,8 \pm 0,1$	$68^\circ$	$18^\circ$	$16,7^\circ$	$48^\circ$	$22^\circ$	$62^\circ$
<i>P3HT (CH)</i>	50 nm	$0,8 \pm 0,1$	$65^\circ$	$20^\circ$	$18^\circ$	$64^\circ$	$25^\circ$	$58^\circ$
<i>P3HT-Hexyl</i>	50 nm	$0,2 \pm 0,1$	$51^\circ$	$45^\circ$	$33,3^\circ$	$50,4^\circ$	$39^\circ$	$33,3^\circ$
<i>P3HT</i>	150 nm	$0,7 \pm 0,1$	$58^\circ$	$30^\circ$	$25^\circ$	$51^\circ$	$32^\circ$	$47^\circ$
<i>PCPDTBT</i>	150 nm	$0,5 \pm 0,1$	$44^\circ$	$40^\circ$	$26^\circ$	$32^\circ$	$46^\circ$	$32^\circ$
<i>PDTSTzTz</i>	80 nm	$0,8 \pm 0,1$	$22,5^\circ$	$53^\circ$	$18^\circ$	$22^\circ$	$66^\circ$	$14^\circ$

Tabelle 7: Zusammenfassung der über PM-IRRAS ermittelten Molekülorientierung von dünnen Polymerfilmen auf Gold. Angegeben sind die nach Gl. (42) definierten Eulerwinkel  $\Theta$  und  $\Psi$  und die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ , die den Winkel zwischen Substratoberfläche und Richtung des ÜDM angeben. Hierbei entspricht  $\alpha$  und  $\gamma$  den Winkel von X- und Z-Achse zur Oberfläche. Der Winkel  $\beta$  ist abhängig von der untersuchten Schwingung, weshalb zusätzlich der Winkel der Y-Achse zur Oberfläche angegeben wurde.

Eine Übersicht aller mit IRRAS ermittelten Orientierungen der Polymere ist in Tabelle 7 aufgelistet. Alle dünnen Polymerschichten zeigen eine bevorzugte parallele Ausrichtung des Polymerrückgrats zur Substratoberfläche. Bei dickeren Filmen nimmt für P3HT die parallele Anordnung des Rückgrats zum Substrat leicht ab, besitzt aber bei 150 nm mit  $\alpha = 25^\circ$  einen ähnlichen Winkel wie der ebenfalls 150 nm dicke PCPDTBT-Film mit  $\alpha = 26^\circ$  zur Substratoberfläche. Das Polymerrückgrat eines 80 nm dicken PDTSTzTz-Films steht in einem Winkel von  $\alpha = 18^\circ$  zur Oberfläche und liegt damit im Bereich eines 50 nm dicken P3HT-Films, dessen Polymerkette einen Winkel zwischen  $16,7^\circ$  und  $18^\circ$  zur Oberfläche aufweist. PCPDTBT besitzt eine leichte und PDTSTzTz eine deutliche „face-on“-Orientierung.

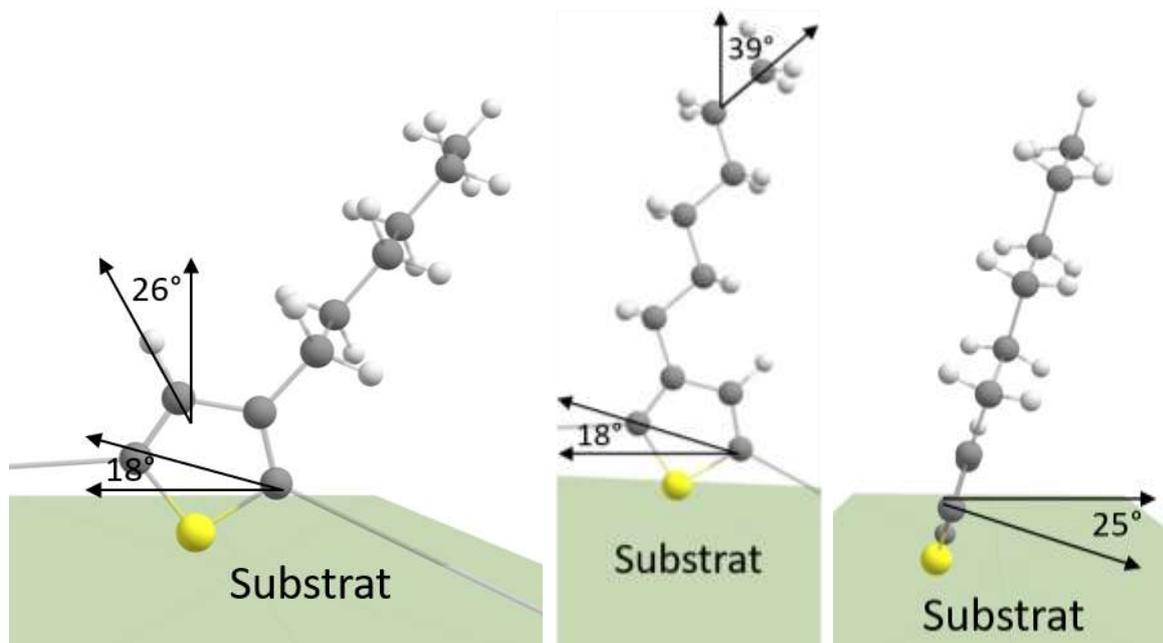


Abbildung 133: Schematische dreidimensionale Darstellung der bevorzugten Orientierung eines Thiophen-Monomers eines 50 nm dicken P3HT-Films auf Goldsubstrat. Die Winkel stammen aus den PM-IRRAS Ergebnissen von Tabelle 7.

P3HT besitzt im Gegensatz zu den beiden anderen untersuchten Polymeren PCPDTBT und PDTSTzTz eine bevorzugte „edge-on“-Orientierung, die repräsentativ in Abbildung 133 schematisch dargestellt ist. Für P3HT wurden für die Orientierungsuntersuchung die beiden unterschiedlichen Banden  $\omega_4$  bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  und die aromatische Streckschwingung bei der Wellenzahl  $3054\text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die ÜDM von  $\omega_4$  und  $\nu(\text{=CH})$  liegen DFT-Berechnungen zufolge in der XY-Achse mit einem Winkel von jeweils  $55^\circ$  und  $28^\circ$  zur Y-Achse. Mit Ausnahme des Winkels  $\beta$ , der von der Richtung des gewählten ÜDMs abhängt, sind alle Winkeldifferenzen wichtiger Symmetrieelemente innerhalb einer kleinen Abweichung von  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ . Da die Vektoren der ÜDM über DFT-Rechnungen ermittelt wurden, bleibt trotzdem eine gewisse experimentelle Unsicherheit in den Ergebnissen.

Die Hexyl-Seitenketten zeigen eine zum Polymerrückgrat unterschiedliche Orientierung. Die Eulerwinkel  $\Theta$  und  $\Psi$  entsprechen für die Alkyl-Seitenkette je  $51^\circ$  und  $45^\circ$ . Diese Winkel liegen nahe am magischen Winkel für  $\Theta$  und sind genau  $45^\circ$  für  $\Psi$ . Bei drei orthogonalen ÜDM kennzeichnen die Winkel  $\Theta$  und  $\Psi$  von  $54,74^\circ$  und  $45^\circ$  einen von der Zufallsorientierung ununterscheidbaren Zustand. Bei diesen Winkeln zeigt das PM-IRRAS die gleichen relativen Intensitäten wie der KBr-Pressling oder die Lösung. Zwar lassen sich diese Aussagen nicht direkt auf die Geometrie der Seitenketten übertragen, aber vermutlich liegen die Hexyl-Gruppen von P3HT vorwiegend ungeordnet vor. Vor allem die Signale der symmetrischen und asymmetrischen Methylschwingung haben im KBr-Pressling nahezu gleiche Intensität wie im PM-IRRAS. Die breiten Banden der Methylschwingungen (Abbildung 81 b) zeugt zudem von einer Verteilung der Konformationszustände im Gegensatz zu einer vollständigen Anti-Konformation. Trotzdem zeichnet sich im IRRA-Spektrum die deutlich intensivere symmetrische Methylschwingung aus. Die berechneten Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sind je  $33,3^\circ$ ,  $50,4^\circ$  und  $39^\circ$ , woraus sich eine bevorzugte Orientierung der Methylschwingung erkennen lässt, die den kleinsten Winkel zur Oberflächennormale ergibt. Sollte es eine bevorzugte Orientierung der Methylgruppen geben, ist diese mit einer Winkeldifferenz von  $5,7^\circ$  schwach ausgeprägt. Ob dieser Effekt auf eine Orientierung der ÜDM zurückzuführen ist oder innerhalb des Fehlerbereichs liegt, müsste durch weiterführende Untersuchungen ermittelt werden.

Die verwendete Methode beruht auf Grundlagenforschungen von Debe und verwendet eine ähnliche numerische Simulation der relativen Intensitäten wie Bieri und Bürgi, um die bevorzugte Orientierung aus drei beliebigen linear unabhängigen ÜDM zu ermitteln. In der Literatur hat sich bisher kein einheitlicher Standard für ein Rotationssystem durchgesetzt. Die Publikationen von Debe, Arnold et al., Bieri und Bürgi verwenden jeweils unterschiedliche Rotationsmatrizen. In den Veröffentlichungen sind vereinzelt widersprüchliche Angaben zwischen Rotationsmatrix oder Gleichungssystem und der abgebildeten Rotationsreihenfolge und -richtung angegeben. In dieser Arbeit wurde die extrinsische  $zx^{\prime}z^{\prime\prime}$ -Rotationsreihenfolge verwendet und dabei stets im mathematisch positiven Drehsinn, also gegen den Uhrzeigersinn gedreht.

Die vorliegenden Resultate ergeben für die Methode, die den Ordnungsfaktor  $f$  nicht direkt bestimmen kann, eine dennoch nicht zu unterschätzende Bedeutung. Die besonderen Stärken liegen bei der schnellen und kostengünstigen Einsatzfähigkeit der Technik, sowie der Möglichkeit, die Orientierung unterschiedlicher Segmente eines Copolymers zu analysieren. Auch eine Orientierungsbestimmung der aliphatischen Seitenketten liegt im möglichen Rahmen, wie am Beispiel von P3HT repräsentativ vorgestellt wurde. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse kann die Methode zur Untersuchung von organischen Polymeren auf Metallsubstraten empfohlen werden. Trotzdem muss berücksichtigt werden, dass sich Schwingungsbanden teilweise überlagern oder die Richtung der ÜDM teilweise nur über quantenchemische Rechnungen zugänglich sind.

## 5.4.2 Orientierungsbestimmung über Transmissionsexperimente

Für die Transmissionsexperimente in Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\eta$  wurden KBr-Einkristalle verwendet. Eine Untersuchung der azimuthalen Orientierung bei normalem Einfallswinkel  $\eta = 0$  wurde auch auf  $\text{CaF}_2$ -Substraten durchgeführt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Polymeren auf isotropen Oberflächen zeigten die Experimente, dass sich, bei den verwendeten Schichtherstellungsverfahren und anschließender Temperaturbehandlung, keine azimuthale Orientierung auf makroskopischer Ebene einstellt. Bei mikroskopischen Größenordnungen zeigen sich im REM eines PDTSTzTz-Films azimuthal zufallsverteilte Lamellenstrukturen (Abbildung 63), die sich vermutlich auf makroskopischer Ebene mitteln. Dieses Verhalten ist für PCPDTBT bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben.<sup>156,233</sup>

Die azimuthale Gleichverteilung auf makroskopischer Ebene gilt für alle in dieser Arbeit untersuchten Polymere unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel oder Substratmaterial. Eine Vorzugsrichtung der Orientierung in Richtung der Substratoberfläche wird dagegen bei vielen Polymeren für das aromatische Rückgrat beobachtet. Die Polymere liegen azimuthal gleichverteilt vor, zeigen allerdings eine bevorzugte Orientierung im Bezug zur Substratoberfläche. Die Orientierung kann folglich über eine Achse, die Oberflächennormale, gemittelt werden. Dies erzeugt einen geraden Kreiskegel mit Spitze auf der Substratoberfläche und einem Mantel, auf dem die Molekülebenen azimuthal rotiert werden. Die körperfesten Koordinaten der Polymere sind nach Abbildung 9 b) definiert. Der Öffnungswinkel des Kegels entspricht  $90^\circ - \Theta$ , wobei in dieser Arbeit auf eine quantitative Auswertung der Transmissionsexperimente verzichtet wird, weil die Methode nur näherungsweise Gültigkeit besitzt.<sup>298</sup>

Nähere Untersuchungen in Kapitel 4.4.3.1 zeigen für dünne Schichten ein für das angenommene Modell nicht interpretierbares Verhalten der polarisationsabhängigen Extinktion. Höchstwahrscheinlich müssen daher die Effekte der doppelbrechenden Schicht, wie beispielsweise der Berreman-Effekt, bei den dünnen Filmen besonders berücksichtigt werden.<sup>413-415</sup> Genauere Betrachtungen umfassen die Beachtung der komplexen Dielektrizitätskonstante und wurden in dieser Arbeit nicht vorgenommen.

Polymerfilme mit großen Schichtdicken im Mikrometerbereich können qualitativ interpretiert werden, wie für PCPDTzTBTT und PEDPPFBTD in den jeweiligen Kapiteln 4.4.3.2 und 4.4.3.3 beschrieben

wurde. Die qualitativen Ergebnisse der anisotropen Extinktion stehen bei dicken Polymerfilmen in keinem Widerspruch mit dem angenommenen mathematischen Modell, so wie es bei dünnen Filmen vorkommt. Ob und ab welcher Schichtdicke eine quantitative Orientierungsanalyse möglich ist, sollte durch weiterführende Experimente bestimmt werden. Angesichts der Ergebnisse dieser Arbeit liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die beschriebene Methode bisher nur für Polymerfilme mit großen Schichtdicken von mindestens 2 Mikrometer, für qualitative Untersuchungen geeignet ist. Dünne Schichten sollten stattdessen quantitativ auf Metallsubstraten mit der in Kapitel 5.4.1 diskutierten Technik analysiert werden.

Die ausreichend dicken Schichten PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>, PCPDTzTBTT und PEDPPFBDT wurden in verkippter Transmission mit Einfallswinkel bis 60° analysiert. Der PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>-Film mit einer Schichtdicke von 3,8 µm besitzt für die beiden analysierten Segmente (Hexyl-Thiophen und BT-Einheit) eine bevorzugte „face-on“-Orientierung, wie der Vergleich zwischen p- und s-polarisierter IR-Strahlung veranschaulicht. Der 3,2 µm dicke PCPDTzTBTT-Film besitzt an den Thiophen-Einheiten keine Hexyl-Seitenketten, zeigt aber auch eine „face-on“-Orientierung der BT-Einheit auf KBr.

Für das Copolymer PEDPPFBDT werden die beiden Segmente EDPPF und BDT auf die Orientierung untersucht. Das EDPPF-Segment zeigt einen großen Dichroismus für Schwingungen entlang der X- und Z-Achse, allerdings einen schwachen Dichroismus für die Schwingung entlang der Y-Achse. Insgesamt zeigt sich somit eine bevorzugt parallele Orientierung des Polymerrückgrats zum Substrat, jedoch eine nur minimale Bevorzugung der „face-on“-Orientierung. Möglicherweise ist der Einfluss des kurvenreichen EDPPF-Polymerrückgrats der Grund für die schwache Ausrichtung.

Im Kapitel 4.4.3.4 werden auf Grund des Einflusses der doppeltbrechenden Schicht die dünnen Filme nur unter normalen Einfallswinkel ausgewertet und Änderungen durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung qualitativ verglichen. Da alle Filme in Stickstoffatmosphäre getempert wurden, sind auch bei einer Temperatur von 230 °C keine Oxidationsspezies im IR-Spektrum sichtbar. Die Filme PCPDTBT und PCPDTQ wurden für 15 Minuten auf 230 °C erhitzt und anschließend rapide abgekühlt. Beide Filme zeigen eine Tendenz für eine Erhöhung einer „edge-on“-Orientierung nach dem Tempern. Dabei sollte beachtet werden, dass durch zu rasches Abkühlen der Filme eine größere Unordnung aus der zuvor bevorzugten „face-on“-Orientierung entstehen könnte. PCPDTBT besitzt auf Goldsubstrat eine leichte „face-on“-Orientierung, wie in Kapitel 4.4.2.2 behandelt wurde und von der Literatur auf unterschiedlichen Substraten bestätigt wird.<sup>302</sup> Polymerfilme aus PDTSTzTz (80 nm) zeigen keine Änderung der Orientierung, wenn nachträglich auf 230 °C erhitzt wird.

Eine deutliche Bevorzugung der „face-on“-Orientierung ergibt sich durch nachträgliches Tempern bei den Filmen PCPDTTBTT (500 nm) und PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub> (3,8 µm). Ivanović et al. diskutieren den für eine Orientierung förderlichen Einfluss der Hexyl-Seitenketten an den Thiophen-Gruppen für PCPDTTBTT und verwandte Polymere.<sup>302</sup> Eine Temperaturbehandlung könnte daher bei PCPDTzTBTT ohne Seitenketten einen weniger deutlichen Effekt auf die Orientierung haben wie bei PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>. Die Banden bei 800 und 829 cm<sup>-1</sup> des PCPDTzTBTT-Films zeigen bei einer Temperaturbehandlung mit 230 °C eine starke Abnahme.

Möglicherweise spielen thermische Veränderungen der CPDTz-Einheit eine Rolle, jedoch sind diese Effekte bei PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub> nicht zu beobachten. Mit guter Sicherheit lässt sich eine leichte Verbesserung der Parallelität der Polymerketten des PCPDTzTBTT-Films formulieren. Weitere Veränderungen im Film, die möglicherweise von der hohen Temperatur stammen, können für PCPDTzTBTT allerdings nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Für das Polymer PEDPPFCPDT ist keine Änderung der Orientierung durch nachträgliches Erhitzen bis 230 °C festzustellen. Da PCPDTBT auch eine CPDT-Einheit besitzt und bei 230 °C eine deutliche Änderung der Orientierung aufweist, sorgt vermutlich das starre große EDPPF-Segment für eine Erhöhung der Glas temperatur. Das etwas kleinere Segment EDPPT zeigt eine leichte Bevorzugung der „edge-on“-Orientierung oder eine Erhöhung der Unordnung. Ursachen für dieses Verhalten könnte das viel gewinkelte PEDPPT-Polymerrückgrat sein.

Bei dicken Schichten wurde ebenfalls auf eine quantitative Auswertung der Orientierung verzichtet. Zur Verifizierung der Methode sind weitere Vergleiche mit anderen etablierten Techniken aus dem Feld der Orientierungsanalytik notwendig, um den Fehlerbereich abschätzen zu können. Aus den vorliegenden Daten wird eine minimale Schichtdicke der Polymerfilme von 2 µm empfohlen. Je nach untersuchtem Material könnte die benötigte minimale Schichtdicke variieren. Hasegawa et al. führten einen Korrekturfaktor ein, der aus isotropen Filmen bestimmt wurde, um die Orientierung zu bestimmen.<sup>416</sup> Dieser Korrekturfaktor soll den Realteil der Permittivität berücksichtigen und ist abhängig von den Brechungs zahlen der Filme und des Substratmaterials. Hierfür benutzte die Gruppe Fulleren mit einem Brechungsindex von 1.83 und perfluorierte Alkyl-Komposite mit einem Brechungsindex von 1.35.<sup>416</sup> Die Substrate wurden ebenfalls in Abhängigkeit des Brechungsindex zwischen 1.4 (CaF<sub>2</sub>) und 4.0 (Ge) untersucht.<sup>416</sup> Weiterführende schichtdickenabhängige Untersuchungen von isotropen Filmen auf Substraten mit unterschiedlichem Brechungsindex könnten die Methode weiter voranbringen.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Ozon- und Photo-Degradation von halbleitenden Polymer-Filmen unter verschiedenen Einflüssen untersucht. Die Filme wurden stets in Stickstoffatmosphäre mit der Rakeltechnik auf den Substraten Glas für UV/VIS-Spektroskopie oder CaF<sub>2</sub> für kombinierte IR und UV/VIS-Analytik hergestellt. Die Photo-Degradation findet unter den Bestrahlungsbedingungen AM1.5 oder monochromatisch durch LEDs, mit den Wellenlängen 370, 406, 445, 525, 591, 636 und 700 nm, statt. Die atmosphärischen Bedingungen in den Degradationskammern waren synthetische Luft mit 0 % oder 100 % relativer Feuchte, bzw. trockene Stickstoffatmosphäre, die über einen MFC mit einem Fluss von 100 ml Min<sup>-1</sup> eingestellt wurden. Während der Experimente wurden die Lichtquellen und die Degradationskammern auf Raumtemperatur gekühlt, um Temperaturschwankungen auszuschließen.

Insgesamt wurden die Polymere P3HT, MDMO-PPV, PCPDTBT und PDTSTzTz in trockener synthetischer Luft mit AM1.5 bestrahlt. Alle Polymere zeigen im UV/Vis-Spektrum unter diesen Bedingungen eine hypsochrome Verschiebung, verbunden mit einem Verlust des Absorptionsvermögens, im sichtbaren Bereich. Die Blauverschiebung der Extinktion im UV/Vis-Spektrum wird höchstwahrscheinlich durch eine Unterbrechung des konjugierten  $\pi$ -Systems aufgrund von Photo-Reaktionen verursacht. Weiterhin ist bei jedem untersuchten Polymer in frühen Phasen der Degradation ein leichter Anstieg der aliphatischen Kohlenwasserstoff-Signale zwischen 2800 und 3000 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Dies bedeutet entweder eine Änderung der Konformation der aliphatischen Seitenketten oder<sup>347</sup> eine Sättigung des  $\pi$ -konjugierten Systems, woraufhin Methin-Gruppen entstehen. Eine weitere Gemeinsamkeit aller Polymere bei der Photo-Oxidation ist die Entstehung von Carbonyl-Gruppen. Die Carbonyle zeigen eine moderate Entstehungsrate am Anfang der Photo-Oxidation. Der Großteil der Carbonyle bildet sich allerdings erst, wenn die Reaktion an den Seitenketten die maximale Rate erreicht, zu der Zeit, in der die Methylen-Signale korrelativ abnehmen.

Der Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Photo-Reaktion ist für jedes Polymer unterschiedlich. So zeigt MDMO-PPV keine Beschleunigung, wohingegen P3HT und PDTSTzTz jeweils um den Faktor 1,8 und 3,7 beschleunigt werden. Mithilfe der IR-Spektroskopie können die einzelnen funktionellen Gruppen in ihrer Degradationskinetik untersucht werden. Für P3HT ist die Rate des Thiophen-Rings und der konjugierten CH-Schwingungen am höchsten, währenddessen die Seitenkette erst spät eine Abnahme aufweist. MDMO-PPV hat die größte Reaktionsrate bei den Ether- und Vinyl-Gruppen, gefolgt vom substituierten Benzen-Ring und schließlich den aliphatischen Seitenketten. Die Schwachstelle von PDTSTzTz bei Bestrahlung durch AM1.5 in trockener synthetischer Luft ist die Thiazolothiazol-Gruppe. Die wellenlängenabhängige Photo-Oxidation von PDTSTzTz zeigt in trockener synthetischer Luft zwei unterschiedliche Phasen in der Kinetik der Photo-Oxidation. Phase 1 wird durch einen rapiden Abfall der Fluoreszenz und einer beschleunigten exponentialähnlichen Rate charakterisiert, die fließend in die jeweils lineare Kinetik der Phase 2 übergeht.

Der Verlust der Fluoreszenz, die ein Maß für die Existenz von langlebigen Zuständen ist, vollzieht sich bei PDTSTzTz rapide innerhalb der Phase 1, bleibt aber detektierbar bis zum vollständigen Verlust der Extinktion im UV/VIS. Ein möglicher anfänglicher Einfluss durch Singulett-Sauerstoff oder Hyperoxid in Phase 1 der Photo-Oxidation von PDTSTzTz ist, aufgrund der Anwesenheit langlebiger Zustände, denkbar. Hyperoxid fehlt jedoch die Säurestärke für eine Wasserstoffabstraktion von einem neutralen Polymer. Während die Quantenausbeute von Phase 1 zwischen 700 und 525 nm konstant bleibt und erst bei 445 nm ansteigt, verzeichnet Phase 2 zwischen 370 und 700 nm einen exponentiellen Anstieg der Quantenausbeute. Für PDTSTzTz-Filme mit einer Schichtdicke von 75 nm hat Phase 1 einen wellenlängenabhängigen Anteil zwischen 10 und 25 % an der Gesamtreaktion. Der Großteil der Reaktion wird damit durch die energieabhängige Phase 2 bestimmt.

Die Kinetik von Phase 2 ist höchstwahrscheinlich linear aufgrund eines Gleichgewichtszustandes einer reaktiven Spezies, beispielsweise Radikale. Diese reaktiven Spezies können durch Singulett-Sauerstoff, Hydroperoxid, Radikale durch homolytische Spaltung oder Radikale, die durch eine [2+2]-Photocycloaddition entstehen, wobei die Stabilität des Polymers und die jeweiligen Bedingungen bestimmen, welcher Mechanismus überwiegt. Die Kinetik in trockener synthetischer Luft könnte anhand der vorliegenden UV/VIS-Messreihen auch Singulett-Sauerstoff oder dem Hydroperoxid bedingt sein, da die Rate der relativen Fluoreszenz folgt, die anfangs in Phase 1 stark abfällt. Am Ende von Phase 1 könnte sich ein Gleichgewicht aus entstehendem Singulett-Sauerstoff oder dem Ladungstransfer-Komplexen zwischen Sauerstoff und Thiophen-Kation ausbilden. Die Phase 2 wäre demnach charakterisiert durch die Geschwindigkeit der jeweiligen Folgereaktionen.

Bei 100 % relativer Luftfeuchte ändert sich der Schwachpunkt von PDTSTzTz zur Dithienosilol-Gruppe. Unabhängig von der relativen Feuchte ist Thiophen etwas stabiler als die beiden anderen Segmente. Aufgrund der veränderten Produktentwicklung und der starken Reaktionsbeschleunigung bei PDTSTzTz in 100 % Luftfeuchte wird, durch das Wasser höchstwahrscheinlich, ein zusätzlicher Mechanismus mit durchgehend linearer Kinetik eingeführt. Wird PDTSTzTz in synthetischer Luft mit 100 % relativer Luftfeuchte wellenlängenabhängig bestrahlt, sind keine zwei Reaktionsphasen erkennbar. Vielmehr wird Phase 1 übersprungen und der lineare energieabhängige Extinktionsverlust von Phase 2 prägt die Photo-Oxidation. Die wellenlängenabhängige Quantenausbeute bleibt bei 100 % relativer Feuchte für den gesamten Reaktionsverlauf konstant und ist gegenüber trockener Luft, wellenlängenabhängig zwischen 370 und 700 nm, um den Faktor von jeweils 2 bis 6 erhöht. Während der Reaktion können im IR-Spektrum bei AM1.5 Reaktionsprodukte beobachtet werden, die sich von denen in trockener synthetischer Luft unterscheiden. Die Reaktion verläuft folglich nach einem anderen Mechanismus und die Dithienosilol-Einheit konnte unter diesen Bedingungen als Schwachstelle ausgemacht werden.

Auffällig ist die veränderte Stabilitätsreihenfolge von Thiophen über Dithienosilol zu Thiazolothiazol bei Abwesenheit oxidativer Moleküle in der Atmosphäre. Die letzteren beiden Segmente sind photolytisch stabil, aber sind, vermutlich aufgrund der Elektronegativität der Atome, anfällig gegenüber einer Oxidationsreaktion. Die Rate und die Quantenausbeute der Photolyse in inerter Atmosphäre sind um den jeweiligen Faktor 30 und 40 reduziert verglichen mit der Photo-Oxidation in synthetischer Luft. Die Photolyse von PDTSTzTz besitzt eine konstante Quantenausbeute bis 445 nm, woraufhin die Ausbeute drastisch steigt. Die Quantenausbeute der Photolyse ist für alle Bestrahlungswellenlängen um den Faktor 40 kleiner als die der Photo-Oxidation in wasserfreier synthetischer Luft.

Bei Abwesenheit von Sauerstoff und bei langwelliger Strahlung überwiegt womöglich die [2+2]-Photocycloaddition, da sich bei dieser Reaktion die Radikale auch ohne die Anwesenheit von Sauerstoff bilden können. Die Reaktion ist thermodynamisch aufgrund der großen Ringspannung theoretisch in der Lage auch bei niederenergetischer Strahlung Radikale zu erzeugen, die vom Sauerstoff angegriffen werden und Autooxidation verursachen. Je energiereicher die absorbierten Photonen, desto eher wird ein direkter Radikalmechanismus durch homolytische Spaltung bevorzugt. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre können zusätzliche Mechanismen vorkommen und die Degradation wird für viele Polymere um zwei bis drei Größenordnungen beschleunigt.

Die energieabhängige Photo-Oxidation von PCPDTzTBTT stellt dar, dass kleine Unterschiede in der Struktur eines Polymers große Auswirkungen auf die Stabilität haben können. In der ersten Stufe der Photo-Reaktion von PCPDTzTBTT verändert sich das UV/VIS-Spektrum, unabhängiger Weise von der Wellenlänge, innerhalb von 0,3 Mol eingestrahler Photonen pro Quadratmeter. In der nächsten Stufe zeigt sich eine strikte Energieabhängigkeit der Photo-Oxidation, die allerdings nicht linear verläuft. Das Polymer PCPDTzTBTT weist ein völlig unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu den anderen Polymeren auf.

Zusammenfassend liefert die Kinetik mehrere Hinweise auf eine anfängliche schnelle Reaktion, die in eine lineare Abnahme übergeht. Diese ist möglicherweise auf eine konstante Konzentration an Ringschlussreaktionen wie durch eine [2+2]-Photocycloaddition zurückzuführen, die im nächsten Schritt Radikale bilden können. Es wären weitere Studien auf diesem Gebiet wünschenswert, um den energieabhängigen Einfluss der [2+2]-Photocycloaddition besser abschätzen zu können und damit die Stabilität von optoelektronischen Bauteilen zu optimieren.

Neben der Photo-Oxidation wurde auch die Reaktion mit oxidativen Stoffen aus der Atmosphäre am Beispiel von Ozon untersucht. Hierzu wurde ein Ozongenerator entwickelt, der eine konstante Ozonkonzentration zwischen 0,5 und 15 ppm herstellen kann. Die Polymere P3HT und MDMO-PPV wurden aufgrund des unterschiedlichen Charakters der Doppelbindungen ausgewählt. Obwohl MDMO-PPV exocyclische Doppelbindungen besitzt, ist die Reaktionsrate verglichen mit P3HT nur leicht beschleunigt. Die Reaktionsrate ist anfangs hoch und unabhängig von der Schichtdicke des halbleitenden Polymerfilms. Die Sauerstoffaufnahme durch eine Ozonreaktion ist an der Oberfläche höher als im Inneren des Films. Die Reaktion der Ozonolyse beginnt an dem konjugierten  $\pi$ -System des Polymerrückgrats der jeweiligen Polymerfilme. Bei P3HT ist zusätzlich eine Oxidation des Schwefels erkennbar, wohingegen bei MDMO-PPV die Ether-Gruppe eine hohe Reaktionsrate aufweist.

