

Strukturbildung und Kristallinität von Poly(3-Hexylthiophen) im Volumen und in dünnen Filmen

Dissertation

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

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt von Herrn

Jens Balko

geb. am 17. Januar 1983 in Bad Muskau

Gutachter:

1. Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht
2. Prof. Dr. Kay Saalwächter
3. Prof. Dr. Christoph Schick

Tag der Verteidigung: 29.07.2015

*Für Christin,
Theodor, Helene und Florentine*

*Groß sind die Werke des HERRN;
wer sie erforscht, der hat Freude daran.*

Psalm 111,2

*Wer fragt, ist ein Narr für fünf Minuten.
Wer nicht fragt, bleibt ein Narr für immer.*

Chinesisches Sprichwort

*Religion und Naturwissenschaft -
sie schließen sich nicht aus, wie manche heutzutage
glauben oder fürchten, sondern sie ergänzen und bedingen einander.*

Max Planck, 1937

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kristallisation von Polymeren	5
2.1	Grundlagen	5
2.2	Teilkristallines Poly(3-Hexylthiophen)	8
3	Röntgenuntersuchungen an semikristallinen Polymeren	9
3.1	Grundlagen	9
3.2	Röntgenstreuung an semikristallinen Polymeren	12
3.2.1	Weitwinkelbereich (WAXS)	12
3.2.2	Kleinwinkelbereich (SAXS)	18
3.3	Absolute Kristallinität von Pulverproben	19
3.3.1	Goppels Ansatz	19
3.3.2	Methode von Ruland	19
3.4	Röntgenreflektivität und Röntgenbeugung an dünnen Filmen	21
3.4.1	Röntgenreflektivität (XRR)	21
3.4.2	Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GID)	23
3.5	Polfiguren und Orientierungsverteilungsfunktion der Kristallite	24
3.5.1	Orientierungsverteilungsfunktion (ODF)	25
3.5.2	Polfigur	26
3.6	Experimentelle Bestimmung der Polfigur	28
3.6.1	Polfigurfenster	28
3.6.2	Grundgleichung der Polfigurbestimmung und die Bestimmung der Kristallinität	29
3.6.3	Messungen unter streifendem Einfall mit einem Flächendetektor	31
3.6.4	Quantitative Texturmessungen in der Schulz-Geometrie	35
4	Experimenteller Aufbau und Probensystem	37
4.1	Röntgenstreuung	37
4.1.1	Diffraktometer	37
4.1.2	Kleinwinkelstreuanlage - Drehanode	41
4.1.3	Synchrotron (ESRF)	42
4.2	Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC)	46
4.3	Flash DSC	47

4.3.1	Aufbau und Messprinzip	47
4.3.2	Wärmebilanzgleichungen	50
4.3.3	Experimentelle Charakterisierung	51
4.3.4	Bestimmung der Probenmasse	52
4.4	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	54
4.5	Proben: Charakterisierung und Präparation	55
4.5.1	Chemische Charakterisierung	55
4.5.2	Probenpräparation	56
5	Kristallinität im Volumen	63
5.1	Einleitung	63
5.2	Die Bestimmung der Kristallinität nach Goppel	65
5.3	Kalorimetrische Messungen und Bestimmung der Referenzschmelzenthalpie	69
5.4	Einfluss von Temperatur und Molekulargewicht	70
5.5	Unordnung im Kristallgitter	73
5.6	Bestimmung der Kristallinität mit dem Laborgerät	74
5.7	Diskussion der kalorimetrischen Messungen	77
5.8	Zusammenfassung	79
6	Oberflächeninduzierte Orientierung und Struktur von P3HT Filmen	81
6.1	Einleitung und Fragestellung	81
6.2	Kristallstruktur	84
6.3	Schicht hoch orientierter Kristallite an der Filmoberfläche	87
6.3.1	Topographie und semikristalline Struktur	87
6.3.2	Nachweis der Kristallitorientierung	91
6.3.3	Dicke der orientierten Schicht	94
6.3.4	Diskussion	97
6.4	Schicht regellos orientierter Kristallite im Filmvolumen	98
6.5	Adsorbierte Polymerschicht an der SiN/Film Grenzfläche	101
6.6	Der Einfluss des Molekulargewichts auf die geschichtete Dünnschichtstruktur	103
6.7	Zusammenfassung, Strukturmodell und Ausblick	104
7	Kristallinität und Kristallisationskinetik dünner P3HT Filme	107
7.1	Einleitung und Fragestellung	107
7.2	Flash DSC Messungen	110
7.3	Kristallisationskinetik in dünnen Filmen	116
7.4	Röntgenpolfigurmessungen	123
7.4.1	Polfigurmessungen mittels 2D GIWAXS Aufnahmen	124
7.4.2	Polfigurmessungen mit dem Diffraktometer	127
7.5	Zusammenfassung und Ausblick	131
8	Zusammenfassung	135
A	GID Messungen	139

B	Charakterisierung Flash DSC Chipsensor	145
C	Semikristalline Morphologie	147
C.1	Temperaturabhängige SAXS-Messungen an kleinen und hohen MW . .	148
C.2	Strukturänderungen in P3HTs mit hohen Molekulargewichten	149
C.3	Kettenkonformation und Kristallitdicke	156
C.4	Zusammenfassung und Ausblick	157
	Literaturverzeichnis	159

Kapitel 1

Einleitung

Polymere sind Makromoleküle, die aus vielen Monomeren (griech.: *πολύ* - *poly* - viel, *μέρος* - *meros* - der Teil) als Grundbausteine zusammengesetzt sind. Lineare Homopolymere sind kettenartige Moleküle mit nur einer Art Monomer, die hintereinander aufgereiht das Kettenrückgrat, die Hauptkette, bilden. Hängen am Kettenrückgrat chemisch andere, im Vergleich zur Hauptkette kürzere Moleküle, sprechen wir von seitenkettensubstituierten Polymeren, die auch als Kammpolymere (*comb-like polymers*) oder Seitenkettenpolymere bezeichnet werden [1].

Chemisch regelmäßig aufgebaute Polymere mit linearer Architektur der Hauptkette können teilweise kristallisieren. Ihre Kettenkonformation zeigt im geschmolzenen Zustand bei hohen Temperaturen eine ungeordnete, amorphe, knäuelartige Struktur. Wenn die Schmelze unter die Gleichgewichtsschmelztemperatur abgekühlt wird, ordnet sich ein Teil der Monomere in regelmäßige Strukturen, den Kristalliten, an. Da nicht alle Verschlaufungen aufgelöst, sich nicht alle Kettenteile vollständig strecken und ein Teil der Probe chemische Irregularitäten aufweist, verbleibt der andere Teil der Probe im amorphen Zustand. Der Anteil aller Monomere in der kristallinen Phase wird als Kristallinität bezeichnet. Die teilkristallinen (semikristallinen) Strukturen und die Kristallinität von polymeren Proben werden ausführlicher in Kap. 2 eingeführt [2–4].

Teilkristalline Polymere haben eine herausragende Bedeutung für die Industrie und für Anwendungen des täglichen Bedarfs, da sie leicht sind, einfach zu verarbeiten und in ihren physikalischen Eigenschaften über einen großen Bereich variabel kontrolliert werden können. In der Massenanwendung werden sie gewöhnlich als Werkstoffe mit makroskopischen Dimensionen verarbeitet. Dünne, jedoch überwiegend amorphe Polymerfilme werden hingegen aktuell in der Beschichtungstechnologie [5] und im Korrosionsschutz eingesetzt [6]. Sie werden als potentielle Kandidaten für die Anwendung in der Sensorik [7,8] und der Membrantechnologie untersucht [9]. Ein besonderes Interesse gilt der Anwendung teilkristalliner Seitenkettenpolymere in den aktiven Schichten optoelektronischer Bauteile, wie organischen Leuchtdioden (OLED), Feldeffekttransistoren (OFET) und Solarzellen (OPV) [10–13]. Die hier verwendeten Filmdicken bewegen sich im Bereich von 50 bis 300 nm. Im Vergleich zu den makroskopischen Proben ist das teilkristalline Filmmaterial nun geometrisch eingeschränkt und der Einfluss der Grenzflä-