Um die halbleitenden Polymerfilme vor den reaktiven Molekülen aus der Luft zu schützen, die auch in Dunkelheit eine Reaktion verursachen, werden dünne Schutzfilme aus transparenten Polymeren vorgeschlagen. Abhängig von der Ozonpermeabilität, die in der Größenordnung über die Sauerstoffpermeabilität abgeschätzt werden kann, verhindert die Schutzschicht eine Reaktion mit Ozon. Als Schutzfilme wurden die Polymere PVAI, PMMA, PVDF, PVAc und Polystyrol eingesetzt, deren Sauerstoffpermeabilität in gleicher Reihenfolge abnimmt. Am effektivsten erwies sich PVAI und PMMA, die bereits bei Schichtdicken kleiner als 100 nm, für einen Zeitraum von Monaten vor einer Ozonolyse schützen. Wird Polystyrol verwendet, müssen die Schichtdicken mehrere Mikrometer Stärke besitzen, um eine vergleichbare Schutzwirkung zu erhalten.

Die Orientierungsbestimmung durch verkippte Transmission konnte in dieser Arbeit nur qualitativ ausgewertet werden. Bei dünnen Filmen zeichnen sich zudem Effekte ab, die eine Normierung von p- auf s-polarisierte Strahlung erschweren. Weiterführende Untersuchungen in dieser Richtung können die Methode der verkippten Transmission zu einer vielversprechenden Methode entwickeln. Die in Transmission untersuchten Polymere vom AK Scherf zeigen qualitativ meist eine Anisotropie, die einer bevorzugten „face-on“-Orientierung zugeordnet werden kann. Ab einer ausreichend hohen Temperaturbehandlung verbessert sich die „face-on“ Orientierung für die Polymere PCPDTBT, PCPDTQ und PEDPPTCPDT. Die Polymerfilme PDTSTzTz und PEDPPFCPDT zeigen bis zu einer Temperatur von 230 °C in Stickstoffatmosphäre keine Änderung der Orientierung.

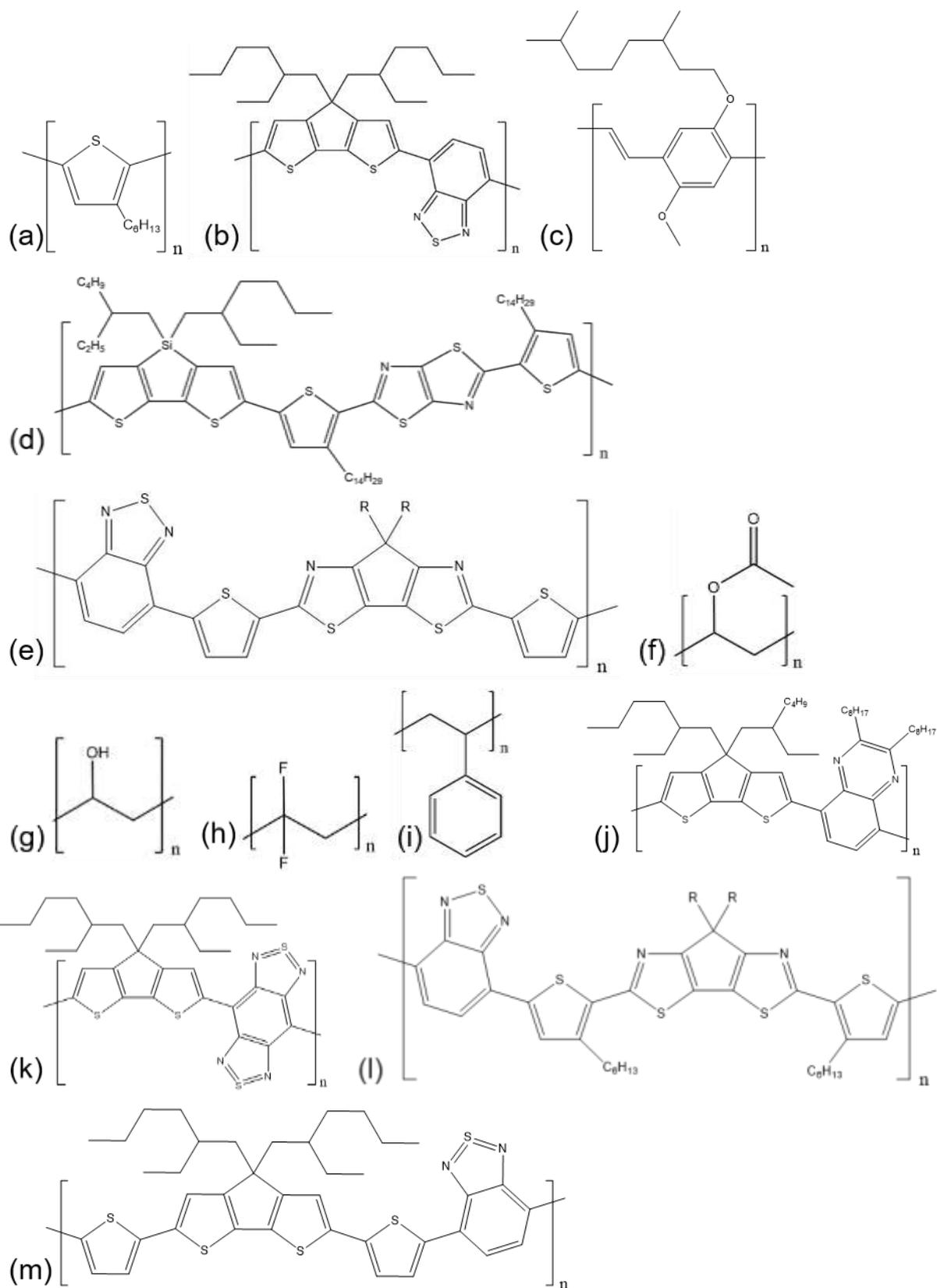
Die Orientierungsbestimmung mit PM-IRRAS wurde für die Polymerfilme P3HT, PCPDTBT und PDTSTzTz auf Goldsubstraten angewendet. Für die Analyse wurden die ÜDM wichtiger Schwingungen mittels quantenmechanischer Rechnungen ermittelt. Zur Berechnung der Orientierung beliebiger Punktgruppen wird eine vektorielle Berechnung der theoretischen Signalintensitäten auf Grundlage von Fermis Goldener Regel eingeführt. Die Methode benutzt Rotationsmatrizen, um die Eulerschen Winkel zu extrahieren und somit die relative Orientierung zum Substrat zu erhalten. Die extrinsische Drehreihenfolge wird stets gegen den Uhrzeigersinn durchgeführt und mittelt zuerst die Signalintensitäten der z-Achse, dreht anschließend um die  $x'$ -Achse um den Winkel  $\Theta$  und schließlich um die Z-Achse mit dem Winkel  $\Psi$ . Zur Bestimmung der vektoriellen Richtung der ÜDM der jeweiligen Schwingungsübergänge der Polymere werden quantenmechanische Methoden verwendet.

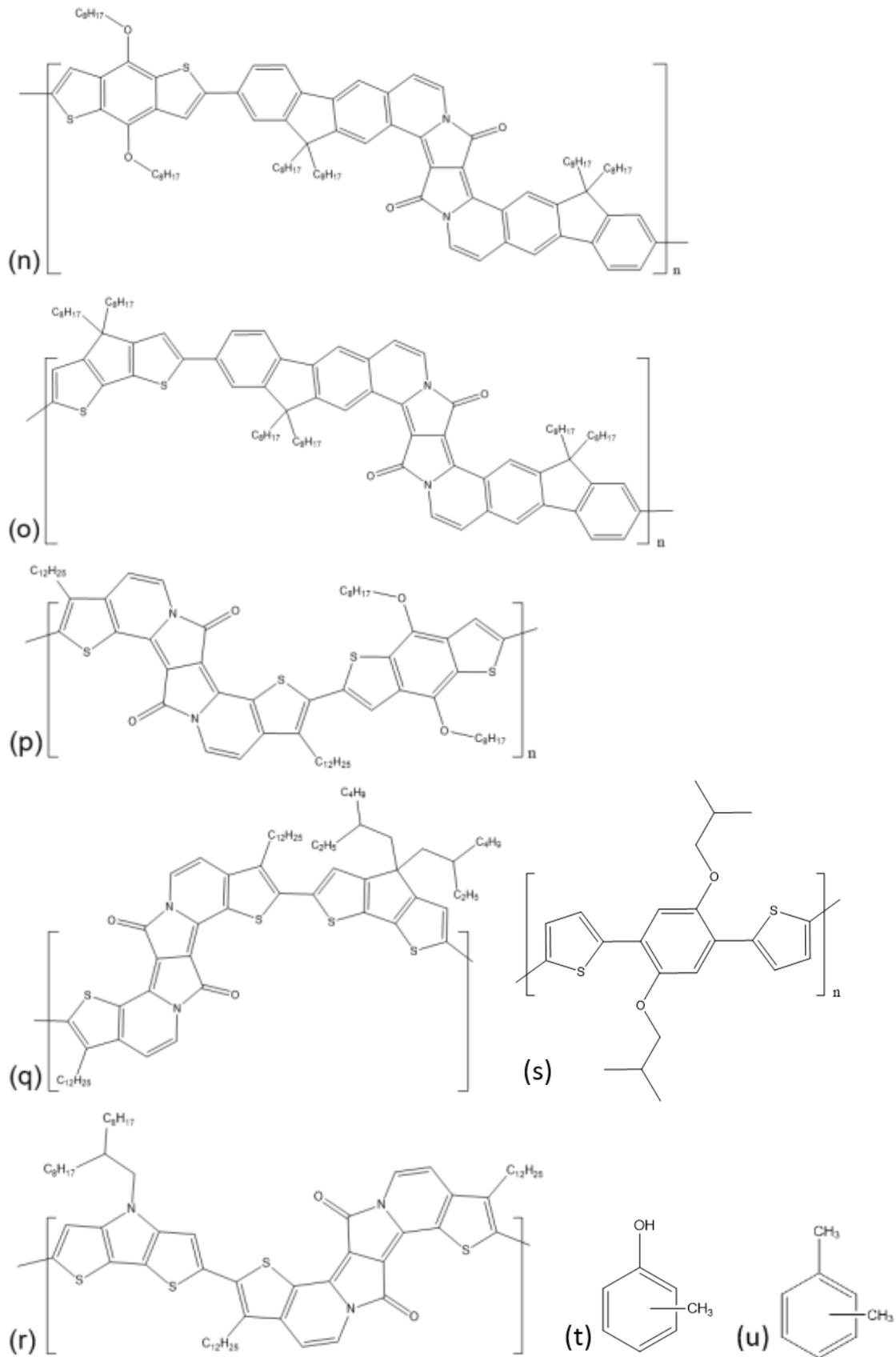
Die Orientierung von P3HT-Filmen zeigt eine Abhängigkeit von der Schichtdicke. Ein 50 nm dicker P3HT-Film steht mit dem Polymerrückgrat in einem mittleren Winkel von  $17^\circ$  zur Substratoberfläche, wohingegen das Polymerrückgrat eines 150 nm dicken P3HT-Films einen Winkel von  $25^\circ$  zur Oberfläche aufweist. Alle untersuchten P3HT-Filme haben unabhängig von der untersuchten Schichtdicke eine deutliche „edge-on“-Orientierung, die bei dünnen Filmen stärker ausgeprägt ist. Die „edge-on“-Orientierung von P3HT ist eine Ausnahme, verglichen mit den anderen Polymerfilmen PCPDTBT und PDTSTzTz, die beide eine „face-on“-Orientierung besitzen. Die planare XY-Molekülebene von PDTSTzTz hat im Film einen kleinen mittleren Winkel zwischen  $14^\circ$  und  $18^\circ$  zum Goldsubstrat. Das Polymer PDTSTzTz ist mit der Schichtdicke von 80 nm eher „face-on“ orientiert als ein 150 nm dicker PCPDTBT-Film, der eine körperfeste Y-Achse in einem Winkel von  $32^\circ$  zur Substratoberfläche hat.

Alle untersuchten Polymere liegen mit der Polymerkette bevorzugt parallel zum Substrat, wobei ein 50 nm dicker P3HT- und ein 80 nm dicker PDTSTzTz-Film mit je  $17^\circ$  und  $18^\circ$  ähnlich stark parallel angeordnet sind. Auch P3HT- und PCPDTBT-Filme mit einer Schichtdicke von 150 nm haben mit je  $25^\circ$  und  $26^\circ$  eine ähnliche Orientierung der Polymerstränge.

Die Orientierung der Hexyl-Seitenketten von P3HT konnte auf eine leicht bevorzugte stehende Ausrichtung abgeschätzt werden. Die Seitenketten stehen somit nach oben oder unten von dem bevorzugt „edge-on“ orientierten Polymerrückgrat ab.

## 7 Appendix:

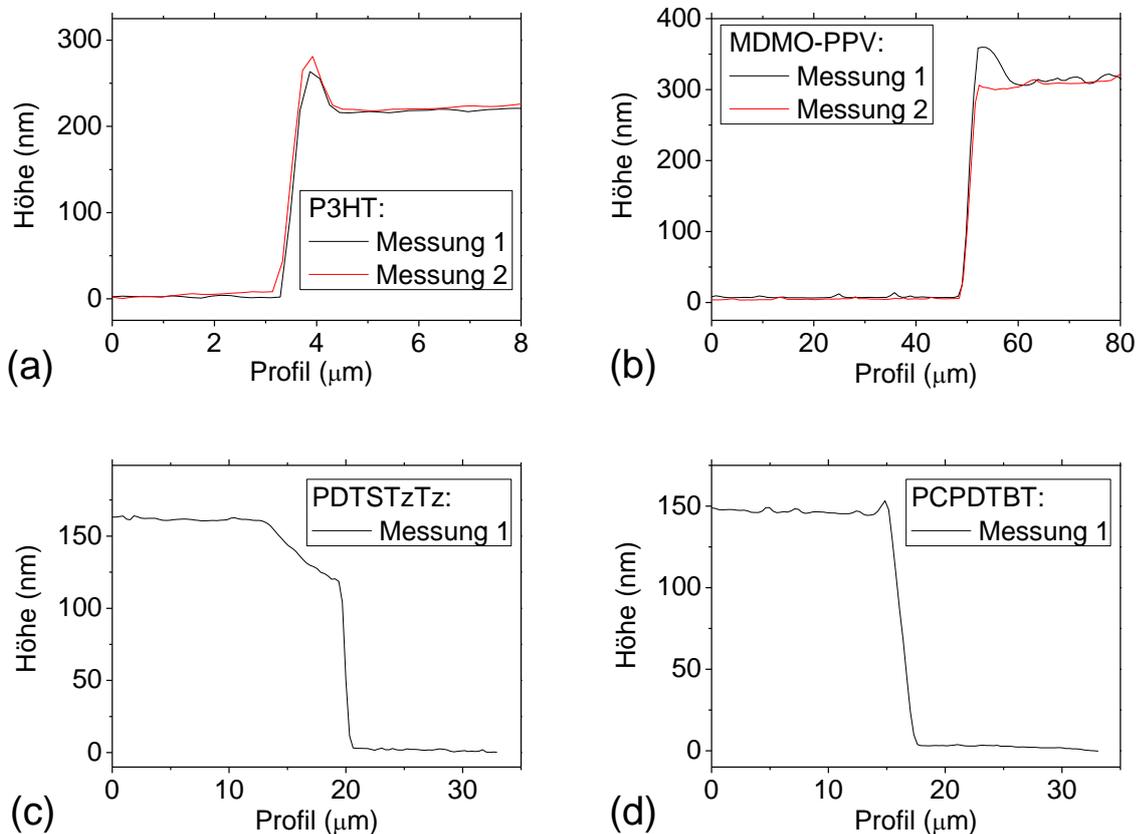




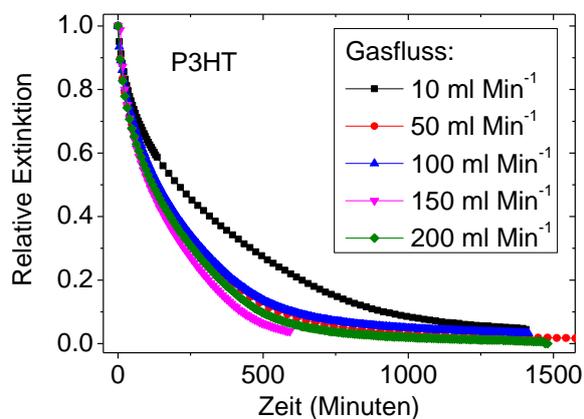
A. 1: Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Polymere und Stoffe: a) P3HT, b) PCPDTBT, c) MDMO-PPV, d) PDTSTzTz, e) PCPDTzTBTT, f) PVAc, g) PVAI, h) PVDF, i) PS, j) PCPDTQ, k) PCPDTBBT, l) PCPDTzT<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>, m) PCPDTTBTT, n) PEDPPFBDT<sup>1</sup>, o) PEDPPFCPDT<sup>1</sup>, p) PEDPPTBDT<sup>1</sup>, q) PEDPPTCPDT<sup>1</sup>, r) PEDPPTDTP<sup>1</sup>, s) JCI, t) Kresole, u) Xylene.

Probennummer	1	2	3	4	5	6
Extinktion (500 nm)	1.925	1.249	1.730	1.558	1.741	1.923
MDMO-PPV-Film Schichtdicke (nm)	358	216	298	294	315	346
Extinktionskoeff.	1552	1667	1676	1529	1595	1604

A. 2: Bestimmung des Extinktionskoeffizienten der Monomer-Einheit von MDMO-PPV.



A. 3: Repräsentative Höhenprofile aus AFM-Schichtdickenmessungen von a) P3HT und b) MDMO-PPV, c) PDTSTzTz, d) PCPDTBT.



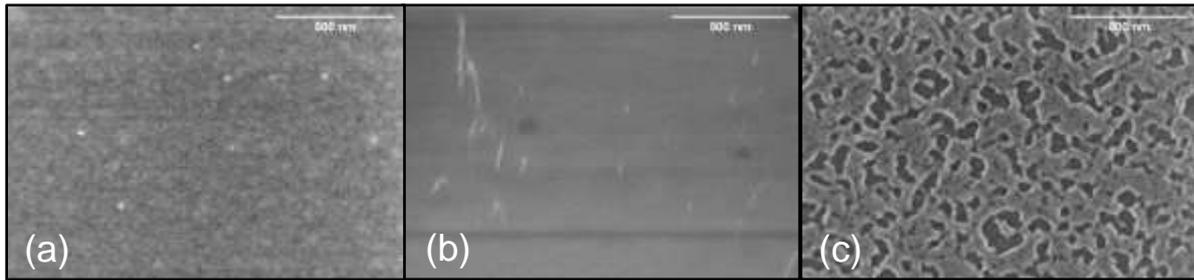
A. 4: Evaluierung des notwendigen Gasflusses, um für die Degradationsexperimente der Polymere P3HT und MDMO-PPV quasi stationäre Zustände bei den Ozonexperimenten zu erreichen..

P3HT <sup>64,122,275,276</sup>		MDMO-PPV <sup>278,279</sup>	
Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung	Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
3054	v, aromatische CH-Streck	3059	=CH Vinyl-Streckschw.
2955	v <sub>as</sub> , asymmetrische CH <sub>3</sub>	2993	Ring CH-Streckschw.
2925	v <sub>as</sub> , asymmetrische CH <sub>2</sub>	2952	v <sub>as</sub> , asymmetrische CH <sub>3</sub>
2870	v <sub>s</sub> , symmetrische CH <sub>3</sub>	2926	v <sub>as</sub> , asymmetrische CH <sub>2</sub>
2855	v <sub>s</sub> , symmetrische CH <sub>2</sub>	2898	v <sub>s</sub> , R <sub>3</sub> CH-Streckschw.
1563	ω <sub>4</sub> , C=C schwache Streckschwingung	1591 (IR-inaktiv)	Ring C C Quadranten Streckschwingung
1510	ω <sub>4</sub> , -C=C- Streckschw.	1505	Ring Streckschwingung
1455-1465	v <sub>1</sub> , Polymerrückgrat + δ, Deformation Seitenketten	1460-1464	δ, CH <sub>2</sub> und δ <sub>as</sub> , CH <sub>3</sub> Deformationschw.
1377	v <sub>2</sub> , Polymerrückgrat + CH <sub>3</sub> „Umbrella“	1352	v, Ether Streckschwingung
		1255	v, Ether Streckschwingung

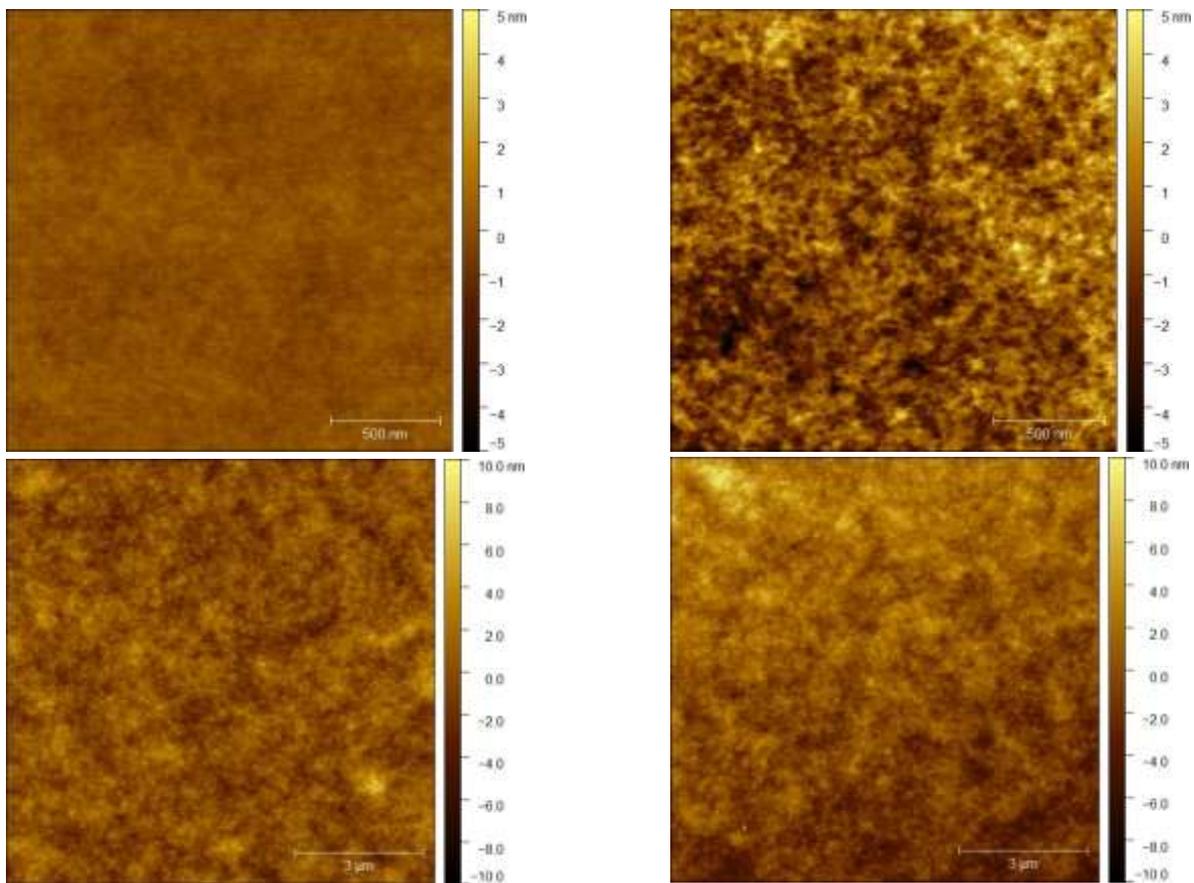
A. 5: Zuordnung der IR-Signale von P3HT und MDMO-PPV.

P3HT Reaktionsprodukte <sup>64,122,153,275</sup>		MDMO-PPV Reaktionsprodukte <sup>278,279</sup>	
Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung	Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
3450	v, OH (Hydroxyl-)	3460	v, Phenol-OH (aromatisch konjugierte Alkohol-Gr.)
3240	v, -OH (Carbonsäuren)	3270	v, -COOH (Carbonsäuren)
1785	v, CO-O-CO (Anhydrid)	1760	v, Phenyl-O-CO- (Esther)
1775	v, -COO- (aliph. Ester)	1740	Phenol-OCOH (Formiate)
1715	v, -CO- (aliph. Carbonyl)	1732	-COOH (al. Carbonsäuren)
1710	v, -COOH (Carbonsäure)	1708	v, Phenyl-COOH (aromatisch konj. Säuren)
1675	Thiophen-CO- (arom. Carbonyl)	1680	v, Phenyl-CO- (arom. Carbonyl-Gruppen)
1670	Thiophen-COOH (arom. Carbonsäuren)		
1400 and 3250	-S(O)- (Assoziierte Sulfinsäuren)		
1335 and 1190	-SO <sub>2</sub> - (Sulfonyl-)		
1115	-S(O)O- (Sulfinsäuren)		
1050	-S(O)- (Sulfoxide)		

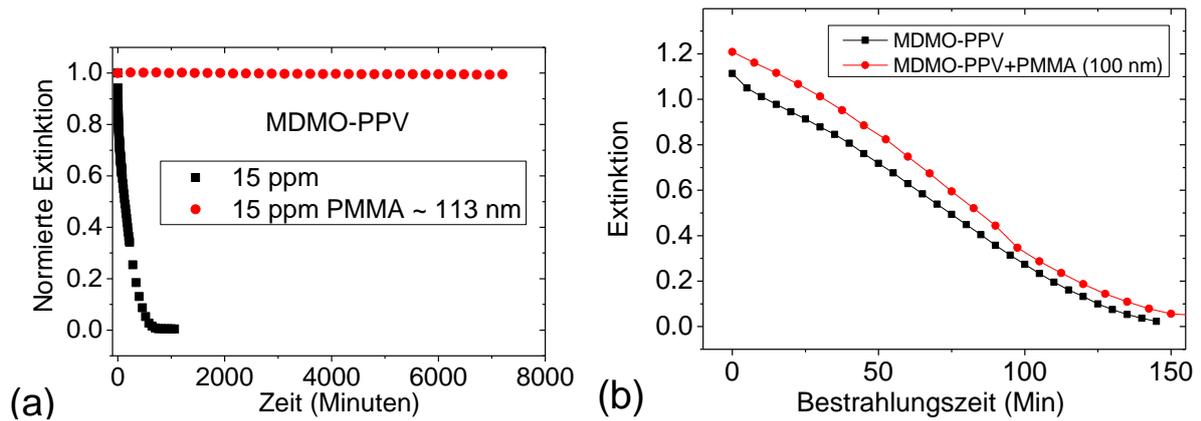
A. 6: Zuordnung der Reaktionsprodukte im IR Spektrum von P3HT und MDMO-PPV.



A. 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines 280 nm dicken MDMO-PPV-Films a) vor Kontakt und nach einer 15 ppm ozonhaltigen Expositionszeit von b) 16 Stunden und c) 600 Stunden. Sekundärelektronen Detektionsmodus mit dem „lower“ Detektor.



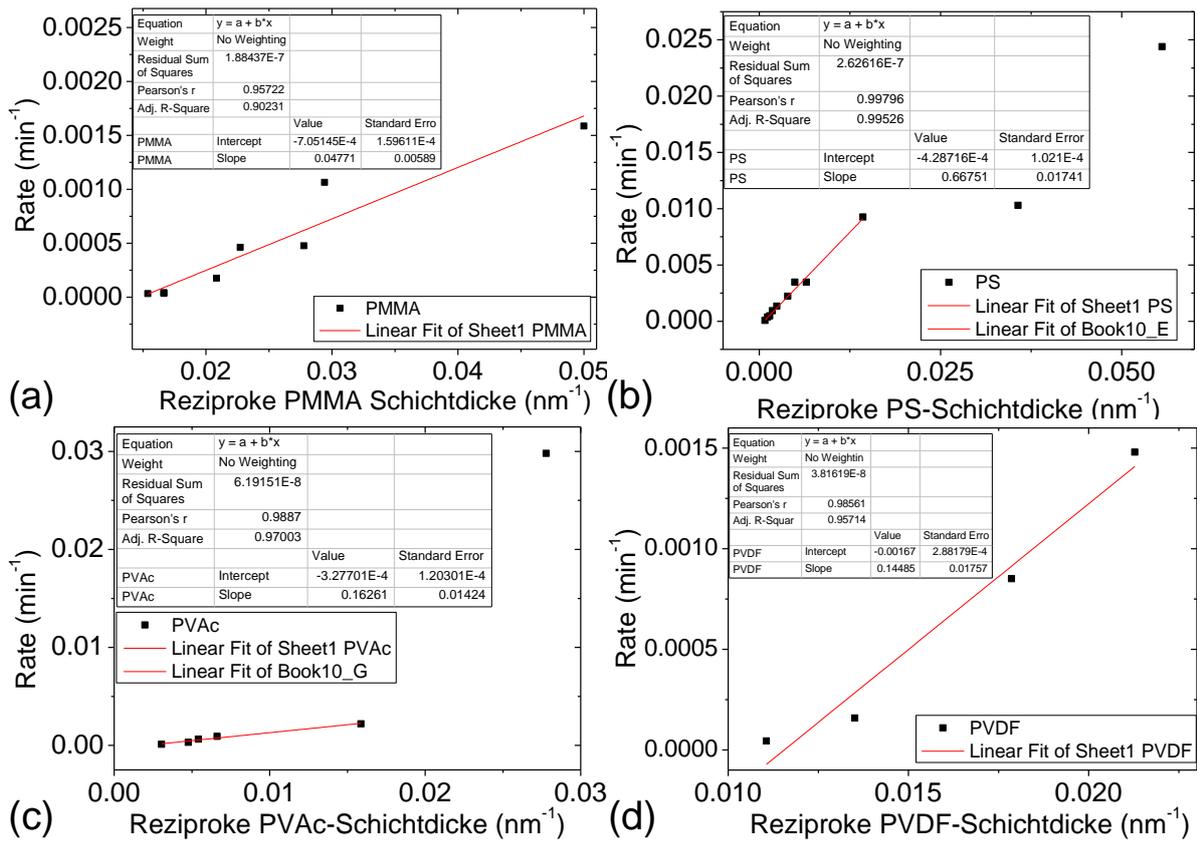
A. 8: AFM-Aufnahmen von P3HT (oben) und MDMO-PPV (unten) vor (links) und nachdem (rechts) der Film vollständig durch 15 ppm ozonhaltige Luft ausgebleicht wurde.