chen gewinnt mit abnehmender Filmdicke zunehmend an Bedeutung. Die teilkristallinen Parameter wie z.B. Kristallitdicke, Kristallorientierung und Kristallinität können in dünnen Filmen drastisch verändert sein. Davon sind ebenso die mechanischen, optischen und optoelektronischen Eigenschaften des Filmmaterials betroffen [5, 14–16].

Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) nimmt unter den seitenkettensubstituierten, teilkristallinen Polymeren als Modellsystem für die Anwendung in OPVs und OFETs eine herausragende Stellung ein [10–13, 17, 18]. Aufgrund seiner konjugierten, aus den Thiopheneinheiten aufgebauten Kettenrückgratstruktur, ist P3HT ein halbleitendes Polymer, das mit seinen relativ kurzen Hauptketten den oligomeren Systemen nahesteht. Die Alkylseitenketten mit jeweils sechs Kohlenstoffatomen sind elektrisch isolierend, dienen aber der Löslichkeit von P3HT [19]. Es wird aktuell untersucht, wie die molekularen Charakteristika und die komplexe Strukturbildung von P3HT mit seinen optoelektronischen Eigenschaften zusammenhängt [17, 18, 20–26].

In dieser Arbeit tragen wir grundlegend zum Verständnis von teilkristalliner Strukturbildung und der Bestimmung der Kristallinität von P3HT bei, sowohl in makroskopischen Proben als auch in dünnen Filmen. Dazu benutzen wir Röntgenstreuexperimente und ultraschnelle Kalorimetrie. Wir gehen dabei grundsätzlichen methodischen und physikalischen Fragestellungen nach. Da diese sehr unterschiedliche Aspekte behandeln, sei auf die detaillierten Einleitungen und Literatureinführungen in den jeweiligen Ergebniskapiteln verwiesen. Hier folgt ein allgemeiner Überblick.

Zunächst scheint es keine einfache und akzeptierte Methode für die Bestimmung der Kristallinität in makroskopischen Proben von P3HT zu geben. Für die praxisrelevanten DSC-Messungen wird der Referenzwert einer zu 100% kristallinen Probe, ΔH_m^∞ , benötigt. Für diesen gibt es jedoch mehrdeutige Ergebnisse im Bereich von $33 \leq H_m^\infty \leq 99$ J/g [27–31]. Anhand der einfachen Methode von Goppel [32] wird in Kap. 5 mit temperaturabhängigen Röntgenweitwinkelmessungen die Kristallinität von P3HT auf einer absoluten Skala bestimmt. Mit diesem Ergebnis wird der DSC-Referenzwert erhalten [29]. Durch eine detaillierte Analyse, die auf der bekannten Ruland-Methode basiert [33], soll ebenso die Unordnung in den kristallinen Bereichen abgeschätzt werden. In den Abschn. 3.2 und 3.3 werden die Grundlagen und Anwendungsbereiche beider Methoden dargestellt, sowie deren Limitierungen diskutiert. Ergänzend wird der Frage nachgegangen, inwieweit die Kristallitdicke durch das Kristallisieren der Probe unter isothermen Bedingungen kontrolliert werden kann (s. Kap. C im Anhang).