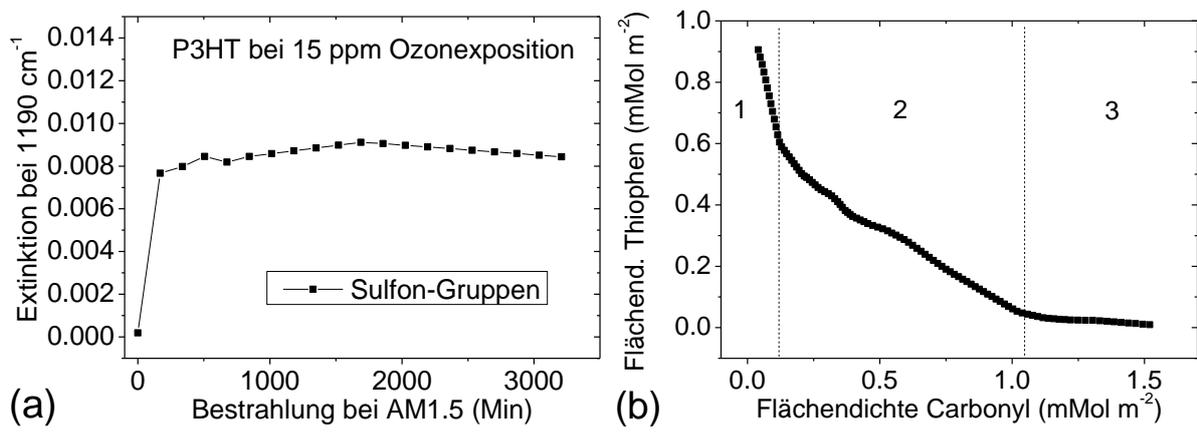
A. 9: a) Ozonolyse von einem 270 nm dicken MDMO-PPV-Film ohne (schwarz) und mit 113 nm PMMA-Schicht (rot) in 15 ppm Ozonatmosphäre. Kontrollexperiment für die allgemein anwendbare schützende Wirkung gegenüber Ozon von PMMA-Schutzschichten auf halbleitenden Polymeren. b) Photo-Oxidation von MDMO-PPV mit einer Schichtdicke von 205 nm ohne (schwarz) und mit 100 nm PMMA-Schutzschicht (rot) in trockener synthetischer Luft unter Bestrahlung mit AM1.5.

Probe	1	2	3	4	5	6
Extinktion (510 nm)	1.17	1.183	1.215	1.176	1.279	1.175
P3HT-Dicke (nm)	223	225	231	224	244	224
Gesamt Schichtdicke (PMMA + P3HT) (nm)	288	285	291	268	284	244
PMMA-Dicke (nm)	65	60	60	44	40	20
Rauheit PMMA (nm)	2.4	2.1	1.9	1.5	1.4	1.1

A. 10: Probenparameter des Zweischichtsystems aus PMMA-Schutzschicht auf P3HT.



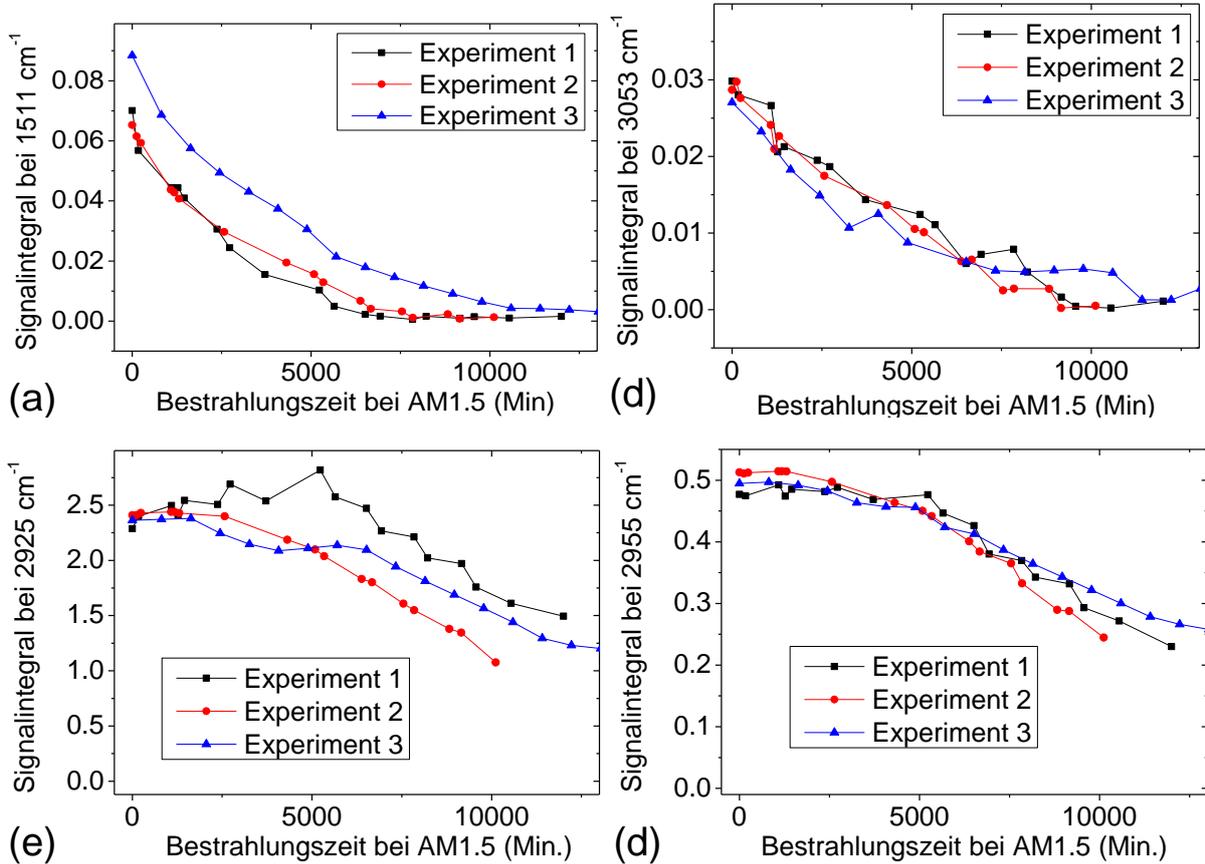
A. 11: Bestimmung des Produktes aus Permeabilität und Ozonpartialdruck  $[P \cdot p(O_3)]$  über lineare Anpassung nach  $\frac{\Delta n}{A \cdot \Delta t} = \frac{P \cdot p(O_3)}{d}$ . Die Rate ist gegen die reziproke Schichtdicke der Schutzfilme a) PMMA, b) PS, c) PVAc und d) PVDF aufgetragen.



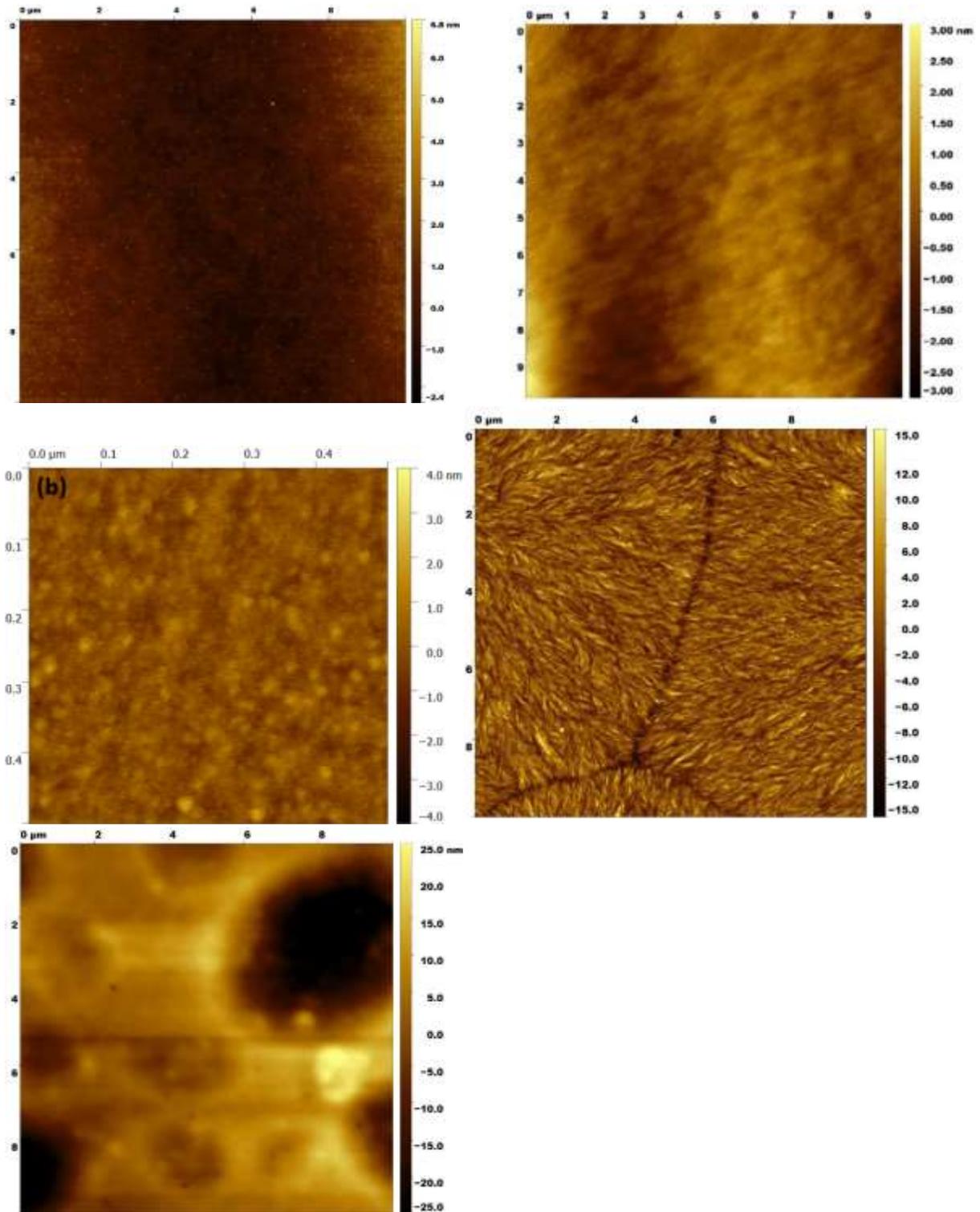
A. 12: Analyse der a) Sulfongruppe bei Ozon-Oxidation (15 ppm) und b) der Thiophengruppe aufgetragen gegen die Carbonylgruppe (E-E-Auftragung).

	$V_c/10^{-6} \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$	$T_c/K$
CO <sub>2</sub>	94	304
O <sub>3</sub>	89	261
O <sub>2</sub>	74	155

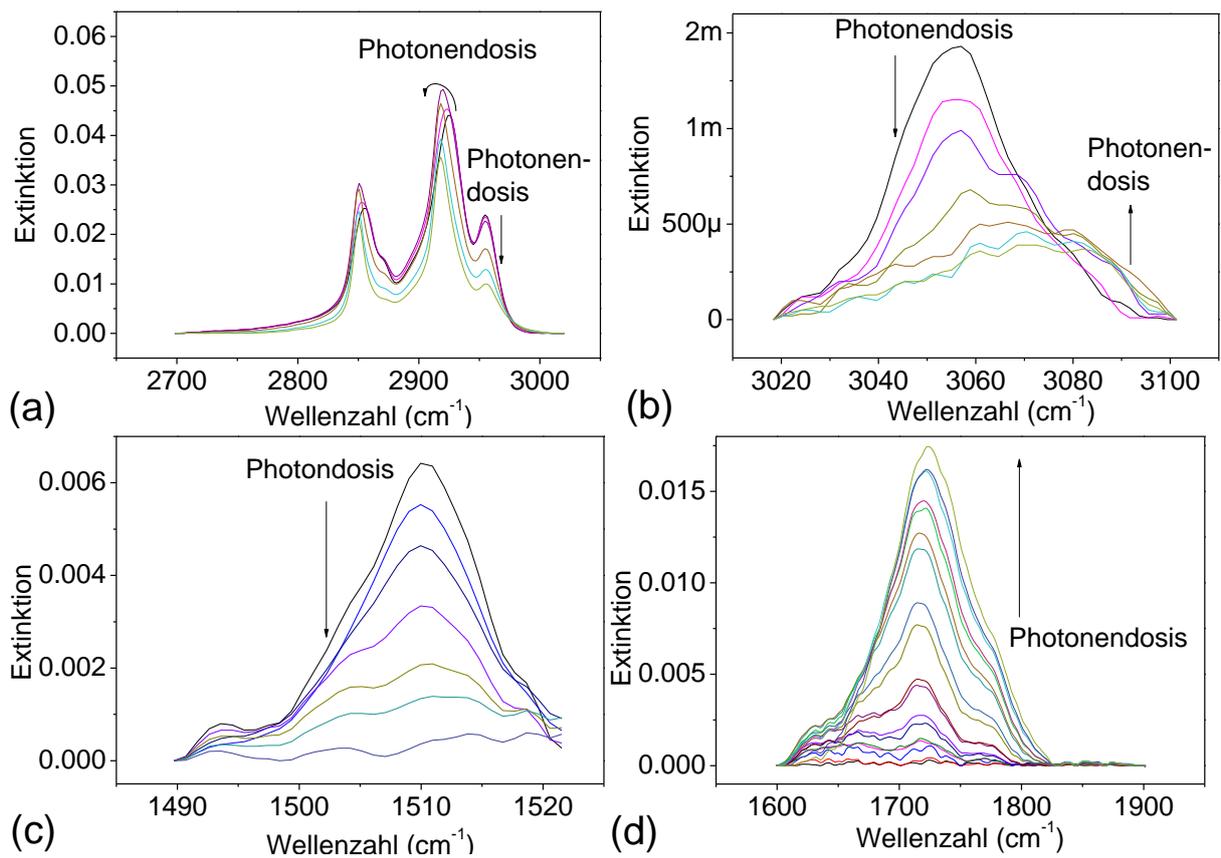
A. 13: Kritische Volumina ( $V_c$ ) und kritische Temperaturen ( $T_c$ ) von CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and O<sub>2</sub>. <sup>328–331</sup>  
<https://encyclopedia.airliquide.com/ozone>, (14.02.2018)



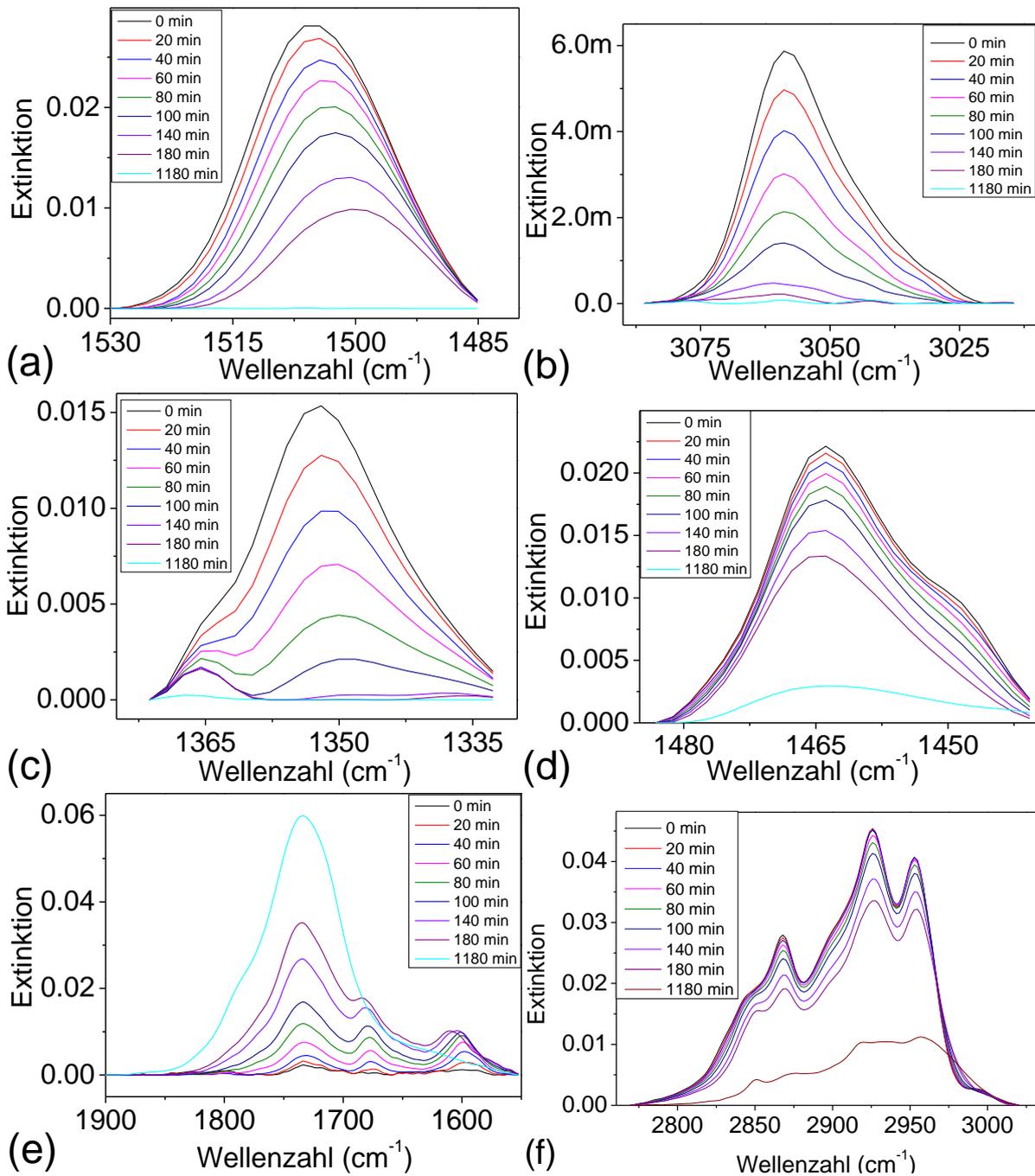
A. 14: Vergleich der experimentellen Wiederholungen des Photo-Oxidationsversuchs von P3HT-Filmen bei AM1.5 in synthetischer Luft. Die Signale der einzelnen Schwingungssignale werden jeweils integriert und gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Abgebildet wurde die Kinetik von a) Thiophen-Ring, b) aromatische CH-Schwingungen, c) Methylene-Signale und d) Methyl-Gruppen.



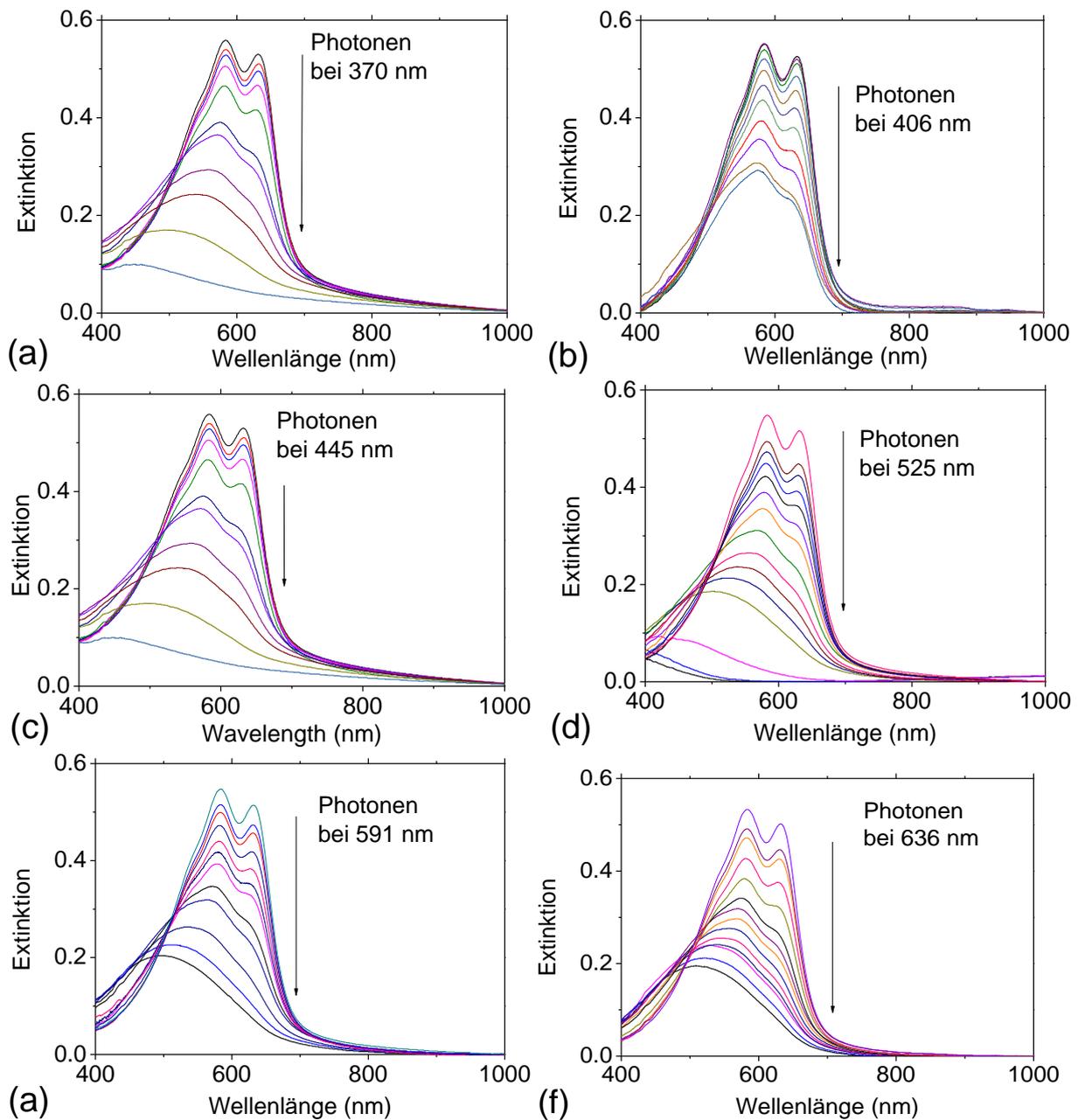
A. 15: Topographie der Polymerschicht, die über 230 nm P3HT-Filme aufgebracht wurden. AFM-Aufnahmen von a) PS, b) PVAc, c) PMMA, d) PVDF, e) PVAI.



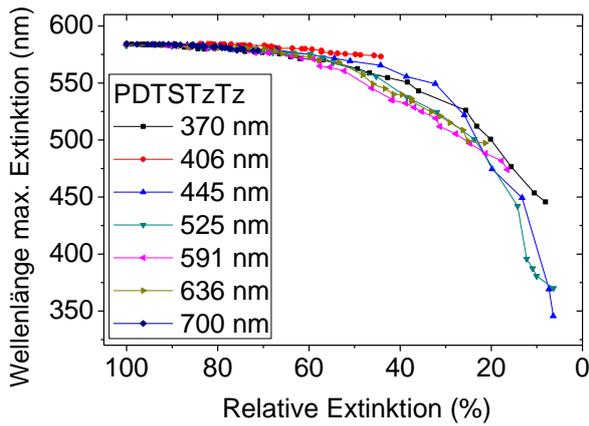
A. 16: Basislinienkorrigierte FTIR-Reaktionsspektren der Photo-Oxidation von P3HT bei Bestrahlung mit AM1.5. Abgebildet sind die zur Auswertung ausgewählten P3HT Schwingungsbanden der a) Methyl- und Methylen-Gruppen, b) aromatische CH, c) Thiophen und d) Carbonyl-Reaktionsprodukte.



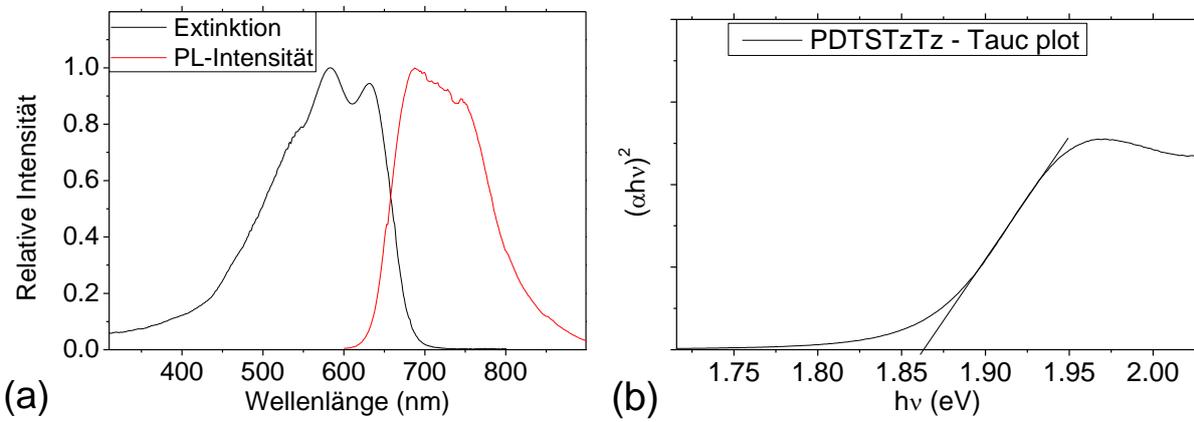
A. 17: Basislinienkorrigierte FTIR-Reaktionsspektren der Photo-Oxidation von MDMO-PPV bei Bestrahlung mit AM1.5. Abgebildet sind die zur Auswertung ausgewählten Schwingungsbanden der a), Ring Streckschwingung, b) aromatische CH, c) Ether Streckschwingung, d) CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub> Deformation, e) Carbonyl-Reaktionsprodukte und f) Methyl- und Methylen-Gruppen.



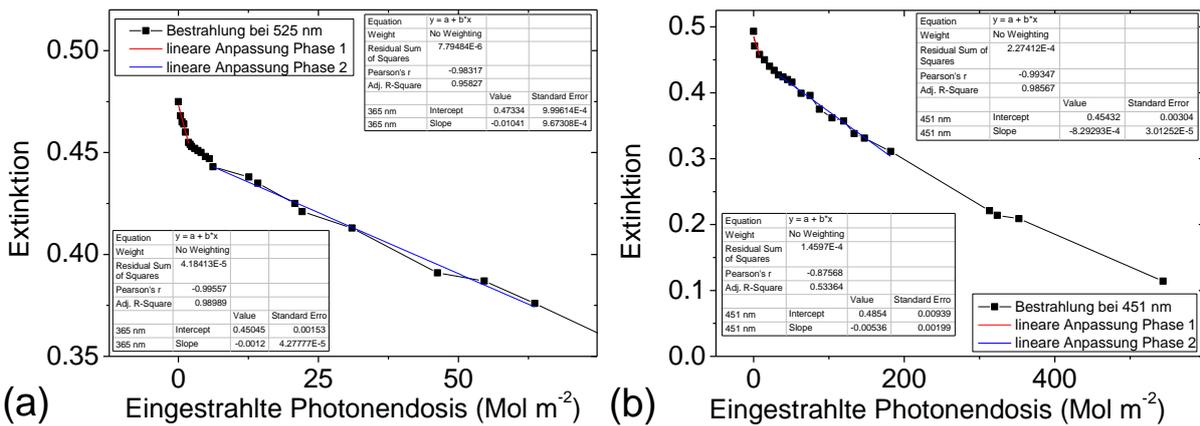
A. 18: Wellenlängenabhängige Photo-Oxidation von PDTSTzTz in trockener synthetischer Luft bei einer eingestrahnten monochromatischen Wellenlänge a) 370 nm, b) 400 nm, c) 445 nm, d) 525, e) 591 nm, f) 636 nm und 700 nm.



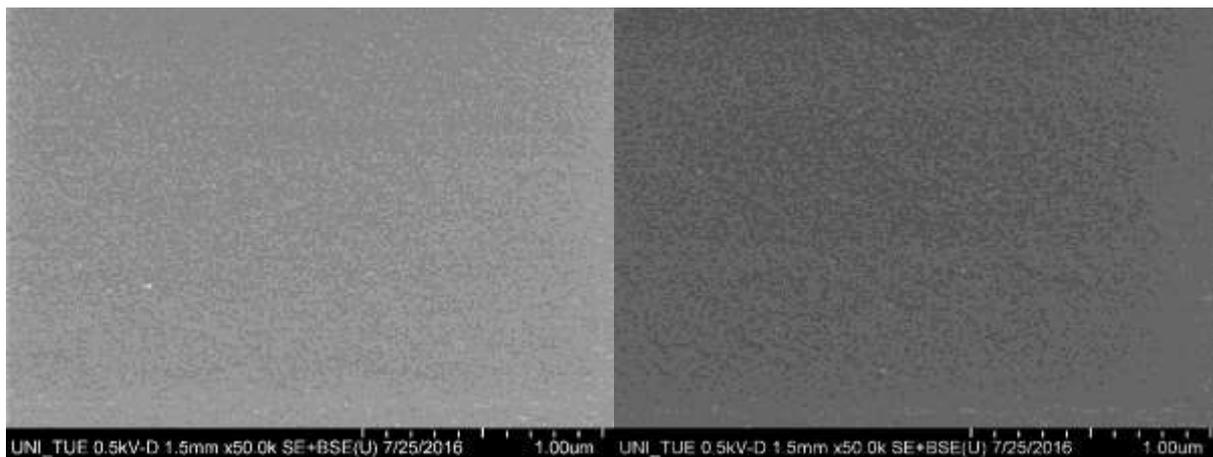
A. 19: Wellenlängenverschiebung der maximalen Extinktion von PDTSTzTz.



A. 20: Spektrale Auswertung von PDTSTzTz: a) Vergleich zwischen Extinktion und PL-Intensität und b) Tauc-Auftragung zur Bestimmung der Bandlücke von PDTSTzTz.

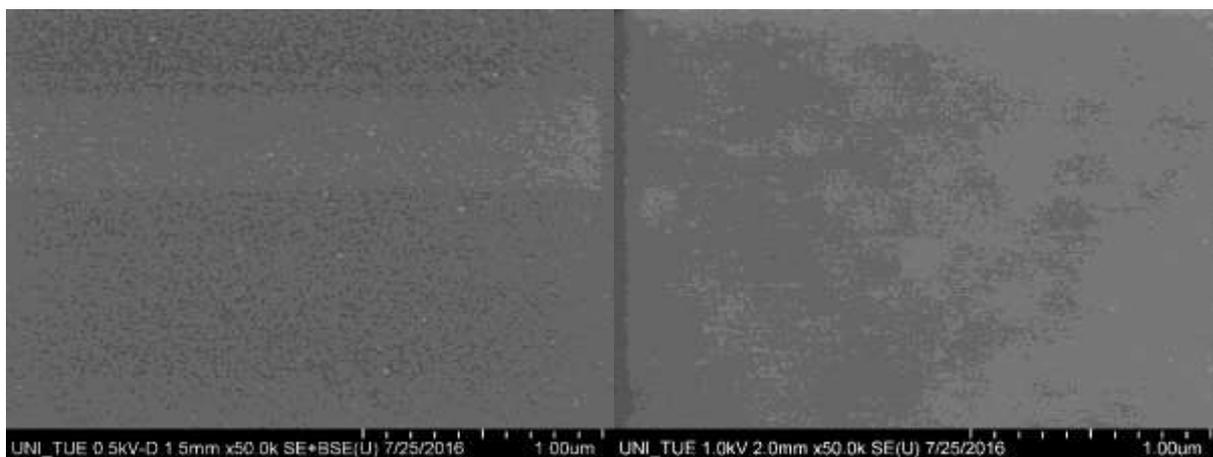


A. 21: Exemplarische Darstellung der Bestimmung von Phase 1 (rot) und Phase 2 (blau) durch lineare Anpassung der unterschiedlichen Bereiche. Der lineare Fit für Phase 1 wird bis zu einem Extinktionsverlust von 5 % angepasst. Phase 2 wird über eine lineare Anpassung zwischen 75 und 50 % relativer Extinktion ermittelt. Die Beispiele wurden unter den monochromatischen Bestrahlungswellenlängen a) 525 nm (Anfangsbereich vergrößert dargestellt) und b) 451 nm in trockener synthetischer Luft oxidiert.



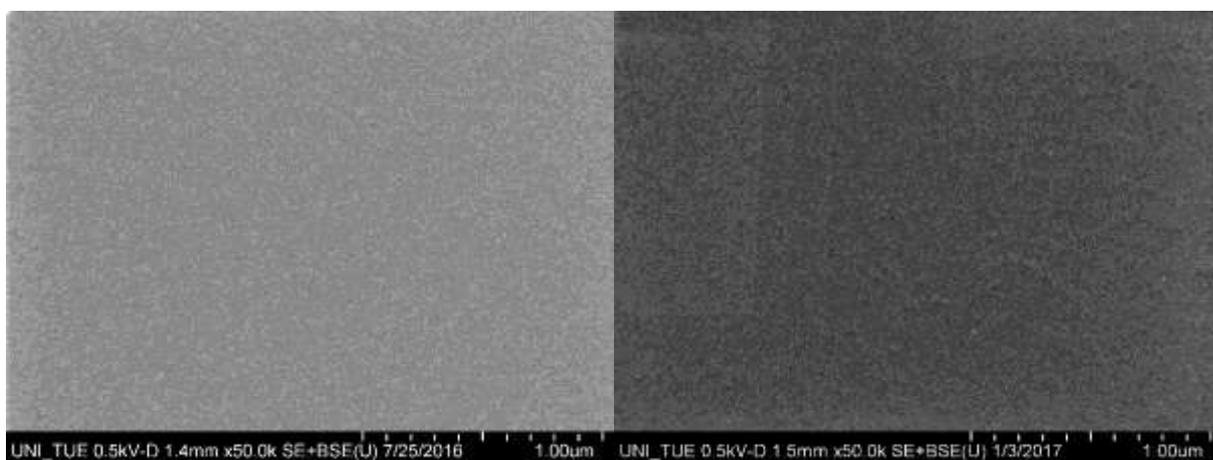
SI7a: 370 nm

SI7b: 406 nm



SI7c: 451 nm

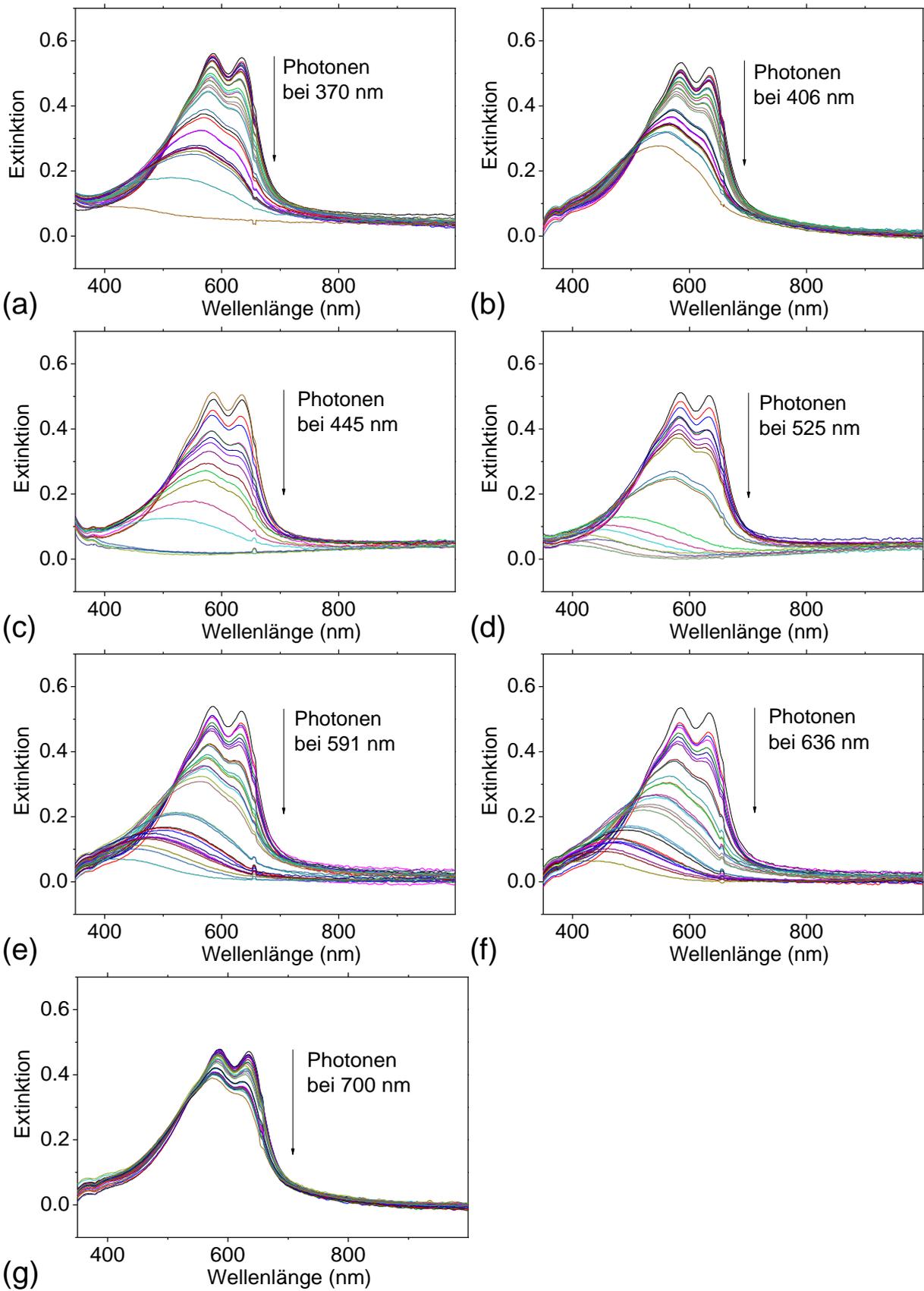
SI7d: 525 nm



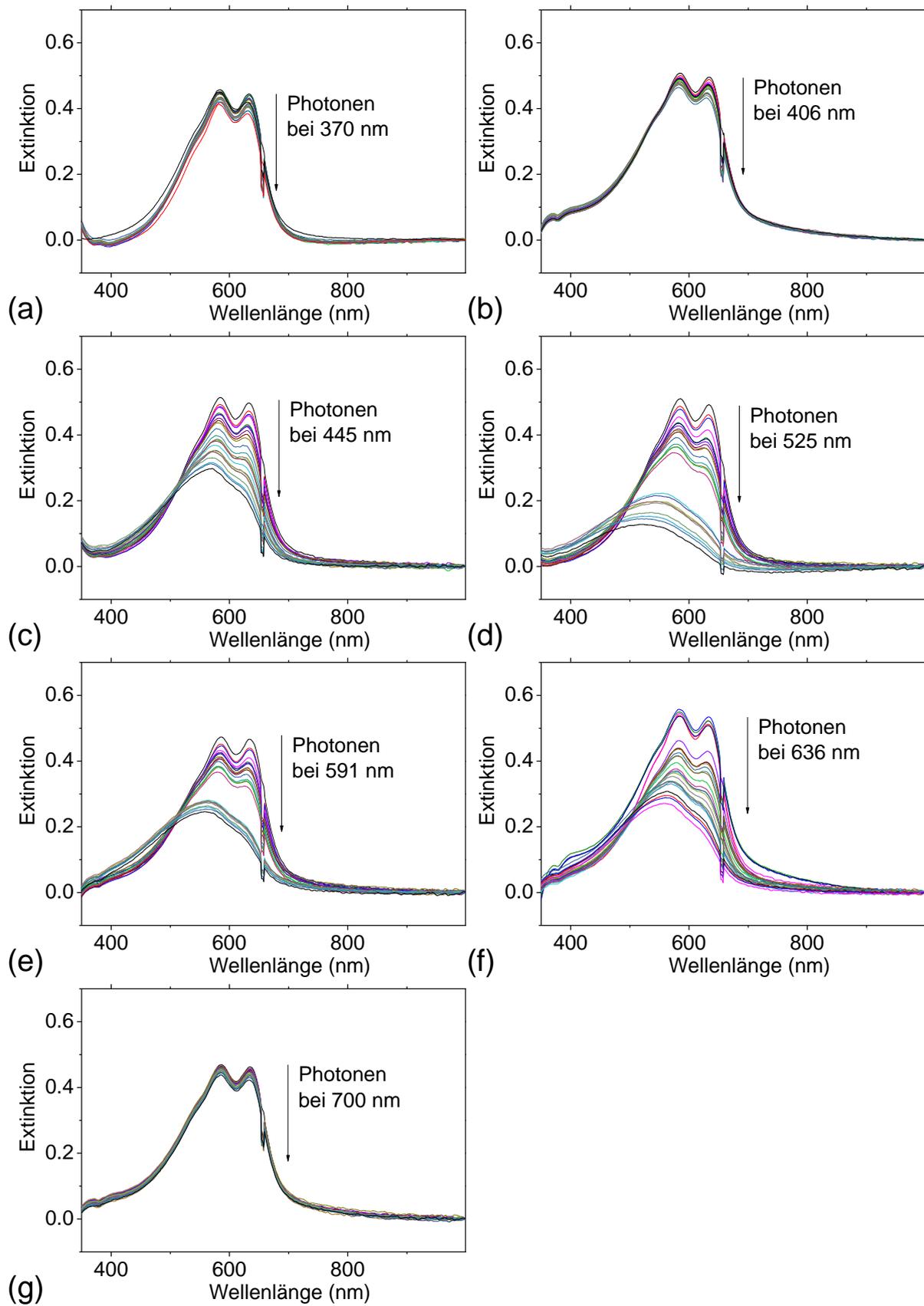
SI7e: 591 nm

SI7f: 636 nm

A. 22: REM-Aufnahmen von PDTST<sub>z</sub>T<sub>z</sub> nach einer Photo-Oxidation mit eingestrahelter Wellenlänge von a) 370 nm, b) 406 nm, c) 445 nm, d) 525, e) 591 nm und f) 636 nm.



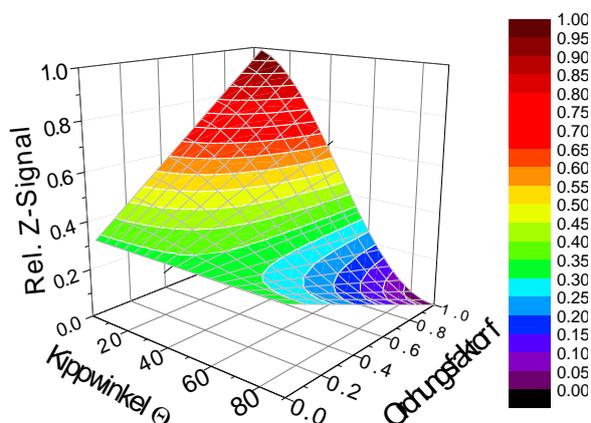
A. 23: Wellenlängenabhängige Photo-Oxidation von PDTSTzTz in synthetischer Luft mit 100 % Luftfeuchtigkeit bei einer eingestrahlt monochromatischen Wellenlänge a) 370 nm, b) 400 nm, c) 445 nm, d) 525, e) 591 nm, f) 636 nm und 700 nm.



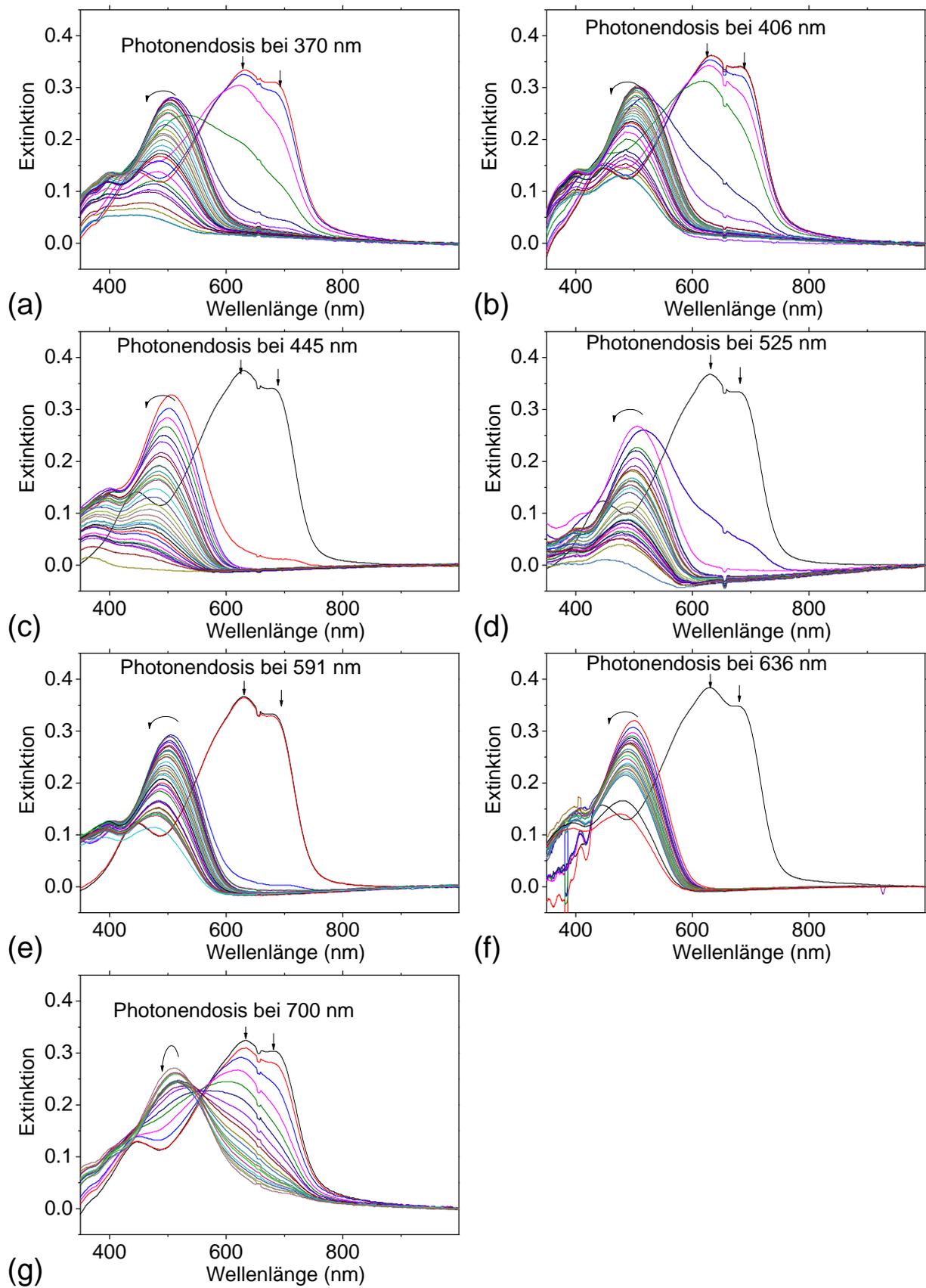
A. 24: Wellenlängenabhängige Photolyse von PDTSTzTz in Stickstoffatmosphäre bei einer eingestrahelten monochromatischen Wellenlänge a) 370 nm, b) 406 nm, c) 445 nm, d) 525 nm, e) 591 nm, f) 636 nm und g) 700 nm.

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ] (Experiment)	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ] (DFT-Rechnung, F = 0.97)	Zuordnung
3050 (W)	3074	C-H, aromatisch, v,
2956 (S)	2963	C-H, CH <sub>3</sub> , $\omega_{as}$
2923 (S)	2927	C-H, CH <sub>2</sub> , $\omega_{as}$
2871 (S)	2917	C-H, CH <sub>3</sub> , $\omega_s$
2852 (S)	2885	C-H, CH <sub>2</sub> , $\omega_s$
1535 (M)	1533	C=C, Thiophenring
1508 (Schulter) (2)	1509	C=C, Thiophenring
1488 (M)	1480	Aliphatische Seitenkette mit Beiträgen vom Thiophenring.
1445-1470 (S)	1446-1468	C-H <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , $\delta$ , Deformation der aliphatischen Seitenkette mit Beiträgen vom Thiophenring.
1400 (M)	1400	C=N, thiazolothiazol, in plane
1377 (W)	1381	Gerüstschwingung
1357 (M)	1357	Schaukel- und Biegeschwingung (im Bereich von 2 cm <sup>-1</sup> ) der Si-verbrückten Bithiophene
1306 (2)	1322	C-N, thiazolothiazol, in plane
1260 (M)	1267	CH <sub>2</sub> , Deformation der Seitenkette der Si-Thiophene,
1240 (W)	1241	C-H, symmetrische Biegeschwingung der Si-verbrückten Thiophene
1165 (M)	1163	C-H, Si-verbrückten Thiophene, Deformation
1152 (M)	1149	C-H, Si-verbrückten Thiophene, sym. Biegeschwingung
1111 (S)	1105	C-H <sub>3</sub> , C-H <sub>2</sub> , Seitenkette Deformation
1061 (W)	1061	C-H, aromatic, Thiophen with aliphatic side chain, conformation 2
1020 (M)	1020	C-H, aromatic, Thiophen with aliphatic side chain, conformation 1
945 (W)	934	Thiazolothiazol
903 (W)	906	Arom. C-H, out-of-plane

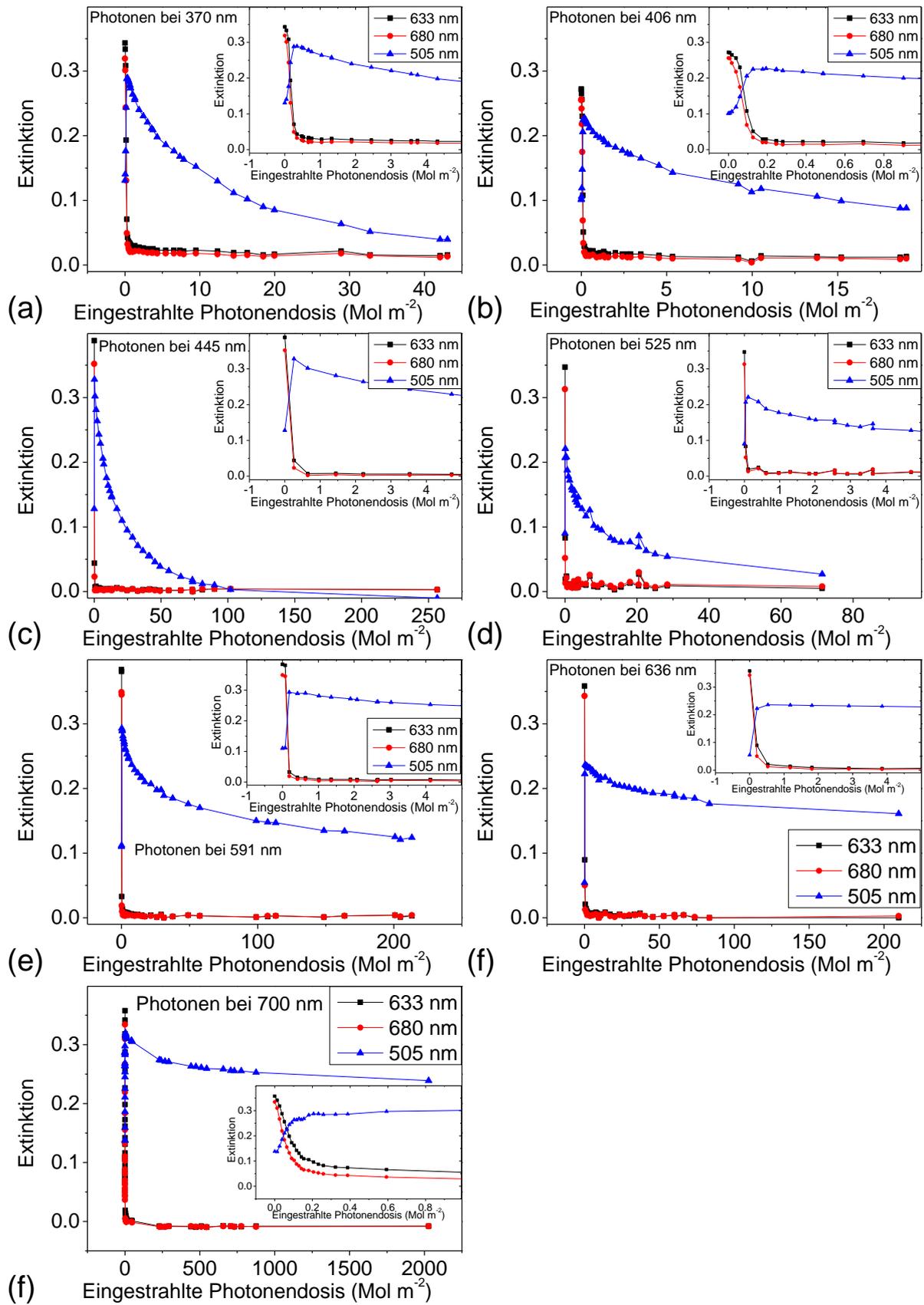
A. 25: Zuordnung der experimentellen Schwingungssignale von PDTSTzTz im FTIR mithilfe von DFT-Rechnungen.



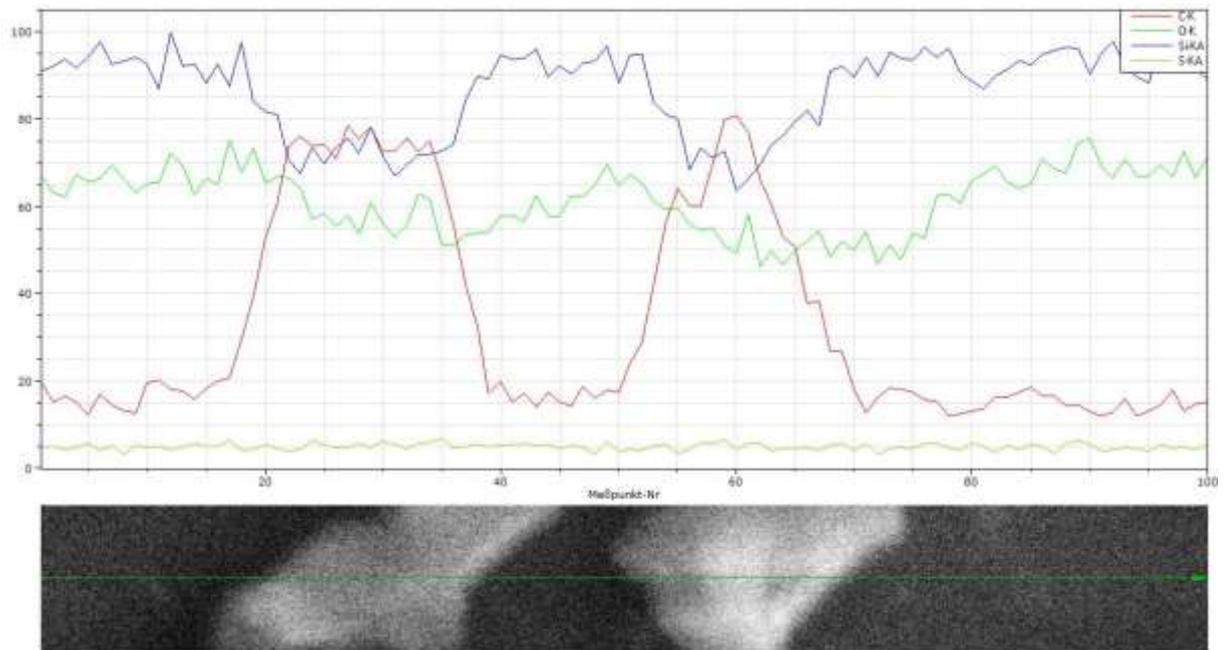
A. 26: Simulation des relativen Z-Signals in Abhängigkeit von Kippwinkel und Ordnungsfaktor  $f$ .  
Formel:  $I_Z^{rel.} = f[\cos(\theta)]^2 - \frac{f}{3} + \frac{1}{3}$



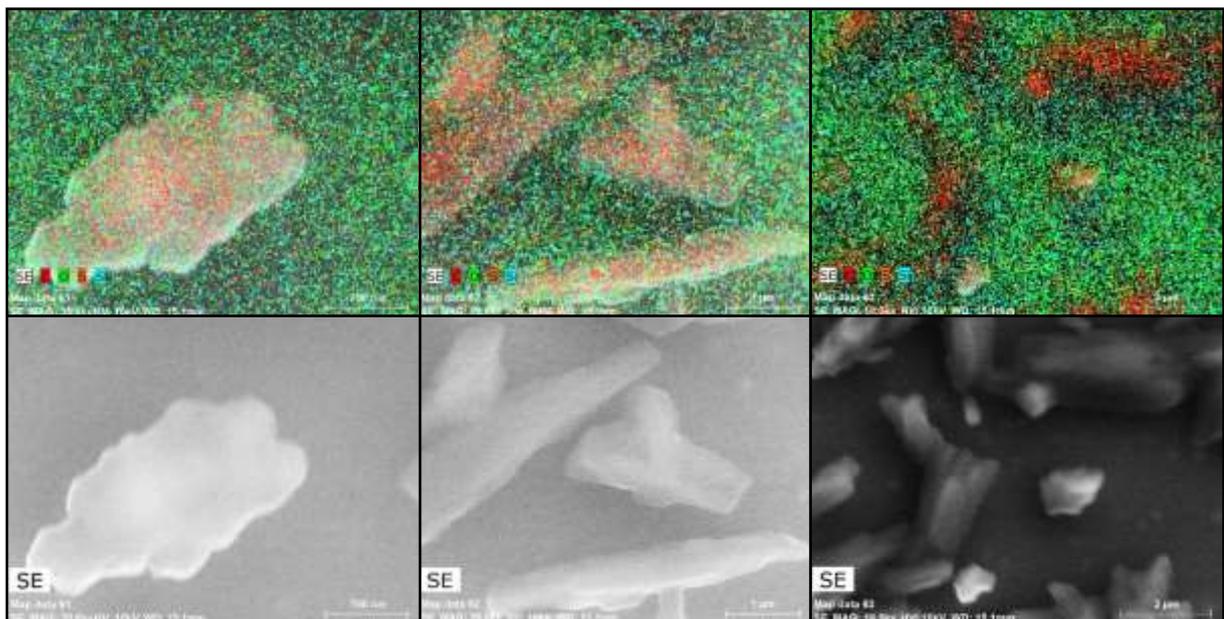
A. 27: Reaktionsspektren einer Photo-Oxidation von PCPDTzTBTT in synthetischer Luft bei 0 % relativer Luftfeuchte. Die jeweilige Bestrahlungswellenlänge beträgt a) 370, b) 406, c) 445, d) 525, e) 591, f) 636 und g) 700 nm.



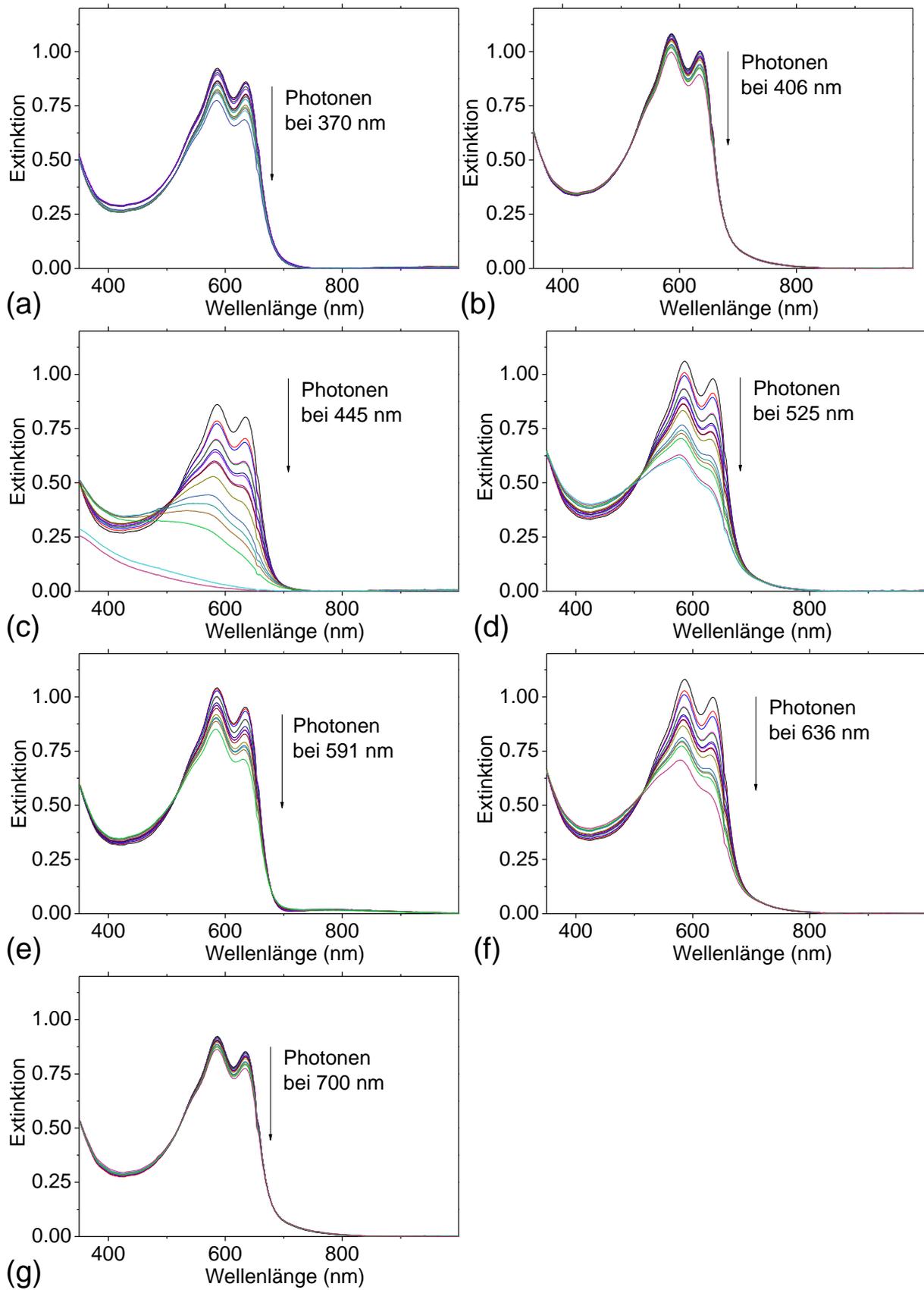
A. 28: Photo-Oxidationskinetik von PCPDTzTBTT in trockener synthetischer Luft bei den Bestrahlungswellenlängen a) 370, b) 406, c) 445, d) 525, e) 591, f) 636 und g) 700 nm.