In dünnen P3HT Filmen wird die Orientierung der Kristallstrukturen maßgeblich durch die Grenzflächen beeinflusst. Häufig wird davon ausgegangen, dass die Grenzfläche zum Substrat hochorientierte Kristallite hervorruft [34, 35]. Allerdings finden sich kaum eindeutige Belege für diese Annahme. Wir gehen hier der Frage nach, ob tatsächlich an der Unterseite von aus der Schmelze kristallisierten P3HT Filmen eine Schicht hochorientierter Kristallite existiert. Alternativ kann sich nämlich die teilkristalline, hochorientierte Schicht an der Filmoberseite befinden, was hier anhand von oberflächensensitiven Röntgenmessungen überprüft wird. Anhand dieser Ergebnisse wird in Kap. 6 ein Strukturmodell für die vertikale Morphologie der P3HT Filme auf amorphen

Substraten entwickelt.

Für die Bestimmung der Kristallinität in dünnen Polymerfilmen wurden spektroskopische Methoden [36–38] und die Analyse von Röntgenmessungen unter streifendem Einfall vorgeschlagen [35]. Sie sind jedoch recht aufwendig für die häufige Anwendung und geben üblicherweise die Kristallinität auf einer relativen Skala an. Es ist daher notwendig weiter nach einfachen und vielseitig einsetzbaren Methoden zu suchen. Wir werden in Kap. 7 grundsätzlich der Frage nachgehen, ob die Kristallinität dünner P3HT Filme durch die Auswertung von Röntgenpolfiguren zugänglich ist. Im Gegensatz dazu zeigen wir methodisch, dass die Kristallinität dünner Filme mittels ultraschneller Kalorimetrie einfach und verlässlich zu messen ist. Es eröffnet sich damit die Möglichkeit die Kristallinität als Funktion der Filmdicke und der Kristallisationsbedingung zu untersuchen.

Kapitel 2

Kristallisation von Polymeren

Wir betrachten in Abschn. 2.1 den Aufbau teilkristalliner Strukturen, wie sie durch das Abkühlen einer makroskopisch großen, verschlauften Polymerschmelze entstanden sind. Dieser Prozess wird durch die kinetische Bedingungen für Keimbildung und Kristallwachstum kontrolliert. Regioreguläres Poly(3-Hexylthiophen) wird als ein Vertreter seitenkettensubstituierter und teilkristalliner Polymere in Abschn. 2.2 eingeführt.

2.1 Grundlagen

Teilkristalline Struktur und Kristallinität

Wenn die polymere Probe aus dem geschmolzenen Zustand bei einer Temperatur oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur, T_m^∞ , langsam auf eine Temperatur $T < T_m^\infty$ abgekühlt wurde, liegt eine Struktur, wie in Abb. 2.1 (links) gezeigt, vor. Die Struktur kann auf einer Nanometer-Längenskala als periodisches Zweiphasensystem aufgefasst werden. Aus den gestreckten Kettenteilen sind kristalline Lamellen der Dicke d_c entstanden. Verschlaufte Kettenteile, Kettenenden und chemisch irreguläre Kettensegmente befinden sich in ungeordneter Konformation, in den amorphen Bereichen der Dicke d_{am} zwischen den Lamellen. In den Kristall eingebaute Ketten können Rückfaltungen aufweisen. Die Lamellen wechseln sich periodisch als Schichten mit den amorphen Bereichen ab. Die Langperiode ist durch $d_L = d_c + d_{am}$ gegeben. Auf der Längenskala von einigen Mikrometern bilden die Lamellenstapel eine Überstruktur, die Sphärolite, aus, da sich die Lamellen verzweigen [1, 3, 4]. Auf der Å-Längenskala wird die Kristallgitterstruktur erkennbar (beispielhaft in Abb. 2.1(rechts) für P3HT gezeigt). Die Thiophenringe sind auf wohldefinierten Gitterplätzen angeordnet und weisen damit eine langreichweitige Ordnung auf.