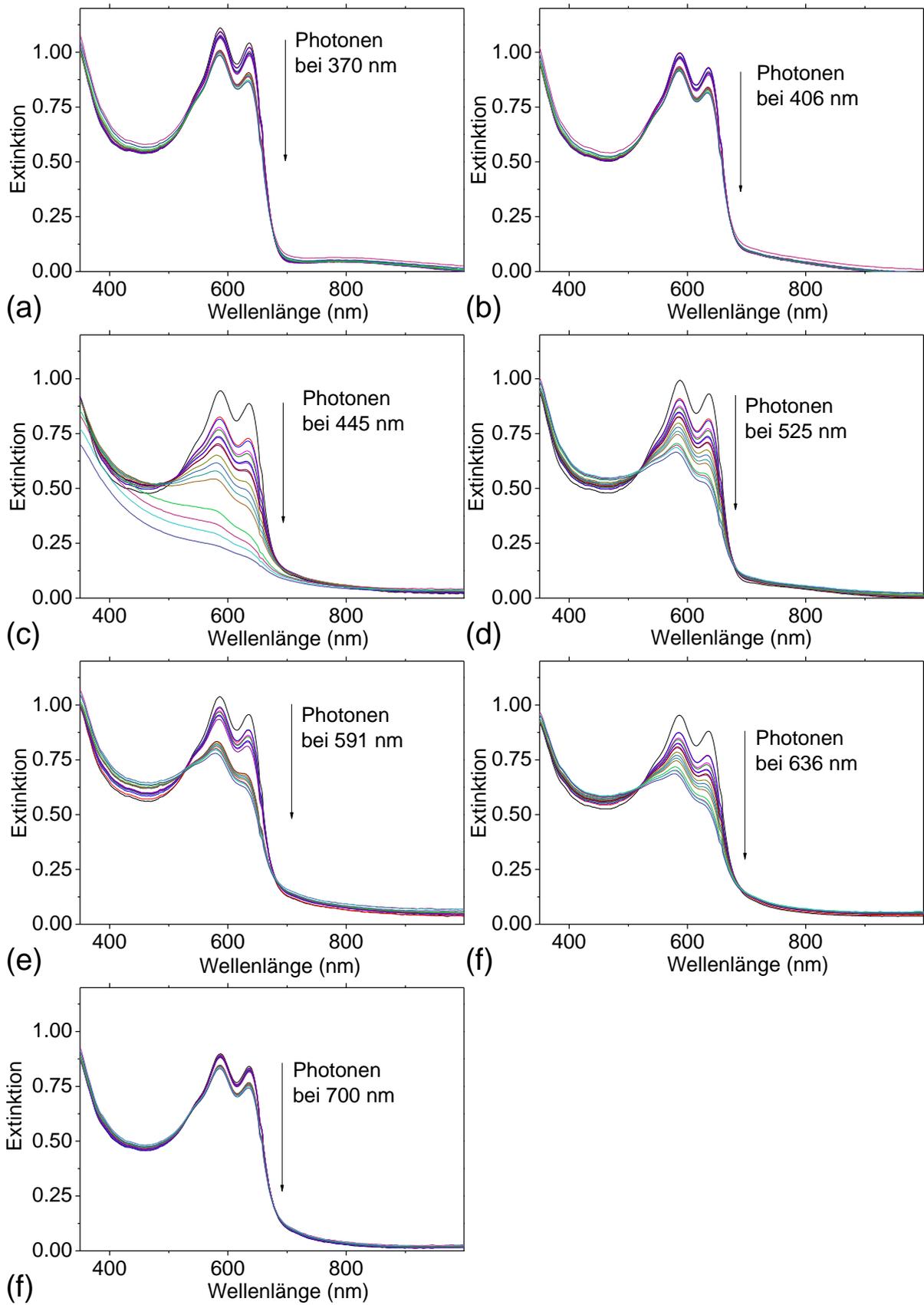
A. 29: EDX-Linienscan von PDTSTzTz-PCBM-Filmmischung auf einem Glassubstrat. Die Liniennmessung passiert zwei Inseln und stellt Kohlenstoff in Rot, Sauerstoff in Grün, Silizium in Blau und Schwefel in Gelb dar.



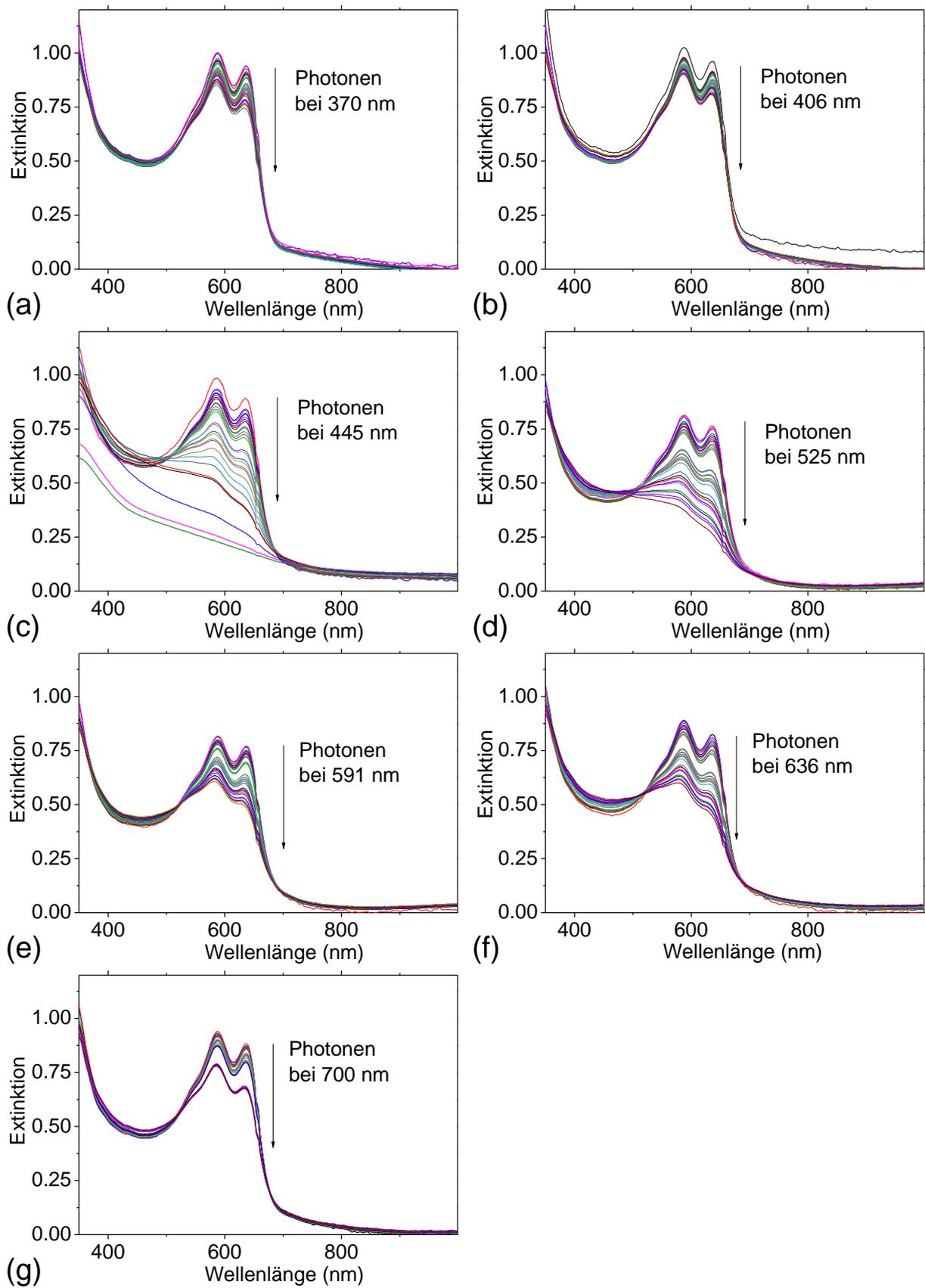
A. 30: Ortsaufgelöstes EDX von PDTSTzTz-PCBM-Filmmischung auf einem Glassubstrat. Die Flächenrastermessung wurde an drei unterschiedlichen Positionen und mit verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen. In Weiß sind die Sekundärelektronen der REM-Messung dargestellt, überlagert von Kohlenstoff in Rot, Sauerstoff in Grün, Silizium in Türkis und Schwefel in Orange.



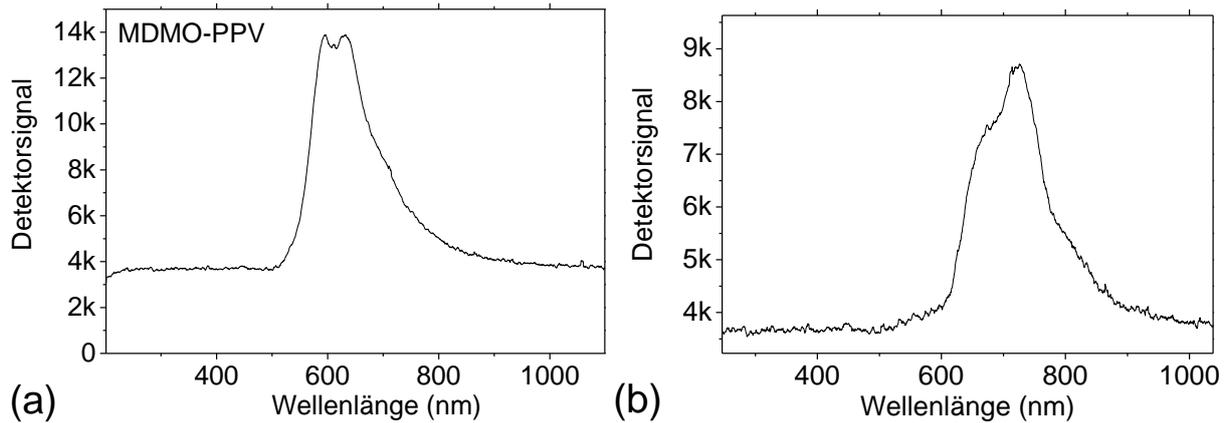
A. 31: Reaktionsspektren von PDTST<sub>z</sub>Tz:PCBM-Mischungen (1:1).



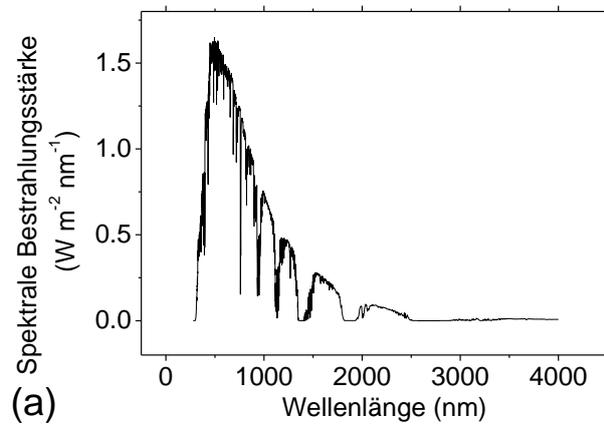
A. 32: Reaktionsspektren von PDTSTzTz:PCBM-Mischungen (1:1,5).



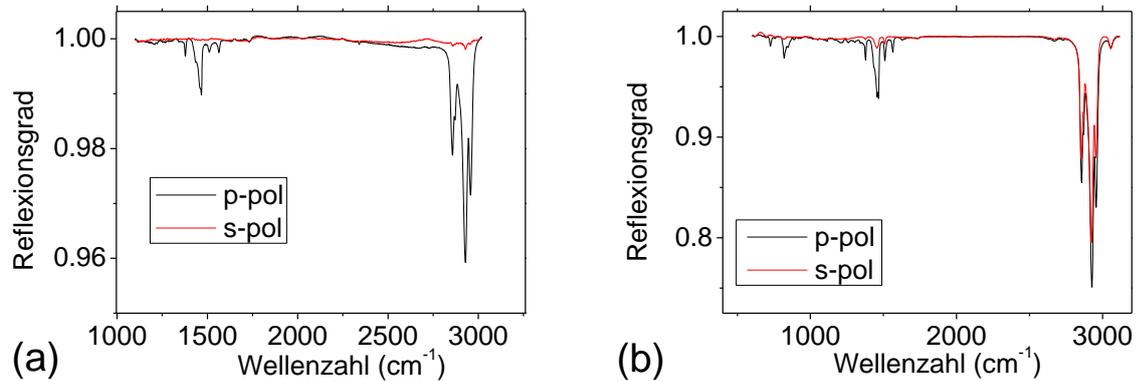
A. 33: Reaktionsspektren von PDTST<sub>z</sub>Tz:PCBM-Mischungen (1:2).



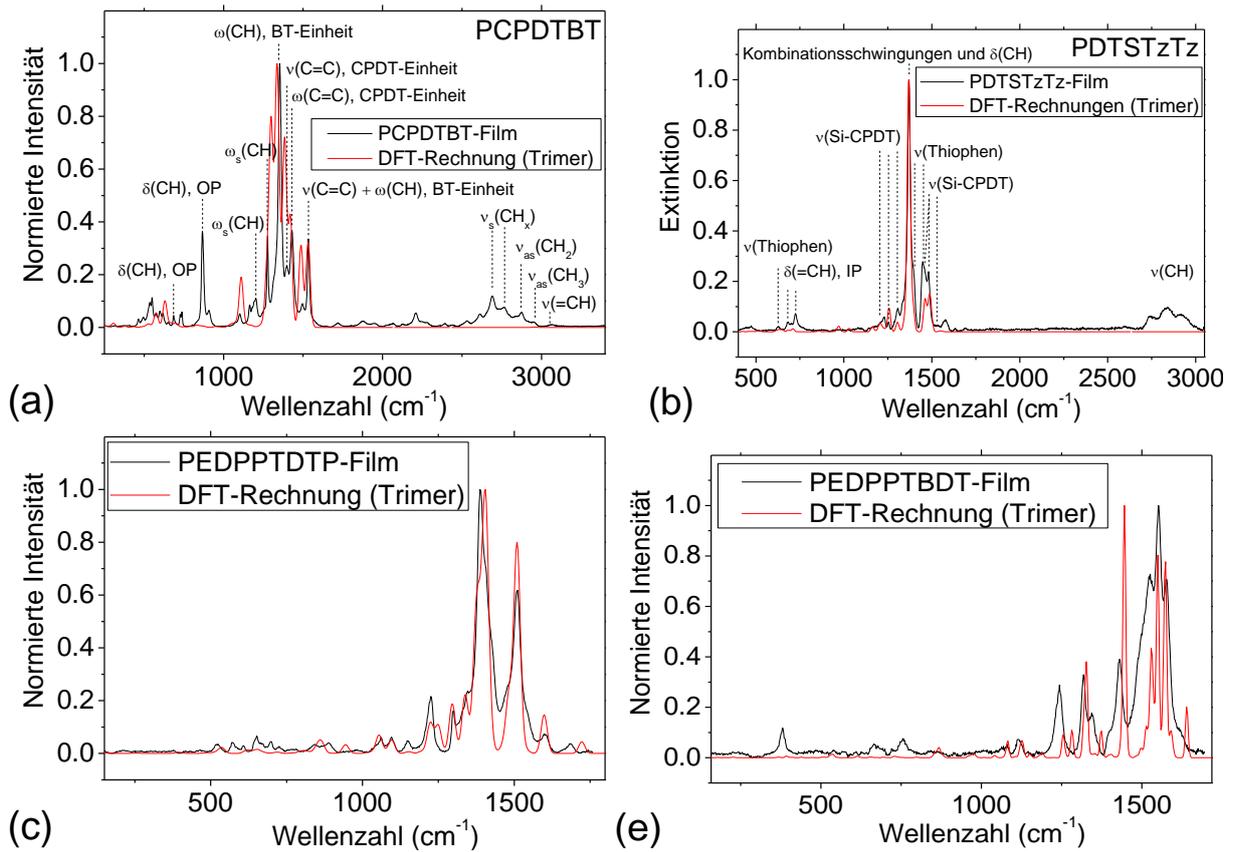
A. 34: Fluoreszenzspektren von a) MDMO-PPV und b) P3HT.



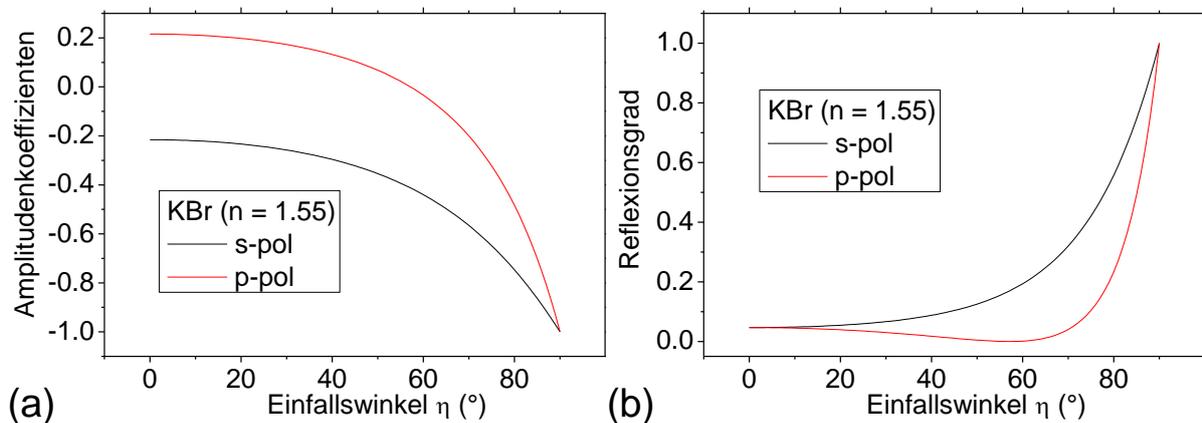
A. 35: Luftmasse Standard a) von AM1.5.<sup>361</sup>



A. 36: Auswahlregel der Absorption von polarisiertem Licht im mittleren IR für Filme auf Metallsubstraten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die P3HT-Filmdicke beträgt a)  $\sim 300$  nm und b)  $\sim 1500$  nm auf einem goldbedampftem ( $>100$  nm) Si-Waver.



A. 37: Raman-Spektren und DFT-Rechnungen der Trimere mit Ethyl-Seitenketten in Gasphase von a) PCPDTBT, b) PDTSTzTz, c) PEDPPTDTP und d) PEDPPTBDT.



A. 38: a) Amplitudenkoeffizienten und b) Reflexionsgrad  $R$  der Reflexion für die Grenzfläche Luft-KBr unter der Annahme, dass im Infrarotbereich von KBr keine Absorption stattfindet. Die Auftragung stellt die Koeffizienten von s- (schwarz) und p-polarisierter (rot) Strahlung im Einfallswinkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  dar. Wird Streuung und Absorption vernachlässigt ergibt sich der Transmissionsgrad  $T = 1 - R$ .

Zuordnung	P3HT	PCPDTQ	PDTSTzTz	Richtung
<b>v(=CH) aromatisch</b>	3054	3060	3054	XY
<b>v(=CH) aromatisch</b>				XY
<b>v<sub>as</sub>(-CH<sub>3</sub>) aliphatisch</b>		2956	2955	XYZ
<b>v<sub>as</sub>(-CH<sub>2</sub>) aliphatisch</b>		2924	2923	XYZ
<b>v<sub>s</sub>(-CH<sub>3</sub>) aliphatisch</b>		2870	2870	XYZ
<b>v<sub>s</sub>(-CH<sub>2</sub>) aliphatisch</b>		2853	2851	XYZ
<b>ω<sub>4</sub>, Thiophen</b>	1563		1550	XY
<b>C=C, C=N</b>		1563	-	
<b>ω<sub>3</sub>, Thiophen</b>	1510			X
<b>Thiophen</b>	-	-	1491	XY
			456	
	-	-	1356	
<b>CH<sub>2</sub>, δ, Wippschwingung</b>				
<b>v<sub>as</sub>, Thiophen</b>				
<b>=CH, Gerüstschwingung (OP)</b>	820			
<b>CH (OP)</b>		694	610	

A. 39: Richtungen der Übergangsdipolmomente ausgewählter Schwingungen für die Polymere P3HT, PDTSTzTz und PCPDTQ. Bestimmung der Vektoren anhand von DFT-Rechnungen.

Debe Winkel Theta:

$$= \text{GRAD}(\text{ARCSIN}(\text{WURZEL}((1+\text{Rzx} + ((1-f)/(3*f)) * ((1-\text{Ryx}) * (1+\text{Rzx}) - \text{Ryx} * (1-\text{Rzx}))) / (1+\text{Ryx}+\text{Rzx}))))$$

Gleichung (60) für den Winkel Theta:

$$= \text{GRAD}(2 * \text{ARCTAN}(\text{WURZEL}((4*f-\text{Ryx}+2*\text{Rzx}+4*f*\text{Ryx}+4*f*\text{Rzx}-2*\text{WURZEL}(3)*\text{WURZEL}(f)*\text{WURZEL}((\text{Ryx}+\text{Rzx}+1)*(f-\text{Ryx}+2*\text{Rzx}+f*\text{Ryx}+f*\text{Rzx}-1))-1)/(2*f+\text{Ryx}-2*\text{Rzx}+2*f*\text{Ryx}+2*f*\text{Rzx}+1))))$$

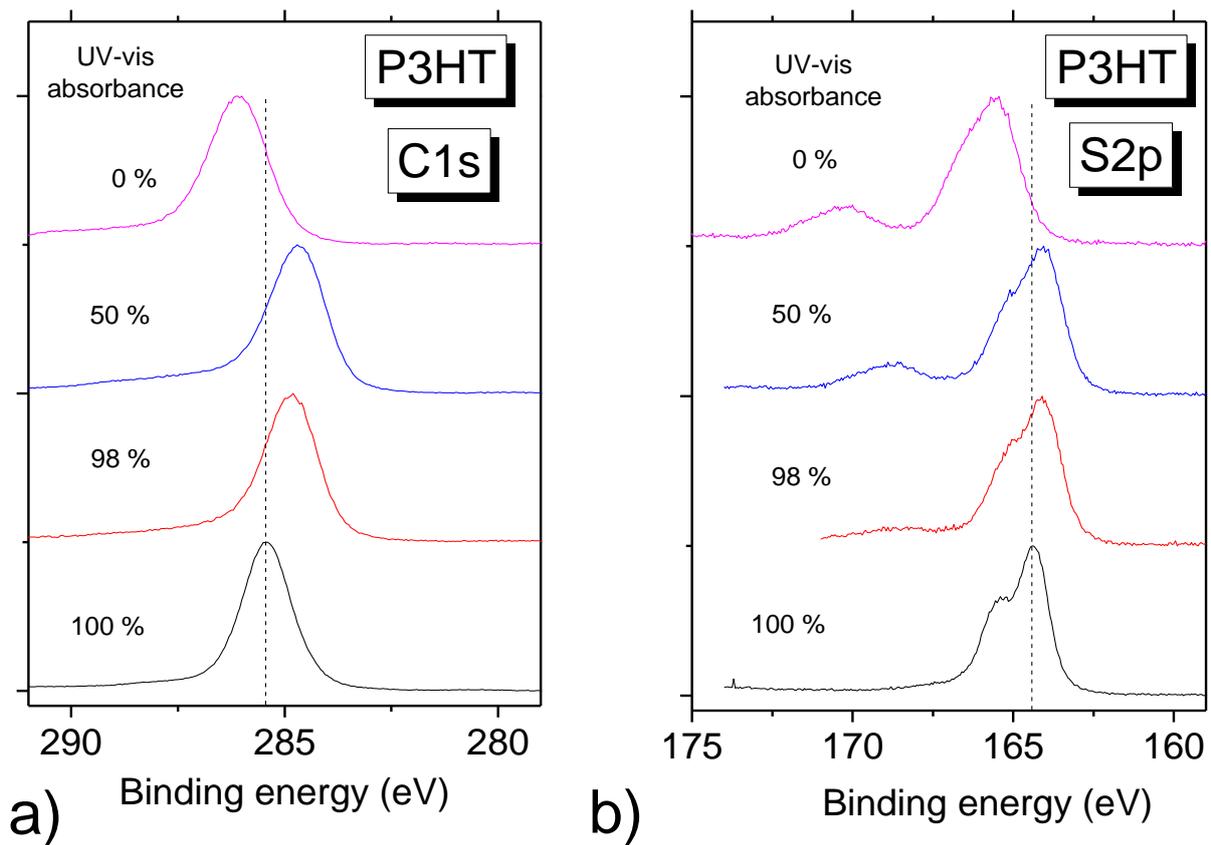
A. 40: Excel-Rechnung als Beispiel einer numerischen Überprüfung der Lösung aus Matlab mit der Lösung von Debe ergibt eine Genauigkeit von 15 Stellen, die der doppelten Genauigkeit der Gleitkomma-Zahlenformat bei 64 Bit („double precision“) entspricht.<sup>88</sup>

Zuordnung	PCPDTBT	PCPDTTBTT	PCPDTBBT	PCPDTTBTT	Richtung
<b>CPDT, <math>\nu(=CH)</math> aromatisch<sup>154</sup></b>	3102	3102	3102	3102	XY
<b>BT, <math>\nu_s(=CH)</math> aromatisch</b>	3066	3066	-	3066	Y
<b>BT, <math>\nu_{as}(=CH)</math> aromatisch<sup>154</sup></b>	3029	3036			
<b><math>\nu_{as}(-CH_3)</math> aliphatisch<sup>154</sup></b>	2955 <sup>154</sup>	2956	2957	2957	XYZ
<b><math>\nu_{as}(-CH_2)</math> aliphatisch<sup>154</sup></b>	2923 <sup>154</sup>	2924	2924	2926	XYZ
<b><math>\nu_s(-CH_3)</math> aliphatisch<sup>154</sup></b>	2869 <sup>154</sup>	2870	2870	2870	XYZ
<b><math>\nu_s(-CH_2)</math> aliphatisch<sup>154</sup></b>	2854 <sup>154</sup>	2855	2855	2855	XYZ
<b>BT, <math>-C=C=N-</math><sup>154</sup></b>	1571 <sup>154</sup>	1575	-	-	X
<b>BT, C=C Benzenringstreckschw.<sup>154</sup></b>	1561 <sup>154</sup>	1564	-	-	X
<b><math>\nu_s(\text{Thiophenring})</math><sup>154</sup>, CPDT</b>	1504 <sup>154</sup>	1500	1503	1493	
<b>BT, (IP)</b>	1479	1480	-	-	X
<b><math>\nu_s(\text{CPDT})</math><sup>154</sup></b>	1461 <sup>154</sup>	1464	1461	1462	X
<b>BBT</b>	-	-	1446	1447	
<b><math>\nu_{as}(\text{CPDT})</math></b>	1380	1380	1378	1381	X
<b>BBT</b>	-	-	1302	1303	X
<b>BT, (IP)</b>	1270	1271	-	-	Xy
<b><math>\tau(\text{CH}_2) + \text{CPDT} =\text{CH}</math><sup>154</sup></b>	1184 <sup>154</sup>	1177	1176	1181	X
<b><math>\delta(=CH)</math> aromomatisch, (IP)</b>	924	922	926	924	X
<b>Gerüstschwingung (OP)</b>	823	830	812	828	Z
<b>BBT</b>	-	-	799	801	Z
<b>CPDT</b>	698	695	697	691	Z+XY
<b><math>\omega</math>, (OP) CH-Wippschw.</b>	620	625	625	625	Z

A. 41: Zuordnung und Richtung des Übergangsdipolmomentes der FTIR-Schwingungsbanden von halbleitenden Polymeren mithilfe von DFT-Rechnungen.

Zuordnung	FBDT	TBDT	FCPDT	TCPDT	TDTP	Richtung
<b>v(=CH) aromatisch</b>	3063	3064			3062	XY
<b>v(=CH) aromatisch</b>	3032	3031			3033	XY
<b>v<sub>as</sub>(-CH<sub>3</sub>) aliphatisch</b>	2953	2957			2954	XYZ
<b>v<sub>as</sub>(-CH<sub>2</sub>) aliphatisch</b>	2927	2930			2923	XYZ
<b>v<sub>s</sub>(-CH<sub>3</sub>) aliphatisch</b>	2870	2854			2870	XYZ
<b>v<sub>s</sub>(-CH<sub>2</sub>) aliphatisch</b>	2854	2853			2853	XYZ
<b>v<sub>s</sub> (C=O) Carbonyl (IP)</b>	1678	1687	1679	1686	1684	Y
<b>Pyridinstreckschwingung, v<sub>s</sub></b>	1623	1629	1628	1626	1626	X
<b>Pyrrrolstreckschwingung, v<sub>s</sub></b>	1567	1561	1569	1559	1558	X
<b>EDPPF, v<sub>as</sub> Benzenring</b>	1535	-	1537	-	-	X
<b>CPDT (IP), v(-C=C), Ringsw.</b>	-	-	1503		-	
<b>CH<sub>2</sub>, δ, Seitenketten</b>	-	1465	-	1458	1464	-
<b>EDPPF, v<sub>as</sub> Benzenring</b>	1437	-	1441	-	-	-
<b>CPDT (IP) + δ, CH<sub>3</sub></b>	-	-	1380		-	
<b>v<sub>as</sub>, Pyrrrolstreckschw.</b>	-	-	1361	-	1412	X
<b>CH<sub>2</sub>, δ, Wippschwingung</b>	1360	1367	-	1364	-	-
<b>v<sub>as</sub>, Thiophen</b>	-	-	1180	1405	1502	X
<b>EDPPF (IP)</b>	1267	-	1260	-	-	-
<b>CH Benzen</b>	1257	-	1259	-	-	X
<b>Polymerrückgrat IP, CH</b>	1220	1230	-	-	1222	X
<b>CPDT (IP)</b>	-	-	1180		-	
<b>CH, Pyrridinringen</b>	-	-	1159	1160	1160	X
<b>CH<sub>2</sub>, Schaukelschwingung</b>	1158	1175	1096	1109	1110	-
<b>EDPPT (IP)</b>	-	1065	-	1064	1066	
<b>EDPPF (IP)</b>	1049	-	1049	-	-	
<b>C-O-C Etherschwinung</b>	1039	1041	-	-	-	-
<b>v<sub>as</sub>, Pyrrrolstreckschwingung</b>	1064	1047	1064	1067	-	X
<b>CPDT</b>	-	-	924		-	
<b>CH, δ, Alkyl-</b>	879	-	879	-	-	Z
<b>CH (OP) Thiophenen</b>	822	821	820	-	-	Z
<b>CH (OP) Pyridin</b>	786	781	785	782	783	Z
<b>EDPPT</b>	-	720	-	718	719	
<b>CPDT (OP)</b>	-	-	697		-	Z
<b>ω, (OP) CH-Wippschw.</b>	633	635			634	Z

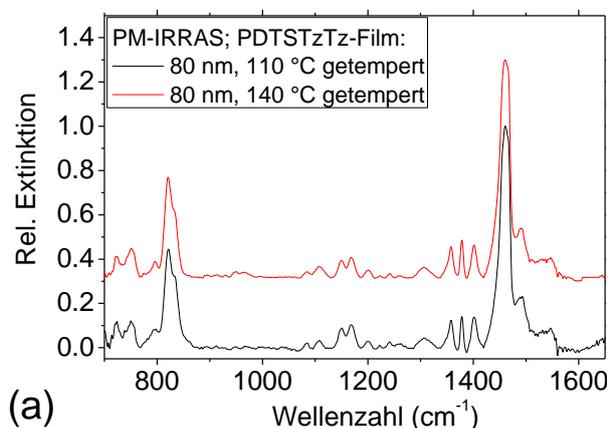
A. 42: Zuordnung und Richtung des Übergangsdipolmomentes der FTIR-Schwingungsbanden der Leiterpolymere des Arbeitskreises Scherf mithilfe von DFT-Rechnungen.



A. 43: Ozonoxidation von P3HT in synthetischer trockener Luft mit 15 ppm Ozonkonzentration. Die Detailspektren von a) C1s und b) S2p sind für verschiedene Reaktionsfortschritte dargestellt.

REL. UV/VIS (%)	ANTEIL O (%)	ANTEIL C (%)	ANTEIL S (%)	C ZU S (%)	O ZU C (%)	O ZU S
100	0	93.4	6.6	7.1	0	0
98	9.6	83.9	5.9	7.0	11.4	1.6
49.3	14.5	79.2	5.5	6.9	18.3	2.6
7	16.4	77.4	5.3	6.8	21.2	3.1

A. 44: XPS-Elementanalyse der Zusammensetzung des P3HT-Films bei 15 ppm Ozon Exposition. Tabellarisch zusammengefasste Gliederung der experimentellen Messungen aus Abbildung 33.



A. 45: PM-IRRAS-Messungen von dünnen Polymerfilmen auf Goldsubstrat.

```

clear
syms a b c theta psi f ryx rzx Theta Psi
a=(sin(theta))^2*(sin(psi))^2
b=sin(theta)^2*(cos(psi))^2
c=(cos(theta))^2
A=(a.*f+(1-f)/3)==(b.*f+(1-f)/3)/(ryx)
B=(a.*f+(1-f)/3)==(c.*f+(1-f)/3)/(rxz)
A1=simplify(A)
B1=simplify(B)
assume(0<=psi<=pi/2)
assumeAlso(psi,'real')
assume(0<=theta<=pi/2)
assumeAlso(theta,'real')
assume(0<=f)
assumeAlso(f<=1)
assumeAlso(f,'real')
assumptions([theta psi f Theta Psi])
[Theta, Psi]=solve([A1 B1],[theta psi])
C=simplify(Theta)
D=simplify(Psi)

```

A. 46: Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems von Debe mithilfe von Matlab 2019b.

```

clear
s = symengine
syms alpha theta psi vx vy vz vn v1 v2 v3
vx=[1,0,0]';
vy=[0,1,0]';
vz=[0,0,1]';
vn=[0,0,1]';
Reuler=[cosd(alpha)*cosd(psi)-sind(alpha)*cosd(theta)*sind(psi),-cosd(alpha)*sind(psi)-
sind(alpha)*cosd(theta)*cosd(psi),sind(alpha)*sind(theta);sind(alpha)*cosd(psi)+cosd(alpha)*cosd(
theta)*sind(psi),-sind(alpha)*sind(psi)+cosd(alpha)*cosd(theta)*cosd(psi),-
cosd(alpha)*sind(theta);sind(theta)*sind(psi),sind(theta)*cosd(psi),cosd(theta)];
Reuler1=subs(Reuler,alpha,0)
Xzw=Reuler1*vx;
Yzw=Reuler1*vy;
Zzw=Reuler1*vz;
XSignal=(dot(vn,Xzw))^2
YSignal=(dot(vn,Yzw))^2
ZSignal=(dot(vn,Zzw))^2
Ryx=YSignal/XSignal
Rzx=ZSignal/XSignal

```

A. 47: Matlab-Code einer numerischen Lösung für Moleküle der  $D_{2h}$ -Symmetrie zur Bestimmung der Eulerwinkel  $\Theta$  und  $\Psi$  für den angenommenen Ordnungsfaktor  $f = 1$ .

## 8 Literatur

1. Trilling F, Sachnik O, Scherf U.  $\pi$ -Expanded diketopyrrolopyrroles as acceptor building blocks for the formation of novel donor–acceptor copolymers. *Polym Chem.* 2019;10(5):627-632. doi:10.1039/C8PY01435C
2. Grzybowski M, Hugues V, Blanchard-Desce M, Gryko DT. Two-Photon-Induced Fluorescence in New  $\pi$ -Expanded Diketopyrrolopyrroles. *Chem – A Eur J.* 2014;20(39):12493-12501. doi:10.1002/chem.201402569
3. Kowalski S. Direkt-Arylierung als neue Methode zur Synthese von Donor-Akzeptor-Copolymeren. December 2015.
4. Fix W, Ullmann A, Ficker J, Clemens W. Fast polymer integrated circuits. *Appl Phys Lett.* 2002;81(9):1735-1737.
5. Zhu Y, Champion RD, Jenekhe SA. Conjugated donor– acceptor copolymer semiconductors with large intramolecular charge transfer: synthesis, optical properties, electrochemistry, and field effect carrier mobility of thienopyrazine-based copolymers. *Macromolecules.* 2006;39(25):8712-8719.
6. Mondal R, Miyaki N, Becerril HA, et al. Synthesis of acenaphthyl and phenanthrene based fused-aromatic thienopyrazine co-polymers for photovoltaic and thin film transistor applications. *Chem Mater.* 2009;21(15):3618-3628.
7. Zhou E, Cong J, Yamakawa S, et al. Synthesis of Thieno [3, 4-b] pyrazine-Based and 2, 1, 3-Benzothiadiazole-Based Donor– Acceptor Copolymers and their Application in Photovoltaic Devices. *Macromolecules.* 2010;43(6):2873-2879.
8. Brabec CJ, Sariciftci NS, Hummelen JC. Plastic solar cells. *Adv Funct Mater.* 2001;11(1):15-26.
9. Hauch JA, Schilinsky P, Choulis SA, Childers R, Biele M, Brabec CJ. Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2008;92(7):727-731.
10. Winder C, Sariciftci NS. Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells. *J Mater Chem.* 2004;14(7):1077-1086.
11. Thompson BC, Fréchet JMJ. Polymer-Fulleren-Solarzellen. *Angew Chemie.* 2008;120(1):62-82.
12. Bauer GH. *Photovoltaic Solar Energy Conversion.* Vol 901. Springer; 2015.
13. Lewis NS. Powering the planet. *MRS Bull.* 2007;32(10):808-820.
14. Kerr RA. What can replace cheap oil--and when? *Science (80- ).* 2005;309(5731):101.
15. Grossiord N, Kroon JM, Andriessen R, Blom PWM. Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices. *Org Electron.* 2012;13(3):432-456. doi:10.1016/j.orgel.2011.11.027
16. Höök M, Tang X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. *Energy Policy.* 2013;52:797-809.
17. Mann ME, Bradley RS, Hughes MK. Global-scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries. *Nature.* 1998;392(6678):779.
18. Siddiki MK, Li J, Galipeau D, Qiao Q. A review of polymer multijunction solar cells. *Energy Environ Sci.* 2010;3(7):867-883.
19. Kamat P V. Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion. *J Phys Chem C.* 2007;111(7):2834-2860.
20. Saga T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. *npg*

- asia Mater.* 2010;2(3):96.
21. Masuko K, Shigematsu M, Hashiguchi T, et al. Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell. *IEEE J Photovoltaics.* 2014;4(6):1433-1435.
  22. Zhang S, Qin Y, Zhu J, Hou J. Over 14% efficiency in polymer solar cells enabled by a chlorinated polymer donor. *Adv Mater.* 2018;30(20):1800868.
  23. Jørgensen M, Bundgaard E, de Bettignies R, Krebs F. 1. The Polymer Solar Cell. *Polym Photovoltaics A Pract Approach; Krebs, F, Ed; SPIE Bellingham, WA.* 2008:12-13.
  24. Bundgaard E, Krebs F. Development of Low Band Gap Polymers for Roll-to-Roll Coated Polymer Solar Cell Modules. In: *Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology.* Springer; 2011:251-270.
  25. Espinosa N, Hösel M, Angmo D, Krebs FC. Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future. *Energy Environ Sci.* 2012;5(1):5117-5132.
  26. Bhandari KP, Collier JM, Ellingson RJ, Apul DS. Energy payback time (EPBT) and energy return on energy invested (EROI) of solar photovoltaic systems: A systematic review and meta-analysis. *Renew Sustain Energy Rev.* 2015;47:133-141.
  27. Shaheen SE, Ginley DS, Jabbour GE. Organic-based photovoltaics: toward low-cost power generation. *MRS Bull.* 2005;30(1):10-19.
  28. Krebs FC. Alternative PV: Large scale organic photovoltaics. *Refocus.* 2005;6(3):38-39.
  29. Brabec CJ. Organic photovoltaics: technology and market. *Sol energy Mater Sol cells.* 2004;83(2-3):273-292.
  30. Li G, Zhu R, Yang Y. Polymer solar cells. *Nat Photonics.* 2012;6(3):153.
  31. Mühlbacher D, Scharber M, Morana M, et al. High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer. *Adv Mater.* 2006;18(21):2884-2889.
  32. Peters CH, Sachs-Quintana IT, Kastrop JP, Beaupre S, Leclerc M, McGehee MD. High efficiency polymer solar cells with long operating lifetimes. *Adv Energy Mater.* 2011;1(4):491-494.
  33. Scharber MC, Mühlbacher D, Koppe M, et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—Towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv Mater.* 2006;18(6):789-794.
  34. Neugebauer H, Brabec C, Hummelen JC, Sariciftci NS. Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2000;61(1):35-42. doi:10.1016/S0927-0248(99)00094-X
  35. Jørgensen M, Norrman K, Gevorgyan S a., Tromholt T, Andreasen B, Krebs FC. Stability of Polymer Solar Cells. *Adv Mater.* 2012;24(5):580-612. doi:10.1002/adma.201104187
  36. Jørgensen M, Norrman K, Krebs FC. Stability/degradation of polymer solar cells. *Sol energy Mater Sol cells.* 2008;92(7):686-714.
  37. Kroon JM, Wienk MM, Verhees WJH, Hummelen JC. Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells. *Thin Solid Films.* 2002;403:223-228.
  38. Brabec CJ, Gowrisanker S, Halls JJM, Laird D, Jia SJ, Williams SP. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv Mater.* 2010;22:3839-3856.
  39. Kalowekamo J, Baker E. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. *Sol Energy.* 2009;83(8):1224-1231. doi:https://doi.org/10.1016/j.solener.2009.02.003

40. Fritts CE. ART. LII.--On a New Form of Selenium Cell, and some Electrical Discoveries made by its use. *Am J Sci.* 1883;26(156):465.
41. Einstein A. On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat. *Ann Phys.* 1905;17:549-560.
42. Ohl RS. Modulation system. August 1941.
43. Chapin DM, Fuller CS, Pearson GL. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J Appl Phys.* 1954;25(5):676-677.
44. Chiang CK, Fincher Jr CR, Park YW, et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys Rev Lett.* 1977;39(17):1098.
45. Shirakawa H. The discovery of polyacetylene film--the dawning of an era of conducting polymers. *Curr Appl Phys.* 2001;1(4-5):281-286.
46. Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science (80- ).* 1995;270(5243):1789-1791.
47. Brabec CJ, Shaheen SE, Winder C, Sariciftci NS, Denk P. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Appl Phys Lett.* 2002;80(7):1288-1290. doi:10.1063/1.1446988
48. Günes S, Neugebauer H, Sariciftci NS. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem Rev.* 2007;107(4):1324-1338.
49. Sirringhaus H, Brown PJ, Friend RH, et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature.* 1999;401(6754):685.
50. Peisert H, Petr A, Dunsch L, Chassé T, Knupfer M. Interface fermi level pinning at contacts between PEDOT: PSS and molecular organic semiconductors. *ChemPhysChem.* 2007;8(3):386-390.
51. Tang CW. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl Phys Lett.* 1986;48(2):183-185.
52. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. *Nature.* 1985;318(6042):162.
53. Sariciftci NS, Smilowitz L, Heeger AJ, Wudl F. Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices. *Synth Met.* 1993;59(3):333-352.
54. Morita S, Kiyomatsu S, Yin XH, et al. Doping effect of buckminsterfullerene in poly (2, 5-dialkoxy-p-phenylene vinylene). *J Appl Phys.* 1993;74(4):2860-2865.
55. Halls JJM, Pichler K, Friend RH, Moratti SC, Holmes AB. Exciton dissociation at a poly (p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction. *Synth Met.* 1996;77(1-3):277-280.
56. Früh A, Egelhaaf H-J, Hintz H, et al. PMMA as an effective protection layer against the oxidation of P3HT and MDMO-PPV by ozone. *J Mater Res.* 2018;33(13):1891-1901. doi:10.1557/jmr.2018.74
57. Manceau M, Chambon S, Rivaton A, Gardette J-L, Guillerez S, Lemaître N. Effects of long-term UV-visible light irradiation in the absence of oxygen on P3HT and P3HT: PCBM blend. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2010;94(10):1572-1577.
58. Gaume J, Taviot-Gueho C, Cros S, Rivaton A, Thérias S, Gardette J-L. Optimization of PVA clay nanocomposite for ultra-barrier multilayer encapsulation of organic solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2012;99:240-249. doi:10.1016/j.solmat.2011.12.005
59. Dennler G, Lungenschmied C, Neugebauer H, et al. A new encapsulation solution for flexible

- organic solar cells. *Thin Solid Films*. 2006;511-512:349-353. doi:10.1016/j.tsf.2005.12.091
60. Lungenschmied C, Dennler G, Czeremuzskin G, Latrèche M, Neugebauer H, Sariciftci NS. Flexible encapsulation for organic solar cells. In: *Photonics for Solar Energy Systems*. Vol 6197. International Society for Optics and Photonics; 2006:619712.
  61. Manceau M, Bundgaard E, Carlé JE, et al. Photochemical stability of  $\pi$ -conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb. *J Mater Chem*. 2011;21(12):4132. doi:10.1039/c0jm03105d
  62. Seemann A, Egelhaaf H-J, Brabec CJ, Hauch JA. Influence of oxygen on semi-transparent organic solar cells with gas permeable electrodes. *Org Electron*. 2009;10(8):1424-1428.
  63. Hintz H, Egelhaaf H-J, Lürer L, Hauch J, Peisert H, Chassé T. Photodegradation of P3HT–A Systematic Study of Environmental Factors. *Chem Mater*. 2011;23(2):145-154. doi:10.1021/cm102373k
  64. Hintz H, Sessler C, Peisert H, Egelhaaf HJ, Chassé T. Wavelength-dependent pathways of poly-3-hexylthiophene photo-oxidation. *Chem Mater*. 2012;24(14):2739-2743. doi:10.1021/cm3008864
  65. Hintz H, Egelhaaf HJ, Peisert H, Chassé T. Photo-oxidation and ozonization of poly(3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy. *Polym Degrad Stab*. 2010;95(5):818-825. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.004
  66. Dettinger U, Egelhaaf H-J, Brabec CJ, Latteyer F, Peisert H, Chassé T. FTIR Study of the Impact of PC[60]BM on the Photodegradation of the Low Band Gap Polymer PCPDTBT under O<sub>2</sub> Environment. *Chem Mater*. 2015;27(7):2299-2308. doi:10.1021/acs.chemmater.5b00268
  67. Maxwell JC. VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field. *Philos Trans R Soc London*. 1865;(155):459-512.
  68. de Sénarmont HH, Verdet E, Fresnel LF. *Oeuvres Complètes D'Augustin Fresnel*. Imprimerie Impériale; 1866.
  69. Beer. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Ann der Phys und Chemie*. 1852;162(5):78-88. doi:10.1002/andp.18521620505
  70. Böcker J. *Spektroskopie: Instrumentelle Analytik Mit Atom-Und Molekülspektrometrie*. Vogel Buchverlag; 1997.
  71. Dirac PAM. The quantum theory of the emission and absorption of radiation. *Proc R Soc London Ser A, Contain Pap a Math Phys Character*. 1927;114(767):243-265.
  72. Wentzel G. Über strahlungslose quantensprünge. *Zeitschrift für Phys*. 1927;43(8):524-530.
  73. Smekal A. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften*. 1923;11(43):873-875. doi:10.1007/BF01576902
  74. Raman C V. A new radiation [Reproduced from Indian J. Phys., 1928, 2, 387–398]. *Curr Sci*. 1998;74(4):382-386. <http://www.jstor.org/stable/24101519>.
  75. Maher RC, Cohen LF, Lohsoontorn P, Brett DJL, Brandon NP. Raman spectroscopy as a probe of temperature and oxidation state for gadolinium-doped ceria used in solid oxide fuel cells. *J Phys Chem A*. 2008;112(7):1497-1501.
  76. Kasha M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss Faraday Soc*. 1950;9(c):14. doi:10.1039/df9500900014
  77. Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev*. 1965;140(4A):A1133-A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133
  78. Sigenefer F, Arndt S, Redmer R, et al. Transport cross sections for charged particle scattering in (dense-) cesium plasma; electrical conductivity. *Phys A Stat Mech its Appl*. 1988;152(3):365-

- 383.
79. Sham LJ, Kohn W. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Phys Rev.* 1966;145(2):561.
80. Szabo A, Ostlund NS. *Modern Quantum Chemistry (Revised First Edition)*. 1989.
81. Becke AD. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *J Chem Phys.* 1992;96(3):2155-2160.
82. Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B.* 1988;37(2):785-789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785
83. Cox GA. *Fundamentals of energy dispersive x-ray analysis*. 1985.
84. Schmidt PF, Balk LJ, Blaschke R. *Praxis Der Rasterelektronenmikroskopie Und Mikrobereichsanalyse*. Vol 444. expert Verlag Renningen-Malsheim; 1994.
85. Bell DC, Garratt-Reed AJ. *Energy Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*. Garland Science; 2003.
86. Hoffmann FM. Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules. *Surf Sci Rep.* 1983;3(2-3):107-192.
87. Greenler RG. Design of a reflection-absorption experiment for studying the ir spectrum of molecules adsorbed on a metal surface. *J Vac Sci Technol.* 1975;12(6):1410-1417. doi:10.1116/1.568552
88. Debe MK. Extracting physical structure information from thin organic films with reflection absorption infrared spectroscopy. *J Appl Phys.* 1984;55(9):3354-3366. doi:10.1063/1.333374
89. Ramin MA, Le Bourdon G, Daugey N, Bennetau B, Vellutini L, Buffeteau T. PM-IRRAS investigation of self-assembled monolayers grafted onto SiO<sub>2</sub>/Au substrates. *Langmuir.* 2011;27(10):6076-6084. doi:10.1021/la2006293
90. McIntyre JDE, Aspnes DE. Differential reflection spectroscopy of very thin surface films. *Surf Sci.* 1971;24(2):417-434.
91. Barner BJ, Green MJ, Saez EI, Corn RM. Polarization modulation Fourier transform infrared reflectance measurements of thin films and monolayers at metal surfaces utilizing real-time sampling electronics. *Anal Chem.* 1991;63(1):55-60. doi:10.1021/ac00001a010
92. Greenler RG. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *J Chem Phys.* 1966;44(1):310-315. doi:10.1063/1.1726462
93. Arnold R, Terfort A, Wöll C. Determination of molecular orientation in self-assembled monolayers using IR absorption intensities: The importance of grinding effects. *Langmuir.* 2001;17(16):4980-4989. doi:10.1021/la010202o
94. Hahn C, Strunskus T, Grunze M. FTIRRAS Study of the Adsorption and Crystallization of Pyromellitic Dianhydride on Pt(111). *J Phys Chem.* 1994;98(14):3851-3858. doi:10.1021/j100065a048
95. Brutting W, Rieß W. Grundlagen der organischen Halbleiter. *Phys J.* 2008;7(5):33.
96. Kaur N, Singh M, Pathak D, Wagner T, Nunzi JM. Organic materials for photovoltaic applications: Review and mechanism. *Synth Met.* 2014;190:20-26.
97. Blom PWM, Mihailitchi VD, Koster LJA, Markov DE. Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv Mater.* 2007;19(12):1551-1566. doi:10.1002/adma.200601093

98. Brabec CJ, Zerza G, Cerullo G, et al. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chem Phys Lett*. 2001;340(3-4):232-236.
99. Sim M, Shin J, Shim C, et al. Dependence of Exciton diffusion length on crystalline order in conjugated polymers. *J Phys Chem C*. 2014;118(2):760-766.
100. Scharber MC, Sariciftci NS. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Prog Polym Sci*. 2013;38(12):1929-1940.
101. Peet J, Wen L, Byrne P, et al. Bulk heterojunction solar cells with thick active layers and high fill factors enabled by a bithiophene-co-thiazolothiazole push-pull copolymer. *Appl Phys Lett*. 2011;98(4). doi:10.1063/1.3544940
102. De Jong MP, Van Ijzendoorn LJ, De Voigt MJA. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*. 2000;77(14):2255-2257.
103. Mazzio KA, Luscombe CK. The future of organic photovoltaics. *Chem Soc Rev*. 2014;44(1):78-90.
104. Silvestri F, Marrocchi A, Seri M, et al. Solution-processable low-molecular weight extended arylacetylenes: versatile p-type semiconductors for field-effect transistors and bulk heterojunction solar cells. *J Am Chem Soc*. 2010;132(17):6108-6123.
105. Casu MB, Schuster BE, Biswas I, et al. From interfaces to surfaces: soft x-ray spectromicroscopy investigations of diindenoperylene thin films on gold. *J Phys Condens Matter*. 2009;21(31):314017.
106. Fraga Domínguez I, Distler A, Lüer L. Stability of Organic Solar Cells: The Influence of Nanostructured Carbon Materials. *Adv Energy Mater*. 2017;7(10):1601320. doi:10.1002/aenm.201601320
107. Roesch R, Faber T, von Hauff E, Brown TM, Lira-Cantu M, Hoppe H. Procedures and Practices for Evaluating Thin-Film Solar Cell Stability. *Adv Energy Mater*. 2015;5(20):1501407. doi:10.1002/aenm.201501407
108. Lee JU, Jung JW, Jo JW, Jo WH. Degradation and stability of polymer-based solar cells. *J Mater Chem*. 2012;22(46):24265. doi:10.1039/c2jm33645f
109. Grossiord N, Kroon JM, Andriessen R, Blom PWM. Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices. *Org Electron*. 2012;13(3):432-456.
110. Gevorgyan SA, Heckler IM, Bundgaard E, et al. Improving, characterizing and predicting the lifetime of organic photovoltaics. *J Phys D Appl Phys*. 2017;50(10):103001. doi:10.1088/1361-6463/50/10/103001
111. Turkovic V, Engmann S, Tsierkezos N, Hoppe H, Ritter U, Gobsch G. Long-Term Stabilization of Organic Solar Cells Using Hindered Phenols as Additives. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014;6(21):18525-18537. doi:10.1021/am5024989
112. Turkovic V, Engmann S, Tsierkezos N, et al. Long-term stabilization of organic solar cells using hydroperoxide decomposers as additives. *Appl Phys A*. 2016;122(3):255. doi:10.1007/s00339-016-9758-7
113. Salvador M, Gasparini N, Perea JD, et al. Suppressing photooxidation of conjugated polymers and their blends with fullerenes through nickel chelates. *Energy Environ Sci*. 2017;10(9):2005-2016. doi:10.1039/C7EE01403A
114. Lee H-JJ, Kim H-PH-MHPHM, Kim H-PH-MHPHM, et al. Solution processed encapsulation for organic photovoltaics. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2013;111:97-101. doi:10.1016/j.solmat.2012.12.041

115. Ahmad J, Bazaka K, Anderson LJ, White RD, Jacob M V. Materials and methods for encapsulation of OPV: A review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2013;27:104-117. doi:10.1016/j.rser.2013.06.027
116. Giannouli M, Drakonakis VM, Savva A, Eleftheriou P, Florides G, Choulis SA. Methods for Improving the Lifetime Performance of Organic Photovoltaics with Low-Costing Encapsulation. *ChemPhysChem.* 2015;16(6):1134-1154. doi:10.1002/cphc.201402749
117. Hauch JA, Schilinsky P, Choulis SA, Rajoelson S, Brabec CJ. The impact of water vapor transmission rate on the lifetime of flexible polymer solar cells. *Appl Phys Lett.* 2008;93(10):103306. doi:10.1063/1.2975185
118. Lewis J. Material challenge for flexible organic devices. *Mater Today.* 2006;9(4):38-45. doi:10.1016/S1369-7021(06)71446-8
119. Cros S, de Bettignies R, Berson S, et al. Definition of encapsulation barrier requirements: A method applied to organic solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2011;95:S65-S69. doi:10.1016/j.solmat.2011.01.035
120. Tournebize A, Seck M, Vincze A, et al. Photodegradation of Si-PCPDTBT:PCBM active layer for organic solar cells applications: A surface and bulk investigation. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2016;155:323-330. doi:10.1016/j.solmat.2016.06.026
121. Chambon S, Rivaton A, Gardette JL, Firon M. Photo- and thermal degradation of MDMO-PPV:PCBM blends. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2007;91(5):394-398. doi:10.1016/j.solmat.2006.10.015
122. Manceau M, Rivaton A, Gardette J-L, Guillerez S, Lemaître N. The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered. *Polym Degrad Stab.* 2009;94(6):898-907. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.005
123. Cataldo F, Omastová M. On the ozone degradation of polypyrrole. *Polym Degrad Stab.* 2003;82(3):487-495. doi:10.1016/S0141-3910(03)00204-0
124. Czerwiński W, Nowaczyk J, Kania K. Ozonization of electronic conducting polymers I. Copolymers based on poly[3-nonylthiophene]. *Polym Degrad Stab.* 2003;80(1):93-101. doi:10.1016/S0141-3910(02)00387-7
125. Kang ET, Neoh KG, Zhang X, Tan KL, Liaw DJ. Surface Modification of Electroactive Polymer Films by Ozone Treatment. *Surf Interface Anal.* 1996;24(1):51-58. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199601)24:1<51::AID-SIA87>3.0.CO;2-9
126. Bailey PS. *Ozonation in Organic Chemistry*. Vol. I. New York: Academic Press; 1978.
127. Chabinye ML, Street RA, Northrup JE. Effects of molecular oxygen and ozone on polythiophene-based thin-film transistors. *Appl Phys Lett.* 2007;90(12):123508. doi:10.1063/1.2715445
128. Heeg J, Kramer C, Wolter M, Michaelis S, Plieth W, Fischer W-J. Polythiophene — O<sub>3</sub> surface reactions studied by XPS. *Appl Surf Sci.* 2001;180(1-2):36-41. doi:10.1016/S0169-4332(01)00316-6
129. Sirringhaus H. 25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon. *Adv Mater.* 2014;26:1319-1335.
130. Stull DR, Prophet H. Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand., No. 37. 1971.
131. Britigan N, Alshawa A, Nizkorodov SA. Quantification of Ozone Levels in Indoor Environments Generated by Ionization and Ozonolysis Air Purifiers. *J Air Waste Manage Assoc.* 2006;56(5):601-610. doi:10.1080/10473289.2006.10464467
132. Meurant G. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*. Volume II. (Scott G, ed.). Elsevier B.V.;

- 1993.
133. Cataldo F. The action of ozone on polymers having unconjugated and cross- or linearly conjugated unsaturation: Chemistry and technological aspects. *Polym Degrad Stab.* 2001;73(3):511-520. doi:10.1016/S0141-3910(01)00140-9
  134. Layer RW, Lattimer RP. Protection of Rubber against Ozone. *Rubber Chem Technol.* 1990;63(3):426-450. doi:10.5254/1.3538264
  135. Atkinson R, Carter WPL. Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Chem Rev.* 1984;84:437-470. doi:10.1021/cr00063a002
  136. Criegee R. Mechanismus der Ozonolyse. *Angew Chemie.* 1975;87(21):765-771. doi:10.1002/ange.19750872104
  137. Bailey PS, Hwang HH. Ozonation of Pheny-Substituted Thiophenes. *J Org Chem.* 1985;50:1778-1779.
  138. Nowaczyk J, Czerwiński W, Olewnik E. Ozonization of electronic conducting polymers: II. Degradation or doping. *Polym Degrad Stab.* 2006;91(9):2022-2029. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.02.004
  139. Erickson ER, Berntsen RA, Hill EL, Kusy P. The Reaction of Ozone with SBR Rubbers. *Rubber Chem Technol.* 1959;32(4):1062-1079. doi:10.5254/1.3542467
  140. Strobel M, Walzak MJ, Hill JM, Lin A, Karbasheski E, Lyons CS. A comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces. *J Adhes Sci Technol.* 1995;9(3):365-383. doi:10.1163/156856195X00554
  141. Rost H, Ficker J, Alonso JS, Leenders L, McCulloch I. Air-stable all-polymer field-effect transistors with organic electrodes. *Synth Met.* 2004;145(1):83-85. doi:10.1016/j.synthmet.2004.04.008
  142. Ludwigs S. *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices*. Vol 265. (Ludwigs S, ed.). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2014. doi:10.1007/978-3-662-45145-8
  143. Nowaczyk J, Olszowy P, Cysewski P, Nowaczyk A, Czerwiński W. Ozonization of electronic conducting polymers, Part III: The action of ozone on poly[3-pentylthiophene] film. *Polym Degrad Stab.* 2008;93(7):1275-1283. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.04.005
  144. Kaduk BA, Toby S. The reaction of ozone with thiophene in the gas phase. *Int J Chem Kinet.* 1977;9(5):829-840. doi:10.1002/kin.550090513
  145. Cataldo F. On the ozone protection of polymers having non-conjugated unsaturation. *Polym Degrad Stab.* 2001;72(2):287-296. doi:10.1016/S0141-3910(01)00017-9
  146. Choi S-S. Migration behaviors of wax to surface in rubber vulcanizates. *J Appl Polym Sci.* 1999;73(13):2587-2593. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990923)73:13<2587::AID-APP5>3.0.CO;2-G
  147. Bruck D, Engels H. Correlation of the structural Elements of p-Phenzlene Diamine Derivatives with their Antidegradant Activitz. *Kautschuk Gummi Kunststoffe.* 1991;44:1014.
  148. Glaze WH. Reaction products of ozone a review.PDF. *Environ Health Perspect.* 1986;69(7):151-157.
  149. Rakovsky S, Zaikov GE. Ozonisation in organic chemistry, nonolefinic compunds. *Acad Press.* 1982;2.
  150. Ohm RF. Expandierte Polymerkügelchen. *Gummi Fasern Kunststoffe.* 1994;47:722.
  151. Abdou MSA, Holdcroft S. Mechanisms of photodegradation of poly (3-alkylthiophenes) in

- solution. *Macromolecules*. 1993;26(11):2954-2962.
152. Manceau M, Rivaton A, Gardette JL. Involvement of singlet oxygen in the solid-state photochemistry of P3HT. *Macromol Rapid Commun*. 2008;29(22):1823-1827. doi:10.1002/marc.200800421
  153. Rabek JF. *Polymer Photodegradation*. Dordrecht: Springer Netherlands; 1995. doi:10.1007/978-94-011-1274-1
  154. Dettinger U, Egelhaaf H, Brabec CJ, Latteyer F, Peisert H, Chassé T. FTIR Study of the Impact of PC[60]BM on the Photodegradation of the Low Band Gap Polymer PCPDTBT under O<sub>2</sub> Environment. *Chem Mater*. 2015;27(7):2299-2308. doi:10.1021/acs.chemmater.5b00268
  155. Grancini G, Maiuri M, Fazzi D, et al. Hot exciton dissociation in polymer solar cells. *Nat Mater*. 2013;12(1):29-33. doi:10.1038/nmat3502
  156. Schulz GL, Fischer FSU, Trefz D, et al. The PCPDTBT Family: Correlations between Chemical Structure, Polymorphism, and Device Performance. *Macromolecules*. 2017;50(4):1402-1414. doi:10.1021/acs.macromol.6b01698
  157. Chen L, Mizukado J, Suzuki Y, et al. An ESR study on superoxide radical anion generation and its involvement in the photooxidative degradation of poly-3-hexylthiophene in chlorobenzene solution. *Chem Phys Lett*. 2014;605:98-102.
  158. Distler A, Sauermann T, Egelhaaf HJ, et al. The effect of PCBM dimerization on the performance of bulk heterojunction solar cells. *Adv Energy Mater*. 2014;4(1):1-6. doi:10.1002/aenm.201300693
  159. Heumueller T, Mateker WR, Sachs-Quintana IT, et al. Reducing burn-in voltage loss in polymer solar cells by increasing the polymer crystallinity. *Energy Environ Sci*. 2014;7(9):2974. doi:10.1039/C4EE01842G
  160. Peet J, Wen L, Byrne P, et al. Bulk heterojunction solar cells with thick active layers and high fill factors enabled by a bithiophene-co-thiazolothiazole push-pull copolymer. *Appl Phys Lett*. 2011;98(4):4-7. doi:10.1063/1.3544940
  161. Heumueller T, Mateker WR, Distler A, et al. Morphological and electrical control of fullerene dimerization determines organic photovoltaic stability. *Energy Environ Sci*. 2015;9(1):247-256. doi:10.1039/C5EE02912K
  162. Clarke TM, Lungenschmied C, Peet J, et al. Photodegradation in encapsulated silole-based polymer: Pcbm solar cells investigated using transient absorption spectroscopy and charge extraction measurements. *Adv Energy Mater*. 2013;3(11):1473-1483. doi:10.1002/aenm.201300337
  163. Silva HS, Domínguez IF, Perthué A, et al. Designing intrinsically photostable low band gap polymers: a smart tool combining EPR spectroscopy and DFT calculations. *J Mater Chem A*. 2016;4(40):15647-15654. doi:10.1039/C6TA05455B
  164. Minsk LM, Van Deusen WP, Robertson EM. Printing-Plate Resists of Cinnamic Acid Esters of Polyvinyl Alcohol and Cellulose. *US Pat*. 1952;2(610):120.
  165. Morawetz H. Photoreactive polymers. The science and technology of resists, by Arnost Reiser, John Wiley and Sons, New York, 1989, 409 pp. *J Polym Sci Part C Polym Lett*. 1989;27(10):404-405. doi:10.1002/pol.1989.140271011
  166. Creed D, Griffin AC, Gross JRD, Hoyle CE, Venkataram K. Photochemical Crosslinking of Novel Polycinnamate Main Chain Mesogens. *Mol Cryst Liq Cryst Inc Nonlinear Opt*. 1988;155(1):57-71. doi:10.1080/00268948808070352
  167. Creed D, Griffin AC, Hoyle CE, Venkataram K. Chromophore aggregation and concomitant wavelength-dependent photochemistry of a main-chain liquid crystalline poly(aryl cinnamate).

- J Am Chem Soc.* 1990;112(10):4049-4050. doi:10.1021/ja00166a058
168. Subramanian P, Creed D, Hoyle CE, Venkataram K. Triplet-sensitized reactions of some main chain liquid-crystalline polyaryl cinnamates. In: Lessard RA, ed. *Photopolymer Device Physics, Chemistry, and Applications II*. Vol 1559. ; 1991:461-469. doi:10.1117/12.50695
  169. Creed D, Cozad RA, Griffin AC, et al. Photochemistry of Liquid-Crystalline Polymers. In: *Polymeric Materials for Microelectronic Applications*. Vol 579. ACS Symposium Series. American Chemical Society; 1995:13-26. doi:10.1021/bk-1994-0579.ch002
  170. Griffin A, Hoyle C, Gross J, Venkataram K, Creed D, McArdle C. Laser-induced photo-optical recording on free-standing films of a main-chain nematic polyester. *Die Makromol Chemie, Rapid Commun.* 1988;9(7):463-467. doi:10.1002/marc.1988.030090703
  171. Novak K, Enkelmann V, Wegner G, Wagener KB. Crystallographic Study of a Single Crystal to Single Crystal Photodimerization and Its Thermal Reverse Reaction. *Angew Chemie Int Ed English.* 1993;32(11):1614-1616. doi:10.1002/anie.199316141
  172. Roth HD. Die Anfänge der Organischen Photochemie. *Angew Chemie.* 1989;101(9):1220-1234. doi:10.1002/ange.19891010907
  173. Netzel TL, Tuite E, Schanze K, et al. *Organic and Inorganic Photochemistry*. Vol. 2. (Ramamurthy V, Schanze KS, eds.). New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker; 1998.
  174. Creed D, Cozad RA, Hoyle CE, Morris JC, Jackson, Jr. WJ. Photochemistry of some liquid crystalline stilbene polyesters. In: Lessard RA, ed. *Nonconducting Photopolymers and Applications*. Vol 1774. ; 1993:69-73. doi:10.1117/12.139163
  175. Creed D, Cozad RA, Griffin AC, Hoyle CE. The Photophysics and Photochemistry of Main Chain Liquid Crystalline Polymers Incorporating; The Cinnamate and Stilbene Chromophores. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem.* 1996;37:46.
  176. Gangadhara, Kishore K. Novel photocrosslinkable liquid-crystalline polymers: poly[bis(benzylidene)] esters. *Macromolecules.* 1993;26(12):2995-3003. doi:10.1021/ma00064a001
  177. Gangadhara, Kishore K. Synthesis and characterization of photo-crosslinkable main-chain liquid-crystalline polymers containing bis(benzylidene)cycloalkanone units. *Polymer (Guildf).* 1995;36(9):1903-1910. doi:10.1016/0032-3861(95)90938-X
  178. Gangadhara, Kishore K. A New Class of Photo-Cross-Linkable Side Chain Liquid Crystalline Polymers Containing Bis(benzylidene)cyclohexanone Units. *Macromolecules.* 1995;28(4):806-815. doi:10.1021/ma00108a002
  179. Li C-H, Lai W-W, Hsu KY, Chang T-C. Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer. VII. Synthesis and properties of photocrosslinkable poly(ether-ester) containing cinnamic group. *J Polym Sci Part A Polym Chem.* 1993;31(1):27-34. doi:10.1002/pola.1993.080310103
  180. Ikeda T, Hasegawa S, Sasaki T, Miyamoto T, Lin M-P, Tazuke S. Photoresponsive liquid crystals prepared from poly(biphenyl vinyl ether-alt-maleic anhydride)s. *Die Makromol Chemie.* 1991;192(2):215-221. doi:10.1002/macp.1991.021920203
  181. Kawatsuki N, Takatsuka H, Yamamoto T, Sengen O. Synthesis and photo-crosslinking of oriented side-chain liquid crystalline polymers. *Macromol Rapid Commun.* 1996;17(10):703-712. doi:10.1002/marc.1996.030171005
  182. Ikeda T, Itakura H, Lee C, Winnik FM, Tazuke S. Topochemical photodimerization in polymer liquid crystals. *Macromolecules.* 1988;21(12):3536-3537. doi:10.1021/ma00190a038
  183. Kricheldorf HR, Berghahn M, Probst N, Gurau M, Schwarz G. Cholesteric and photoreactive polyesters. *React Funct Polym.* 1996;30(1-3):173-189. doi:10.1016/1381-5148(96)00018-1

184. Navarro F. Thermotropic functionalized polyesters with main-chain aromatic ortho-linked units. *Macromolecules*. 1991;24(25):6622-6635. doi:10.1021/ma00025a012
185. Keller P. Photo-crosslinkable liquid-crystalline side-chain polysiloxanes. *Chem Mater*. 1990;2(1):3-4. doi:10.1021/cm00007a001
186. Chien L-C, Cada LG. Photo-Cross-Linkable and Optically Active Side-Chain Liquid-Crystalline Copolymers. *Macromolecules*. 1994;27(14):3721-3726. doi:10.1021/ma00092a007
187. Kricheldorf HR, Probst N. Liquid-crystalline polyimides, 23. Photoreactive, cholesteric copoly(ester-imide)s derived from 1,4-phenylenediacrylic acid and 4-aminobenzoic trimellitimide. *Macromol Chem Phys*. 1995;196(11):3511-3523. doi:10.1002/macp.1995.021961106
188. Lehmann G. Book Review: Solid State Photochemistry. A Collection of Papers by G. M. J. Schmidt and his Collaborators Describing a Symbiotic Relationship between X-Ray Crystallography and Synthetic Organic Photochemistry. Edited by D. Ginsburg. Monographs in Modern C. *Angew Chemie Int Ed English*. 1976;15(12):787-788. doi:10.1002/anie.197607874
189. Lahav M, Schmidt GMJ. Topochemistry. Part XVIII. The solid-state photochemistry of some heterocyclic analogues of trans-cinnamic acid. *J Chem Soc B Phys Org*. 1967:239. doi:10.1039/j29670000239
190. Gnanaguru K, Ramasubbu N, Venkatesan K, Ramamurthy V. A study on the photochemical dimerization of coumarins in the solid state. *J Org Chem*. 1985;50(13):2337-2346. doi:10.1021/jo00213a027
191. Desiraju GR. *Organic Solid State Chemistry*. Amsterdam; New York: Elsevier; 1987.
192. Ariel S, Askari S, Scheffer JR, Trotter J, Walsh L. Steric compression control of photochemical reactions in the solid state. *J Am Chem Soc*. 1984;106(19):5726-5728. doi:10.1021/ja00331a052
193. Gnanaguru K, Ramasubbu N, Venkatesan K, Ramamurthy V. Topochemical solid state photodimerization of non-ideally oriented monomers: 7-chlorocoumarin and 7-methoxycoumarin. *J Photochem*. 1984;27(3):355-362. doi:10.1016/0047-2670(84)80051-9
194. Stevens B, Dickinson T, Sharpe RR. Photodimerization in crystalline 9-cyanoanthracene. *Nature*. 1964;204(4961):876-877.
195. Cohen MD, Ludmer Z, Thomas JM, Williams JO. Dislocations and the photodimerization of 9-cyanoanthracene. *J Chem Soc D Chem Commun*. 1969;(20):1172. doi:10.1039/c29690001172
196. Murthy GS, Arjunan P, Venkatesan K, Ramamurthy V. Consequences of lattice relaxability in solid state photodimerizations. *Tetrahedron*. 1987;43(7):1225-1240. doi:10.1016/S0040-4020(01)90245-5
197. Heller E, Schmidt GMJ. Topochemistry. Part XXXIII. The Solid-State Photochemistry of Some Anthracene Derivatives. *Isr J Chem*. 1971;9(4):449-462. doi:10.1002/ijch.197100061
198. Ludmer Z. The spectroscopy and photochemistry of the excimer-emitting 9-cyanoanthracene crystal; The importance of multiphonon processes. *Chem Phys*. 1977;26(1):113-121. doi:10.1016/0301-0104(77)87097-3
199. Ebeid E-ZM, Bridge NJ. Fluorescence and photodimerization of crystalline 9-cyanoanthracene. Spectroscopic evidence for a distinct nucleation step. *J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases*. 1984;80(5):1131. doi:10.1039/f19848001131
200. Hasegawa M. Photodimerization and Photopolymerization of Diolefin Crystals. In: Bethell DBT-A in POC, ed. Vol 30. Academic Press; 1995:117-171. doi:https://doi.org/10.1016/S0065-3160(08)60034-9
201. Hasegawa M. Photopolymerization of diolefin crystals. *Chem Rev*. 1983;83(5):507-518.

doi:10.1021/cr00057a001

202. Sasada Y, Shimanouchi H, Nakanishi H, Hasegawa M. The Crystal and Molecular Structure of 2,5-Distyrylpyrazine. *Bull Chem Soc Jpn.* 1971;44(5):1262-1270. doi:10.1246/bcsj.44.1262
203. Tamaki T, Suzuki Y, Hasegawa M. The Effect of the Wavelength of an Exciting Light on Four-center-type Photopolymerization in the Crystalline State. *Bull Chem Soc Jpn.* 1972;45(7):1988-1992. doi:10.1246/bcsj.45.1988
204. Braun H, Wegner G. New Experiments Concerning the Mechanism of Solid-state Photopolymerization of 2,5-Distyrylpyrazine. 1983;1119:1103-1119. doi:10.1002/macp.1983.021840521
205. Nakanishi H, Hasegawa M, Sasada Y. Four-center photopolymerization in the crystalline state. VIII. X-ray crystallographic study of the polymerization of some diolefinic compounds. *J Polym Sci Polym Phys Ed.* 1977;15(1):173-191. doi:10.1002/pol.1977.180150116
206. Schmidt C, Blümich B, Spiess H. Deuteron two-dimensional exchange NMR in solids. *J Magn Reson.* 1988;79(2):269-290. doi:10.1016/0022-2364(88)90219-3
207. WEGNER G. Topochemical reactions of monomers with conjugated triple bonds3. *J Polym Sci Part B Polym Lett.* 1971;9(2):133-144. doi:10.1002/macp.1971.021450107
208. Scaiano JC. Intermolecular photoreductions of ketones. *J Photochem.* 1973;2(2):81-118. doi:10.1016/0047-2670(73)80010-3
209. Turro NJ. *Modern Molecular Photochemistry.* University science books; 1991.
210. Padwa A. An alkoxy radical as a model for the  $n,\pi$  excited state. *Tetrahedron Lett.* 1964;5(46):3465-3469. doi:10.1016/S0040-4039(01)89412-0
211. Walling C, Gibian MJ. Hydrogen Abstraction Reactions by the Triplet States of Ketones 1. *J Am Chem Soc.* 1965;87(15):3361-3364. doi:10.1021/ja01093a014
212. Turro NJ, Dalton JC, Dawes K, et al. Molecular photochemistry. L. Molecular photochemistry of alkanones in solution.  $\alpha$ -Cleavage, hydrogen abstraction, cycloaddition, and sensitization reactions. *Acc Chem Res.* 1972;5(3):92-101. doi:10.1021/ar50051a002
213. Wagner PJ. Chemistry of excited triplet organic carbonyl compounds. In: *Triplet States III.* Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 1976:1-52. doi:10.1007/BFb0047763
214. Neckers DC, Volman DH, von Bünau G, Turro NJ. *Advances in Photochemistry* . Vol 49.; 1996. doi:10.1063/1.2807549
215. Wagner P, Park B-S. Photoinduced hydrogen atom abstraction by carbonyl compounds. In: *Organic Photochemistry.* Routledge; 2017:227-366.
216. Horspool WM. Photolysis of Carbonyl Compounds. *PHOTOCHEMISTRY-LONDON-*. 2002;33:53-73.
217. Wagner PJ. Type II photoelimination and photocyclization of ketones. *Acc Chem Res.* 1971;4(5):168-177. doi:10.1021/ar50041a002
218. Ramamurthy V, Schanze KS. *Organic Photochemistry and Photophysics.* CRC Press; 2005.
219. Paul H, Small RD, Scaiano JC. Hydrogen abstraction by tert-butoxy radicals. A laser photolysis and electron spin resonance study. *J Am Chem Soc.* 1978;100(14):4520-4527. doi:10.1021/ja00482a033
220. Dorigo AE, McCarrick MA, Loncharich RJ, Houk KN. Transition structures for hydrogen atom transfers to oxygen. Comparisons of intermolecular and intramolecular processes, and open- and closed-shell systems. *J Am Chem Soc.* 1990;112(21):7508-7514. doi:10.1021/ja00177a009

221. Scaiano JC. Detection of trialkylstannyl radicals using laser flash photolysis. *J Am Chem Soc.* 1980;102(16):5399-5400. doi:10.1021/ja00536a051
222. Griller D, Howard JA, Marriott PR, Scaiano JC. Absolute rate constants for the reactions of tert-butoxyl, tert-butylperoxyl, and benzophenone triplet with amines: the importance of a stereoelectronic effect. *J Am Chem Soc.* 1981;103(3):619-623. doi:10.1021/ja00393a020
223. Arnold DR, Carbide U. Syntheses of Oxetanes. *Adv Photochem.* 2009;12:301.
224. Charney DR, Dalton JC, Hautala RR, Snyder JJ, Turro NJ. Evidence for comparable reactivity of alkanone excited singlet and triplet states toward hydrogen donors. *J Am Chem Soc.* 1974;96(5):1407-1410. doi:10.1021/ja00812a024
225. Nau WM, Cozens FL, Scaiano JC. Reactivity and Efficiency of Singlet- and Triplet-Excited States in Intermolecular Hydrogen Abstraction Reactions. *J Am Chem Soc.* 1996;118(9):2275-2282. doi:10.1021/ja9535118
226. Shimizu N, Bartlett PD. Photooxidation of olefins sensitized by .alpha.-diketones and by benzophenone. A practical epoxidation method with biacetyl. *J Am Chem Soc.* 1976;98(14):4193-4200.
227. Kelder K, Cerfontain H, van der Wielen FWM. -. *Perkin Trans II.* 1970:710.
228. Turro NJ, Lee T-J. Molecular photochemistry. XXXVI. Photochemistry of some .alpha.-oxopropiophenones. Evidence for an unusual cyclic transition state for hydrogen abstraction. *J Am Chem Soc.* 1970;92(25):7467-7470. doi:10.1021/ja00728a040
229. Mori A, Takeshita H. THE PHOTOOXIDATION OF CYCLOHEPTATRIENES SENSITIZED BY  $\alpha$ -DICARBONYL COMPOUNDS: AN OCCURRENCE OF DIOXYGENATION REACTION. *Chem Lett.* 1978;7(4):395-396.
230. Shepherd JP. Photoepoxidation of propylene at elevated pressures sensitized by .alpha.-diketones. *J Org Chem.* 1983;48(3):337-342. doi:10.1021/jo00151a012
231. Koo J-Y, Schuster GB. Mechanistic investigation of the acenaphthenequinone sensitized Bartlett photoepoxidation of olefins. *J Org Chem.* 1979;44(5):847-851. doi:10.1021/jo01319a041
232. Büchi G, Fowler KW, Nadzan AM. Photochemical Epoxidation of Aflatoxin B1 and Sterigmatocystin: Synthesis of Guanine-Containing Adducts. *J Am Chem Soc.* 1982;104(2):544-547. doi:10.1021/ja00366a029
233. Dettinger U. Stabilität der aktiven Schicht organischer Solarzellen anhand des Modellsystems PCPDTBT : PC(60)BM. 2018.
234. Hintz H. Photo-oxidation Kinetics of Poly-3-hexylthiophene Thin Films. 2011.
235. Richardson RL, Yang H, Griffiths PR. Effects of Detector Nonlinearity on Spectra Measured on Three Commercial FT-IR Spectrometers. *Appl Spectrosc.* 1998;52(4):572-578. doi:10.1366/0003702981943897
236. Richardson RL, Yang H, Griffiths PR. Evaluation of a Correction for Photometric Errors in FT-IR Spectrometry Introduced by a Nonlinear Detector Response. *Appl Spectrosc.* 1998;52(4):565-571. <http://as.osa.org/abstract.cfm?URI=as-52-4-565>.
237. Bradley DDC, Friend RH, Lindenberger H, Roth S. Infra-red characterization of oriented poly(phenylene vinylene). *Polymer (Guildf).* 1986;27(11):1709-1713. doi:[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90265-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90265-X)
238. Orion I, Buisson JP, Lefrant S. Spectroscopic studies of polaronic and bipolaronic species in doped poly(paraphenylenevinylene). *Phys Rev B.* 1998;57(12):7050-7065. doi:10.1103/PhysRevB.57.7050
239. Sakamoto A, Furukawa Y, Tasumi M. Infrared and Raman studies of poly(p-phenylenevinylene)

- and its model compounds. *J Phys Chem.* 1992;96(3):1490-1494. doi:10.1021/j100182a085
240. Furukawa Y, Sakamoto A, Tasumi M. Raman and infrared studies on the molecular structures of poly(1,4-phenylenevinylene) and poly(2,5-thienylenevinylene). *J Phys Chem.* 1989;93(14):5354-5356. doi:10.1021/j100351a011
241. Tian B, Zerbi G, MüLlen K. Electronic and structural properties of polyparaphenylenevinylene from the vibrational spectra. 1991;95(5):3198. doi:10.1063/1.460876
242. Guo T-F, Yang Y. In situ study on the reorientation of polymer chains in operating polymer diodes. *Appl Phys Lett.* 2002;80(1):148-150. doi:10.1063/1.1430503
243. Watanabe H, Okamoto Y, Furuya K, Sakamoto A, Tasumi M. Vibrational Analysis of trans-Stilbene in the Ground and Excited Singlet Electronic States Revisited†. *J Phys Chem A.* 2002;106(14):3318-3324. doi:10.1021/jp013309t
244. Honda K, Furukawa Y, Nishide H. DFT oligomer approach to vibrational spectra of poly(p-phenylenevinylene). *Vib Spectrosc.* 2006;40(2):149-154. doi:10.1016/j.vibspec.2005.03.007
245. Benková Z, Černušák I, Zahradník P. Basis set and electron correlation effects on static electric properties of 1,3-thiazoles and 1,3-benzothiazoles as potential fragments in push-pull NLO chromophores. *Mol Phys.* 2006;104(13-14):2011-2026. doi:10.1080/00268970600652979
246. Drozd M. The theoretical calculations of vibrational spectra of guanidine selenate and guanidinium sulphate. Determination of direction of transition dipole moments by two methods: oriented gas model and changes in displacement eigenvectors computed by DFT method. *J Mol Struct THEOCHEM.* 2005;756(1-3):173-184. doi:10.1016/j.theochem.2005.07.002
247. Drozd M. The equilibrium structures, vibrational spectra, NLO and directional properties of transition dipole moments of diguanidinium arsenate monohydrate and diguanidinium phosphate monohydrate. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2006;65(5):1069-1086. doi:10.1016/j.saa.2006.02.007
248. KJAERGAARD HG, BEZAR KJ, BROOKING KA. Calculation of dipole moment functions with density functional theory: application to vibrational band intensities. *Mol Phys.* 1999;96(7):1125-1138. doi:10.1080/00268979909483055
249. Smyk B, Mędza G, Kasperek A, Pyrka M, Gryczynski I, Maciejczyk M. Spectroscopic Properties and Conformational Analysis of Methyl Ester of Sinapic Acid in Various Environments. *J Phys Chem B.* 2017;121(30):7299-7310. doi:10.1021/acs.jpcc.7b05508
250. Ruud K, Åstrand P-O, Taylor PR. An efficient approach for calculating vibrational wave functions and zero-point vibrational corrections to molecular properties of polyatomic molecules. *J Chem Phys.* 2000;112(6):2668-2683. doi:10.1063/1.480841
251. Chołuj M, Kozłowska J, Bartkowiak W. Benchmarking DFT methods on linear and nonlinear electric properties of spatially confined molecules. *Int J Quantum Chem.* 2018;118(17):e25666. doi:10.1002/qua.25666
252. Hait D, Head-Gordon M. How accurate are static polarizability predictions from density functional theory? An assessment over 132 species at equilibrium geometry. *Phys Chem Chem Phys.* 2018;20(30):19800-19810. doi:10.1039/C8CP03569E
253. Alipour M. Dipole moments of molecules with multi-reference character from optimally tuned range-separated density functional theory. *J Comput Chem.* 2018;39(20):1508-1516. doi:10.1002/jcc.25221
254. Hait D, Head-Gordon M. How Accurate Is Density Functional Theory at Predicting Dipole Moments? An Assessment Using a New Database of 200 Benchmark Values. *J Chem Theory Comput.* 2018;14(4):1969-1981. doi:10.1021/acs.jctc.7b01252
255. Wang J, Cieplak P, Luo R, Duan Y. Development of Polarizable Gaussian Model for Molecular

- Mechanical Calculations I: Atomic Polarizability Parameterization To Reproduce ab Initio Anisotropy. *J Chem Theory Comput.* 2019;15(2):1146-1158. doi:10.1021/acs.jctc.8b00603
256. DelloStritto M, Klein ML, Borguet E. Bond-Dependent Thole Model for Polarizability and Spectroscopy. *J Phys Chem A.* 2019;123(25):5378-5387. doi:10.1021/acs.jpca.8b12011
257. Vo MN, Call M, Kowall C, Johnson JK. Method for Predicting Dipole Moments of Complex Molecules for Use in Thermophysical Property Estimation. *Ind Eng Chem Res.* 2019;58(41):19263-19270. doi:10.1021/acs.iecr.9b03699
258. Hickey AL, Rowley CN. Benchmarking Quantum Chemical Methods for the Calculation of Molecular Dipole Moments and Polarizabilities. *J Phys Chem A.* 2014;118(20):3678-3687. doi:10.1021/jp502475e
259. Mishra AK, Tandon P. A Comparative Ab Initio and DFT Study of Polyaniline Leucoemeraldine Base and Its Oligomers. *J Phys Chem B.* 2009;113(44):14629-14639. doi:10.1021/jp906799m
260. Tandon P, Kumar N, Gupta V, Chaturvedi D, Mishra S, Gupta VD. Conformational symmetry and vibrational dynamics of polymers. *Pure Appl Chem.* 2009;81(3):549-569. doi:10.1351/PAC-CON-08-08-24
261. Holmén A. Vibrational Transition Moments of Aminopurines: Stretched Film IR Linear Dichroism Measurements and DFT Calculations. *J Phys Chem A.* 1997;101(24):4361-4374. doi:10.1021/jp970381b
262. Karabacak M, Cinar M, Unal Z, Kurt M. FT-IR, UV spectroscopic and DFT quantum chemical study on the molecular conformation, vibrational and electronic transitions of 2-aminoterephthalic acid. *J Mol Struct.* 2010;982(1-3):22-27. doi:10.1016/j.molstruc.2010.07.033
263. Lorenc J. Dimeric structure and hydrogen bonds in 2-N-ethylamino-5-methyl-4-nitro-pyridine studied by XRD, IR and Raman methods and DFT calculations. *Vib Spectrosc.* 2012;61:112-123. doi:10.1016/j.vibspec.2012.03.006
264. Bryndal I, Kucharska E, Sasiadek W, et al. Molecular and crystal structures, vibrational studies and quantum chemical calculations of 3 and 5-nitroderivatives of 2-amino-4-methylpyridine. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2012;96:952-962. doi:10.1016/j.saa.2012.07.121
265. Latteyer F, Peisert H, Uihlein J, et al. Chloroaluminum phthalocyanine thin films: chemical reaction and molecular orientation. *Anal Bioanal Chem.* 2013;405(14):4895-4904. doi:10.1007/s00216-013-6847-8
266. Latteyer F, Peisert H, Aygül U, et al. Laterally resolved orientation and film thickness of polar metal chlorine phthalocyanines on Au and ITO. *J Phys Chem C.* 2011;115(23):11657-11665. doi:10.1021/jp202412y
267. Latteyer F. Einflüsse auf die molekulare Orientierung von Phthalocyaninen in dünnen Schichten. 2013.
268. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. Gaussian 16 Rev. C.01. 2016.
269. Sun Y, Han Y, Liu J. Controlling PCBM aggregation in P3HT/PCBM film by a selective solvent vapor annealing. *Chinese Sci Bull.* 2013;58(22):2767-2774. doi:10.1007/s11434-013-5944-6
270. Mateker WR, Heumueller T, Cheacharoen R, et al. Molecular Packing and Arrangement Govern the Photo-Oxidative Stability of Organic Photovoltaic Materials. *Chem Mater.* 2015;27(18):6345-6353. doi:10.1021/acs.chemmater.5b02341
271. Hintz H, Egelhaaf HJ, Peisert H, Chasse T. Photo-oxidation and ozonization of poly(3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy. *Polym Degrad Stabil.* 2010;95:818-825.

272. Ruscic B, Pinzon RE, Morton ML, et al. Introduction to active thermochemical tables: Several “Key” enthalpies of formation revisited. *J Phys Chem A*. 2004;108(45):9979-9997. doi:10.1021/jp047912y
273. Gierschner J, Cornil J, Egelhaaf HJ. Optical bandgaps of  $\pi$ -conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory. *Adv Mater*. 2007;19(2):173-191. doi:10.1002/adma.200600277
274. Clayden J, Greeves N, Warren SG. *Organische Chemie*. 2. Auflage. Berlin; Heidelberg: Springer Spektrum; 2013.
275. Ljungqvist N, Hjertberg T. Oxidative degradation of poly (3-octylthiophene). *Macromolecules*. 1995;28(18):5993-5999.
276. Brambilla L, Capel Ferrón C, Tommasini M, et al. Infrared and multi-wavelength Raman spectroscopy of regio-regular P3HT and its deuterio derivatives. *J Raman Spectrosc*. 2018;49(3):569-580. doi:10.1002/jrs.5301
277. Manceau M, Gaume J, Rivaton A, Gardette J-L, Monier G, Bideux L. Further insights into the photodegradation of poly(3-hexylthiophene) by means of X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*. 2010;518(23):7113-7118. doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.06.042
278. Chambon S, Rivaton A, Gardette J-L, Firon M. Photo-and thermal degradation of MDMO-PPV: PCBM blends. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2007;91(5):394-398.
279. Chambon S, Rivaton A, Gardette J, Firon M, Lutsen L. Aging of a donor conjugated polymer: Photochemical studies of the degradation of poly [2-methoxy-5-(3', 7'-dimethyloctyloxy)-1, 4-phenylenevinylene]. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2007;45(2):317-331.
280. Aygül U, Batchelor D, Dettinger U, et al. Molecular Orientation in Polymer Films for Organic Solar Cells Studied by NEXAFS. *J Phys Chem C*. 2012;116(7):4870-4874. doi:10.1021/jp205653n
281. Mollenkopf M. Einfluss von Polymerschuttschichten auf die Ozondegradation von Low-band-gap-Polymeren. 2018.
282. Brambilla L, Tommasini M, Botiz I, et al. Regio-Regular Oligo and Poly(3-hexyl thiophene): Precise Structural Markers from the Vibrational Spectra of Oligomer Single Crystals. *Macromolecules*. 2014;47(19):6730-6739. doi:10.1021/ma501614c
283. Wang X, Egelhaaf HJ, Mack HG, et al. Morphology related photodegradation of low-band-gap polymer blends. *Adv Energy Mater*. 2014;4(17):1-12. doi:10.1002/aenm.201400497
284. Aziz F, Ahmad Z, Najeeb MA, et al. Colloidal distribution of the PCPDTBT and VOPcPhO in the organic amalgam thin films and their optical properties. *Appl Phys A*. 2017;123(12):773. doi:10.1007/s00339-017-1404-5
285. Rodríguez-Martínez X, Vezie MS, Shi X, et al. Quantifying local thickness and composition in thin films of organic photovoltaic blends by Raman scattering. *J Mater Chem C*. 2017;5(29):7270-7282. doi:10.1039/C7TC01472D
286. Martin EJJ, Bérubé N, Provencher F, et al. Resonance Raman spectroscopy and imaging of push-pull conjugated polymer-fullerene blends. *J Mater Chem C*. 2015;3(23):6058-6066. doi:10.1039/C5TC00847F
287. Gauglitz G, Vo-Dinh T. *Handbook of Spectroscopy*. Vol 1000. Wiley Online Library; 2003.
288. Maroncelli M, Qi SP, Strauss HL, Snyder RG. Nonplanar conformers and the phase behavior of solid n-alkanes. *J Am Chem Soc*. 1982;104(23):6237-6247. doi:10.1021/ja00387a013
289. Snyder RG, Strauss HL, Elliger CA. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains. *J Phys Chem*. 1982;86(26):5145-5150.

doi:10.1021/j100223a018

290. Hasegawa T. A novel measurement technique of pure out-of-plane vibrational modes in thin films on a nonmetallic material with no polarizer. *J Phys Chem B*. 2002;106(16):4112-4115. doi:10.1021/jp013751b
291. Hasegawa T. Principal Component Regression and Partial Least Squares Modeling. In: Chalmers JM, ed. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2006. doi:10.1002/0470027320.s4604
292. Shioya N, Norimoto S, Izumi N, Hada M, Shimoaka T, Hasegawa T. Optimal experimental condition of IR pMAIRS calibrated by using an optically isotropic thin film exhibiting the Berreman effect. *Appl Spectrosc*. 2017;71(5):901-910.
293. Shioya N, Shimoaka T, Eda K, Hasegawa T. A new schematic for poly(3-alkylthiophene) in an amorphous film studied using a novel structural index in infrared spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys*. 2015;17(20):13472-13479. doi:10.1039/C5CP01024A
294. Itoh Y, Kasuya A, Hasegawa T. Analytical Understanding of Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry Based on a Classical Electromagnetic Theory. *J Phys Chem A*. 2009;113(27):7810-7817.
295. Matsunaga M, Suzuki T, Yamamoto K, Hasegawa T. Molecular structure analysis in a dip-coated thin film of poly(2-perfluorooctylethyl acrylate) by infrared multiple-angle incidence resolution spectrometry. *Macromolecules*. 2008;41(15):5780-5784. doi:10.1021/ma800850k
296. Drapcho DL, Hasegawa T. Applications of Infrared Multiple Angle Incidence Resolution Spectrometry. *Spectroscopy*. 2015;30(8):31-38.
297. Kossack W, Papadopoulos P, Heinze P, Finkelmann H, Kremer F. Transition moment orientation analysis on a smectic c liquid crystalline elastomer film. *Macromolecules*. 2010;43(18):7532-7539. doi:10.1021/ma101121f
298. Anton AM, Teyrleuthner R, Kossack W, Neher D, Kremer F. Spatial Orientation and Order of Structure-Defining Subunits in Thin Films of a High Mobility n-Type Copolymer. *Macromolecules*. 2016;49(5):1798-1806. doi:10.1021/acs.macromol.5b02420
299. Anton AM, Steyrleuthner R, Kossack W, Neher D, Kremer F. Infrared Transition Moment Orientational Analysis on the Structural Organization of the Distinct Molecular Subunits in Thin Layers of a High Mobility n-Type Copolymer. *J Am Chem Soc*. 2015;137(18):6034-6043. doi:10.1021/jacs.5b01755
300. Kipnusu WK, Kossack W, Iacob C, Jasiurkowska M, Sangoro JR, Kremer F. Molecular Order and Dynamics of Tris(2-ethylhexyl)phosphate Confined in Uni-Directional Nanopores. *Zeitschrift für Phys Chemie*. 2012;226(7-8):797-805. doi:https://doi.org/10.1524/zpch.2012.0287
301. Günzler H, Heise HM. *IR-Spektroskopie*. 3rd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 1996.
302. Ivanović M, Aygül U, Dettinger U, et al. Electronic structure and self-organization properties of low band gap polymers: The effect of the introduction of additional thiophene moieties. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2016;157:286-294. doi:10.1016/j.solmat.2016.05.055
303. Wykes M, Milián-Medina B, Gierschner J. Computational engineering of low bandgap copolymers. *Front Chem*. 2013;1(December):1-12. doi:10.3389/fchem.2013.00035
304. Baghgar M, Labastide JA, Bokel F, Hayward RC, Barnes MD. Effect of Polymer Chain Folding on the Transition from H- to J-Aggregate Behavior in P3HT Nanofibers. *J Phys Chem C*. 2014;118(4):2229-2235. doi:10.1021/jp411668g
305. Spano FC, Silva C. H-and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors. *Annu Rev Phys Chem*. 2014;65:477-500.

306. Bricks JL, Slominskii YL, Panas ID, Demchenko AP. Fluorescent J-aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review. *Methods Appl Fluoresc.* 2017;6(1):012001. doi:10.1088/2050-6120/aa8d0d
307. Gao J, Roehling JD, Li Y, Guo H, Moulé AJ, Grey JK. The effect of 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane charge transfer dopants on the conformation and aggregation of poly(3-hexylthiophene). *J Mater Chem C.* 2013;1(36):5638-5646. doi:10.1039/c3tc31047g
308. Hestand NJ, Spano FC. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chem Rev.* 2018;118(15):7069-7163. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00581
309. Cross LH, Rolfe AC. Molar extinction coefficients of certain functional groupings with special reference to compounds containing carbonyl. *Trans Faraday Soc.* 1951;47:354. doi:10.1039/tf9514700354
310. Atkinson R, Aschmann SM, Fitz DR, Winer AM, Pitts Jr JN. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with selected organics at 296 K. *Int J Chem Kinet.* 1982;14(1):13-18. doi:10.1002/kin.550140103
311. Bufalini JJ, Altshuller AP. KINETICS OF VAPOR-PHASE HYDROCARBON-OZONE REACTIONS. *Can J Chem.* 1965;43(8):2243-2250. doi:10.1139/v65-302
312. Pate CT, Atkinson R, Pitts JN. The gas phase reaction of O<sub>3</sub> with a series of aromatic hydrocarbons. *J Environ Sci Heal Part A Environ Sci Eng.* 1976;11(1):1-10. doi:10.1080/10934527609385750
313. Atkinson R, Darnall KR, Pitts Jr JN. Rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and ozone with cresols at 300.±. 1 K. *J Phys Chem.* 1978;82(26):2759-2761.
314. Morrissey RJ, Schubert CCSJ. The reactions of ozone with propane and ethane. *Combust Flame.* 1963;7:263-268. doi:https://doi.org/10.1016/0010-2180(63)90191-3
315. Schubert CC, Schubert SJ, Pease RN. The Oxidation of Lower Paraffin Hydrocarbons. II. Observations on the Role of Ozone in the Slow Combustion of Isobutane1. *J Am Chem Soc.* 1956;78(21):5553-5556.
316. Atkinson R, Aschmann SM, Winer AM, Pitts Jr JN. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of carbonyls at 296 K. *Int J Chem Kinet.* 1981;13(11):1133-1142.
317. Paul S, Back MH, Paul S, Back MH, Paul S, Back MH. A Kinetic Determination of the Dissociation Energy of the C—O Bond in Anisole. *Can J Chem.* 1975;53(22):3330-3338.
318. Fletcher RA, Pilcher G. Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 6.—Formaldehyde glyoxal. *Trans Faraday Soc.* 1970;66:794-799.
319. Hintz H, Egelhaaf HJJ, Peisert H, Chasse T, Chassé T. Photo-oxidation and ozonization of poly(3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy. *Polym Degrad Stab.* 2010;95(5):818-825. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.004
320. Pankratov V, Yanson E, Prokof'eva L, V. Y. No Title. *Int J Polym Sci Technol.* 1999;26:34.
321. Layer RW, Lattimer RP. Protection of Rubber against Ozone. Rubber Chemistry and Technology. *Rubber Chem Technol.* 1990;63(3):426-450. doi:10.5254/1.3538264
322. Tokuda M, Inoue K, Utsnumomiya K, Hitofude Y. No Title. In: *ACS Meeting, Rubber Division.* Mexico City; 1989.
323. Nie H-Y, Walzak MJ, McIntyre NS. Atomic Force Microscopy Study of Biaxially Oriented Polypropylene Films. *J Mater Eng Perform.* 2004;13(4):451-460. doi:10.1361/10599490419991
324. Teare DOH, Ton-That C, Bradley RH. Surface characterization and ageing of ultraviolet-ozone-treated polymers using atomic force microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. *Surf*

- Interface Anal.* 2000;29(4):276-283. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(200004)29:4<276::AID-SIA740>3.0.CO;2-P
325. Wang T, Dunbar ADF, Staniec PA, et al. The development of nanoscale morphology in polymer:fullerene photovoltaic blends during solvent casting. *Soft Matter*. 2010;6(17):4128. doi:10.1039/c0sm00343c
326. Matteucci S, Yampolskii Y, Freeman BD, Pinnau I. Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. In: *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2006:1-47. doi:10.1002/047002903X.ch1
327. Minelli M, Sarti GC. Elementary prediction of gas permeability in glassy polymers. *J Memb Sci*. 2017;521:73-83. doi:10.1016/j.memsci.2016.09.001
328. Biń AK. Ozone Solubility in Liquids. *Ozone Sci Eng*. 2006;28(2):67-75. doi:10.1080/01919510600558635
329. Biń AK. Prediction of Oxygen and Ozone Solubility in Liquids with the Peng-Robinson Equation of State. *Ozone Sci Eng*. 2008;30(1):13-20. doi:10.1080/01919510701728384
330. Min KE, Paul DR. Effect of tacticity on permeation properties of poly(methyl methacrylate). *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 1988;26(5):1021-1033. doi:10.1002/polb.1988.090260507
331. Chiou JS, Paul DR. Sorption and transport of inert gases in PVF 2 /PMMA blends. *J Appl Polym Sci*. 1986;32(5):4793-4814. doi:10.1002/app.1986.070320503
332. Batakliiev T, Georgiev V, Anachkov M, Rakovsky S, Zaikov GE. Ozone decomposition. *Interdiscip Toxicol*. 2014;7(2):47-59. doi:10.2478/intox-2014-0008
333. McClurkin JD, Maier DE. Half-life time of ozone as a function of air conditions and movement. *Julius-Kühn-Archiv*. 2010;(425):381.
334. Bablon G, Bellamy WD, Billen G, et al. Practical application of ozone: principles and case studies. *Ozone water Treat Appl Eng*. 1991:569.
335. Subrahmanyam C, Bulushev DA, Kiwi-Minsker L. Dynamic behaviour of activated carbon catalysts during ozone decomposition at room temperature. *Appl Catal B Environ*. 2005;61(1-2):98-106. doi:10.1016/j.apcatb.2005.04.013
336. Itoh H, Isegame S, Miura H, Suzuki S, Rusinov IM. Surface loss rate of Ozone in a cylindrical Tube. *Ozone Sci Eng*. 2011;33(2):106-113. doi:10.1080/01919512.2011.548295
337. Schuck H. Die Gaspermeabilitaet Von Hochpolymeren, Insbesondere Von Kautschuken. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 1980;33(9):705-715. issn: 0022-9520.
338. Simril VL, Herschberger A. Permeability of polymer films to organic vapors. *Mod Plast*. 1950;27:97.
339. Chiou JS, Paul DR. Gas permeation in miscible homopolymer-copolymer blends. I. Poly (methyl methacrylate) and styrene/acrylonitrile copolymers. *J Appl Polym Sci*. 1987;34(3):1037-1056.
340. Yang W-H, Smolen VF, Peppas NA. Oxygen permeability coefficients of polymers for hard and soft contact lens applications. *J Memb Sci*. 1981;9(1-2):53-67.
341. Fritz. Folien aus Fluorkunststoffen. *Kunststoffe*. 1980;70:27-33.
342. El-Hibri MJ, Paul DR. Gas transport in poly (vinylidene fluoride): effects of uniaxial drawing and processing temperature. *J Appl Polym Sci*. 1986;31(8):2533-2560.
343. Meares P. The diffusion of gases through polyvinyl acetate1. *J Am Chem Soc*. 1954;76(13):3415-3422.
344. Salame M. Transport properties of nitrile polymers. In: *Journal of Polymer Science: Polymer*

- Symposia*. Vol 41. Wiley Online Library; 1973:1-15.
345. Yasuda H, Rosengren KJ. Isobaric measurement of gas permeability of polymers. *J Appl Polym Sci*. 1970;14(11):2839-2877.
346. Abdou MSA, Holdcroft S. Solid-state photochemistry of  $\pi$ -conjugated poly (3-alkylthiophenes). *Can J Chem*. 1995;73(11):1893-1901.
347. Dettinger U, Egelhaaf H-J, Brabec CJ, Lattayer F, Peisert H, Chassé T. FTIR Study of the Impact of PC[60]BM on the Photodegradation of the Low Band Gap Polymer PCPDTBT under O<sub>2</sub> Environment. *Chem Mater*. 2015;27(7):2299-2308. doi:10.1021/acs.chemmater.5b00268
348. Thermo Scientific. physical\_data\_polymers\_thermoscientific\_D20826.pdf. 2011. <https://static.thermoscientific.com>. Published 2011. Accessed November 21, 2017.
349. Skoog DA, Leary JJ. *Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen*. Springer-Verlag; 2013.
350. Gardette J-L, Mailhot B, Posada F, Rivaton A, Wilhelm C. Photooxidative degradation of polyether-based polymers. *Macromol Symp*. 1999;143(1):95-109. doi:10.1002/masy.19991430110
351. Gauvin P, Philippart J-L, Lemaire J, Sallet D. Photo-oxidation de polyéther-block-polyamides. *Die Makromol Chemie*. 1985;186(6):1167-1180. doi:10.1002/macp.1985.021860606
352. Posada F, Philippart J-L, Kappler P, Gardette J-L. Photooxidation of cured fluorinated polymers—I. Photooxidation of copolymers of fluorinated olefins and allyl or vinyl ethers. *Polym Degrad Stab*. 1995;50(2):141-158. doi:[https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00130-1](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00130-1)
353. Chambon. Green polymer chemistry: Telechelic poly(ethylene glycol)s via enzymatic catalysis. *Am Chem Soc Polym Prepr Div Polym Chem*. 2008;49(1):487-488. doi:10.1002/pola
354. Chambon S, Manceau M, Firon M, Cros S, Rivaton A, Gardette J-L. Photo-oxidation in an 18O<sub>2</sub> atmosphere: A powerful tool to elucidate the mechanism of UV-visible light oxidation of polymers – Application to the photodegradation of MDMO-PPV. *Polymer (Guildf)*. 2008;49(15):3288-3294. doi:10.1016/j.polymer.2008.04.001
355. Domínguez IF, Topham PD, Bussi re PO, B gu  D, Rivaton A. Unravelling the photodegradation mechanisms of a low bandgap polymer by combining experimental and modeling approaches. *J Phys Chem C*. 2015;119(4):2166-2176. doi:10.1021/jp5103065
356. Papernaya LK, Shatrova AA, Albanov AI, Levkovskaya GG, Rozentsveig IB. One-pot microwave-Assisted synthesis of 2,5-bis(pyrazol-4-yl)[1,3]thiazolo[5,4-d][1,3]thiazoles from pyrazole-4-carbaldehydes and dithiooxamide. *Arkivoc*. 2016;2016(5):142-150. doi:10.3998/ark.5550190.p009.709
357. Sannasi V, Jeyakumar D. Effect of Co-monomers on Triphenylamine-Thiazolothiazole-Based Donor-Acceptor Copolymers: Synthesis and their Optical Properties. *ChemistrySelect*. 2017;2(5):1992-1998. doi:10.1002/slct.201601496
358. Olgun U, G lfen M. Effects of different dopants on the band gap and electrical conductivity of the poly(phenylene-thiazolo[5,4-d]thiazole) copolymer. *RSC Adv*. 2014;4(48):25165-25171. doi:10.1039/c4ra02425g
359. Zhu X, Tian C, Jin T, et al. Thiazolothiazole-linked porous organic polymers. *Chem Commun*. 2014;50(95):15055-15058. doi:10.1039/C4CC07255C
360. Rivaton A, Tournebize A, Gaume J, Bussi re P-O, Gardette J-L, Therias S. Photostability of organic materials used in polymer solar cells. *Polym Int*. 2014;63(8):1335-1345. doi:10.1002/pi.4656
361. G03.09 S. *ASTM G173-03(2012), Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances:*

- Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*. G173-03, A. West Conshohocken; 2012. doi:10.1520/G0173-03R12
362. Barltrop JA, Carless HAJ. Organic photochemistry. XIII. Photocycloaddition of aliphatic ketones to .alpha.,.beta.-unsaturated nitriles. *J Am Chem Soc.* 1972;94(6):1951-1959. doi:10.1021/ja00761a027
363. Dalton JC, Wriede PA, Turro NJ. Molecular photochemistry. XXIV. Photocycloaddition of acetone to 1,2-dicyanoethylene. *J Am Chem Soc.* 1970;92(5):1318-1326. doi:10.1021/ja00708a035
364. Cottin M, Masanet J, Vermeil C. Photolyse de la vapeur d'eau pure et en présence de deutérium aux longueurs d'onde de 1 236 et 1470 Å. *J Chim Phys.* 1966;63:959-968.
365. Masanet J, Vermeil C. Photolyse de la vapeur d'eau légère et deutériée dans l'ultraviolet lointain.-II.—Réactions des atomes d'hydrogène et de deutérium «chauds». *J Chim Phys.* 1969;66:1248-1255.
366. Horsley JA, Fink WH. Ab Initio Calculation of Some Lower-Lying Excited States of H<sub>2</sub>O. *J Chem Phys.* 1969;50(2):750-758. doi:10.1063/1.1671125
367. Miller KJ, Mielczarek SR, Krauss M. Energy Surface and Generalized Oscillator Strength of the 1A" Rydberg State of H<sub>2</sub>O. *J Chem Phys.* 1969;51(1):26-32. doi:10.1063/1.1671717
368. Posada F, Malfreyt P, Gardette JL. Hydrogen abstraction from poly(propylene) and poly(propylene oxide) by hydroxyl radicals: A computational quantum semi-empirical study. *Comput Theor Polym Sci.* 2001;11(2):95-104. doi:10.1016/S1089-3156(99)00090-2
369. Silva HS, Tournebize a., Bégué D, et al. A universal route to improving conjugated macromolecule photostability. *RSC Adv.* 2014;4(97):54919-54923. doi:10.1039/C4RA10806J
370. Turner ST, Pingel P, Steyrlleuthner R, Crossland EJW, Ludwigs S, Neher D. Quantitative analysis of bulk heterojunction films using linear absorption spectroscopy and solar cell performance. *Adv Funct Mater.* 2011;21(24):4640-4652. doi:10.1002/adfm.201101583
371. BUNDGAARD E, KREBS F. Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2007;91(11):954-985. doi:10.1016/j.solmat.2007.01.015
372. Soon YW, Cho H, Low J, Bronstein H, McCulloch I, Durrant JR. Correlating triplet yield, singlet oxygen generation and photochemical stability in polymer/fullerene blend films. *Chem Commun.* 2013;49(13):1291. doi:10.1039/c2cc38243a
373. Di Nuzzo D, Aguirre A, Shahid M, Gevaerts VS, Meskers SCJ, Janssen RAJ. Improved film morphology reduces charge carrier recombination into the triplet excited state in a small bandgap polymer-fullerene photovoltaic cell. *Adv Mater.* 2010;22(38):4321-4324. doi:10.1002/adma.201001452
374. Busch D, Dahm L, Siwicke B, Ricci RW. Singlet-quenching of photoexcited aromatics by carbonyl compounds. *Tetrahedron Lett.* 1977;18(51):4489-4492.
375. Aguirre A, Meskers SCJ, Janssen RAJ, Egelhaaf H-J. Formation of metastable charges as a first step in photoinduced degradation in  $\pi$ -conjugated polymer:fullerene blends for photovoltaic applications. *Org Electron.* 2011;12(10):1657-1662. doi:10.1016/j.orgel.2011.06.020
376. Taylor DM, Gomes HL, Underhill AE, Edge S, Clemenson PI. Effect of oxygen on the electrical characteristics of field effect transistors formed from electrochemically deposited films of poly(3-methylthiophene). *J Phys D Appl Phys.* 1991;24(11):2032-2038. doi:10.1088/0022-3727/24/11/019
377. Holdcroft S. A photochemical study of poly (3-hexylthiophene). *Macromolecules.* 1991;24(17):4834-4838.

378. von Sonntag C, Bothe E, Ulanski P, Adhikary A. Radical transfer reactions in polymers. *Radiat Phys Chem.* 1999;55(5-6):599-603. doi:10.1016/S0969-806X(99)00254-6
379. Kendrick C, Semancik S. Doping effects and reversibility studies on gas-exposed  $\alpha$ -sexithiophene thin films. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film.* 1998;16(5):3068-3075. doi:10.1116/1.581460
380. Saeys M, Reyniers M-F, Van Speybroeck V, Waroquier M, Marin GB. Ab Initio Group Contribution Method for Activation Energies of Hydrogen Abstraction Reactions. *ChemPhysChem.* 2006;7(1):188-199. doi:10.1002/cphc.200500206
381. Ausloos PJ, Lias SG. Photochemistry in the Far Ultraviolet. *Annu Rev Phys Chem.* 1971;22(1):85-107. doi:10.1146/annurev.pc.22.100171.000505
382. Riedel E, Janiak C. *Anorganische Chemie.* De Gruyter; 2011. <https://books.google.de/books?id=5Gzqljm1VE4C>.
383. Ashmore PG. *Reaction Kinetics.* Royal Society of Chemistry; 2007. <https://books.google.de/books?id=inAoDwAAQBAJ>.
384. Zavitsas AA, Chatgililoglu C. Energies of Activation. The Paradigm of Hydrogen Abstractions by Radicals. *J Am Chem Soc.* 1995;117(43):10645-10654. doi:10.1021/ja00148a006
385. Karuthedath S, Sauermann T, Egelhaaf H-J, Wannemacher R, Brabec CJ, Luer L. The effect of oxygen induced degradation on charge carrier dynamics in P3HT:PCBM and Si-PCPDTBT:PCBM thin films and solar cells. *J Mater Chem A.* 2015;3(7):3399-3408. doi:10.1039/C4TA06719C
386. Müllerová J, Kaiser M, Nádaždy V, Šiffalovič P, Majková E. Optical absorption study of P3HT:PCBM blend photo-oxidation for bulk heterojunction solar cells. *Sol Energy.* 2016;134:294-301. doi:10.1016/j.solener.2016.05.009
387. Rodrigues A, Castro MCR, Farinha ASF, et al. Thermal stability of P3HT and P3HT:PCBM blends in the molten state. *Polym Test.* 2013;32(7):1192-1201. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.07.008
388. Ribeiro da Silva MAV, Santos AFLM. Experimental thermochemical study of 3-acetyl-2-methyl-5-phenylthiophene. *J Chem Thermodyn.* 2010;42(1):128-133. doi:10.1016/j.jct.2009.07.021
389. Denis PA. On the enthalpy of formation of thiophene. *Theor Chem Acc.* 2010;127(5):621-626. doi:10.1007/s00214-010-0759-x
390. Hubbard WN, Scott DW, Frow FR, Waddington G. Thiophene: Heat of Combustion and Chemical Thermodynamic Properties. *J Am Chem Soc.* 1955;77(22):5855-5857. doi:10.1021/ja01627a023
391. Pennington RE, Finke HL, Hubbard WN, et al. The Chemical Thermodynamic Properties of 2-Methylthiophene. *J Am Chem Soc.* 1956;78(10):2055-2060. doi:10.1021/ja01591a008
392. Rivaton A, Sallet D, Lemaire J. The photochemistry of bisphenol-A polycarbonate reconsidered. *Polym Photochem.* 1983;3(6):463-481. doi:https://doi.org/10.1016/0144-2880(83)90102-1
393. Andradý AL, Searle ND, Crewdson LFE. Wavelength sensitivity of unstabilized and UV stabilized polycarbonate to solar simulated radiation. *Polym Degrad Stab.* 1992;35(3):235-247. doi:https://doi.org/10.1016/0141-3910(92)90031-Y
394. Rivaton A, Sallet D, Lemaire J. The photo-chemistry of bisphenol-A polycarbonate reconsidered: Part 2—FTIR analysis of the solid-state photo-chemistry in ‘dry’ conditions. *Polym Degrad Stab.* 1986;14(1):1-22. doi:https://doi.org/10.1016/0141-3910(86)90018-2
395. Badger RM, Wright AC, Whitlock RF. Absolute Intensities of the Discrete and Continuous

- Absorption Bands of Oxygen Gas at 1.26 and 1.065  $\mu$  and the Radiative Lifetime of the  $1 \Delta_g$  State of Oxygen. *J Chem Phys.* 1965;43(12):4345-4350. doi:10.1063/1.1696694
396. Collins RJ, Husain D, Donovan RJ. Kinetic and spectroscopic studies of  $O_2(a^1g)$  by time-resolved absorption spectroscopy in the vacuum ultra-violet. *J Chem Soc Faraday Trans 2.* 1973;69:145. doi:10.1039/f29736900145
397. Chen L, Yamane S, Mizukado J, et al. ESR study of singlet oxygen generation and its behavior during the photo-oxidation of P3HT in solution. *Chem Phys Lett.* 2015;624:87-92. doi:10.1016/j.cplett.2015.02.019
398. Bielski BHJ. REEVALUATION OF THE SPECTRAL AND KINETIC PROPERTIES OF  $HO_2$  AND  $O_2^-$  FREE RADICALS. *Photochem Photobiol.* 1978;28(4-5):645-649. doi:10.1111/j.1751-1097.1978.tb06986.x
399. Zafiriou OC. Chemistry of superoxide ion-radical ( $O_2^-$ ) in seawater. I.  $pK_{asw}^*$  ( $HOO$ ) and uncatalyzed dismutation kinetics studied by pulse radiolysis. *Mar Chem.* 1990;30(C):31-43. doi:10.1016/0304-4203(90)90060-P
400. Dzidic I, Carroll DI, Stillwell RN, Horning EC. Gas phase reactions. Ionization by proton transfer to superoxide anions. *J Am Chem Soc.* 1974;96(16):5258-5259. doi:10.1021/ja00823a045
401. Ayala A, Muñoz MF, Argüelles S. Lipid Peroxidation: Production, Metabolism, and Signaling Mechanisms of Malondialdehyde and 4-Hydroxy-2-Nonenal. *Oxid Med Cell Longev.* 2014;2014:1-31. doi:10.1155/2014/360438
402. Manceau M, Rivaton A, Gardette J-L, Guillerez S, Lemaître N. Light-induced degradation of the P3HT-based solar cells active layer. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2011;95(5):1315-1325. doi:10.1016/j.solmat.2010.09.021
403. Hayyan M, Mjalli FS, Hashim MA, Alnashef IM. Generation of superoxide ion in pyridinium, morpholinium, ammonium, and sulfonium-based ionic liquids and the application in the destruction of toxic chlorinated phenols. *Ind Eng Chem Res.* 2012;51(32):10546-10556. doi:10.1021/ie3006879
404. Hayyan M, Hashim MA, Alnashef IM. Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. *Chem Rev.* 2016;116(5):3029-3085. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00407
405. Benov L. How superoxide radical damages the cell. *Protoplasma.* 2001;217(1-3):33-36. doi:10.1007/BF01289410
406. Exner K, Von Schleyer PR. Theoretical bond energies: A critical evaluation. *J Phys Chem A.* 2001;105(13):3407-3416. doi:10.1021/jp004193o
407. Yamilova OR, Martynov I V, Brandvold AS, et al. What is Killing Organic Photovoltaics: Light-Induced Crosslinking as a General Degradation Pathway of Organic Conjugated Molecules. *Adv Energy Mater.* 2020;n/a(n/a):1903163. doi:10.1002/aenm.201903163
408. Yan M, Rothberg LJ, Papadimitrakopoulos F, Galvin ME, Miller TM. Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence. *Phys Rev Lett.* 1994;73(5):744-747. doi:10.1103/PhysRevLett.73.744
409. Richards JJ, Rice AH, Nelson RD, et al. Modification of PCBM Crystallization via Incorporation of  $C_{60}$  in Polymer/Fullerene Solar Cells. *Adv Funct Mater.* 2013;23(4):514-522. doi:10.1002/adfm.201201100
410. Tournebize Aurélien. Electronic structure and stability of materials for organic photovoltaic applications. 2015.
411. Parikh AN, Allara DL. Quantitative determination of molecular structure in multilayered thin films of biaxial and lower symmetry from photon spectroscopies. I. Reflection infrared vibrational spectroscopy. *J Chem Phys.* 1992;96(2):927-945. doi:10.1063/1.462847

412. Bieri M, Bürgi T. Adsorption Kinetics, Orientation, and Self-Assembling of N -Acetyl- 1 -cysteine on Gold: A Combined ATR-IR, PM-IRRAS, and QCM Study. *J Phys Chem B*. 2005;109(47):22476-22485. doi:10.1021/jp052409m
413. Harbecke B, Heinz B, Grosse P. Optical properties of thin films and the Berreman effect. *Appl Phys A Solids Surfaces*. 1985;38(4):263-267. doi:10.1007/BF00616061
414. Berreman DW. Optic Fretluency. *Phys Revie*. 1963;130(6):2193-2198.
415. Kayaba Y, Kikkawa T. Quantitative Determination of Complex Dielectric Function of Amorphous Silicon Dioxide on Silicon Substrate from Transmission Spectrum. *Jpn J Appl Phys*. 2009;48(12R):121406.
416. Shioya N, Shimoaka T, Murdey R, Hasegawa T. Accurate Molecular Orientation Analysis Using Infrared p-Polarized Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry (pMAIRS) Considering the Refractive Index of the Thin Film Sample. *Appl Spectrosc*. 2017;71(6):1242-1248. doi:10.1177/0003702816676492

## Danksagung:

Mein Dank gilt allen, die bei der Entstehung dieser Arbeit Unterstützung beigetragen haben. Mein größter Dank gilt Prof. Dr. Chassé für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in dem beeindruckend gut ausgestatteten Arbeitskreis mit vielen Freiheiten an dem interessanten Forschungsthema durchführen zu dürfen. Insbesondere möchte ich mich für die hervorragende Anleitung und wissenschaftlichen Diskussionen sowie das entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Mein Dank gilt auch:

Prof. Peisert für die vielen Diskussionen und die Möglichkeit quantenmechanische Rechnungen mit dem Programm Gaussean09 und Gaussean16 am Cluster JUSTUS in Ulm durchführen zu können.

Dr. Egelhaaf für die Expertise bezüglich der Stabilität von organischen Polymeren, die für organische Solarzellen zur Anwendung geplant sind.

Prof. Dr. Christen für die Erstellung eines Gutachtens zu meiner Doktorarbeit.

Ganz spezieller Dank gilt Dr. Ulf Dettinger für die einzigartige Einarbeitung in die optischen Methoden.

Gedankt sei Frau Nadler für Ihre Expertise in mikroskopischen Methoden.

Danke an Hilmar Adler für seine immense technische Expertise.

Dr. Milutin Ivanović für die Einarbeitung in die Filmherstellung.

Małgorzata Polek für die Einweisung in das AFM.

Dustin Quinones für die Anleitung der UHV-Methoden und XPS-Messungen.

Sven Bölke für das gute Arbeitsklima bei den Forschungsarbeiten.

Stefan Behnle und Peter Grüninger für Hilfe bei quantenmechanischen Rechnungen.

Martin Essig für Diskussionen zur IR- und UV/Vis-Spektroskopie.

Dr. Johannes Uihlein für die Einweisung in das Raman Spektrometer.

Dem restlichen AK Chassé: Ivana Mršić, Tobias Junghöfer, Kai Braun, Reimer Karstens, Katharina Greulich, Jan Stiedl, Axel Belser, Marie Sättele, David Balle für das angenehme Arbeitsklima.

Hervorgehoben werden alle Studenten, die in Form von Praktika oder als Hilfswissenschaftler unterstützendes Material für die Forschung beigetragen haben: Mattis Mollenkopf, Ojong Tabot, McKenna Troje, Brianna Dobson, Davina Nienhues, Janina Drews, Alexander Wiechert, Christin Hogrefe, Dietlinde Leim, Hannah Reiss, Hannes Graf, Julius Braun, Lydia Geiger, Michel Banet, Nicole Christine Bernat, Riyadh Alrefai, Steffen Reichle.

Besonderer Dank gilt dem Arbeitskreis Scherf von der Bergischen Universität Wuppertal für die neuwertigen Polymere, die spektroskopisch untersucht wurden. Besonders hervorgehoben werden Prof. Scherf, Dr. Forster, Dr. Kowalski und Dr. Trilling.

Den Sekretärinnen der IPTC: Frau Doez, Frau Kappler und Frau Felger.

Ich möchte den DAAD (Deutscher Akademischen Austauschdienst) für die finanzielle Förderung der beiden RISE-(Research internship in science and engineering)-Stipendien aus den Jahren 2017 und 2018 für die Studenten Ojong Tabot und McKenna Troje danken.

Großen Dank auch an die Heraeus-Stiftung für die teilweise Übernahme der Reisekosten von Präsentationen auf der jährlichen Frühjahrstagung der DPG in den Jahren 2016 bis 2019.

Danken möchte ich außerdem meiner Frau Daisy Eléonore Heinberg Esclamadon und Familie für die Geduld und Unterstützung!