Die Lamellen haben eine Dicke von $d_c \approx 10\text{-}30$ nm. Die Kristallitdicke ist durch die Unterkühlung der Probe vorgegeben. Nach Strobl [39] gilt

$$d_c^{-1} \sim T_C^\infty - T \tag{2.1}$$

mit der charakteristischen Temperatur $T_C^\infty > T_m^\infty$. In den beiden Richtungen senkrecht zur Hauptkette ist der Kristall für gewöhnlich sehr viel größer. Die kristalline Lamel-

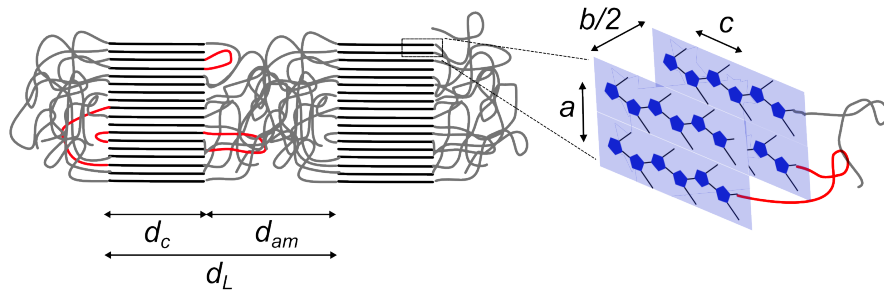


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der (a) lamellaren Struktur einer teilkristallinen Polymerprobe auf einer Längenskala von einigen zehn Nanometern. Die kristallinen Lamellen der Dicke d_c (schwarz) wechseln sich periodisch mit amorphen Zwischenbereichen der Dicke d_{am} (grau) ab. Die Langperiode ist d_L . Rote Kettenabschnitte stellen Rückschlaufungen von in den Kristall eingebauten Ketten dar. Die Struktur eines P3HT Kristalls an der Grenzfläche zwischen kristalliner und amorpher Phase ist vergrößert skizziert. In den blauen Bereichen sind die Monomere auf dem Kristallgitter mit den Gitterparametern a , b und c angeordnet, wobei a der Abstand der Hauptketten in Richtung der Haupt-/Seitenkettenseparation, $b/2$ der Abstand des π -Stapelsystems und c der Abstand zweier Seitenketten entlang der Hauptkette sind. Die Alkylseitenketten sind als von der Hauptkette abgehende Striche angedeutet. (Darstellung nicht maßstabsgetreu, da $a \gg b \approx c$)

le schmilzt aufgrund ihrer endlichen Ausdehnung bei einer Temperatur $T_m < T_m^\infty$. Basierend auf thermodynamischen Stabilitätskriterien beschreibt die Gibbs-Thomson-Gleichung

$$T_m(d_c) = T_m^\infty \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m^V} \frac{1}{d_c} \right) \quad (2.2)$$

diese Schmelzpunkterniedrigung. Hierbei sind σ_e die Oberflächenenergie eines Monomers und ΔH_m^V die auf das Einheitsvolumen bezogene Schmelzenthalpie eines Monomers. Ein in alle Richtungen unendlich ausgedehnter Kristall schmilzt bei der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^∞ . Aus der Auftragung T_m gegen d_c^{-1} lässt sich T_m^∞ durch die Extrapolation für $d_c^{-1} \rightarrow 0$ bestimmen [1].

Der Anteil der in die kristallinen Bereiche eingefügten Monomere wird als Kristallinität bezeichnet. Im Rahmen des Zweiphasenmodells ist die Kristallinität als Volumenanteil

$$\phi_c = \frac{V_c}{V} \quad (2.3)$$

mit dem Volumen der kristallinen Bereiche, V_c , über klassische Messungen der Massendichte ρ zugänglich (z.B. Dilatometrie). Sie erfordern die Kenntnis der Dichten ρ_c und ρ_{am} von kristalliner und amorpher Phase. Der Volumenanteil ist ebenso über die aus Röntgenkleinwinkelmessungen (SAXS) erhaltene Langperiode d_L als lineare Kristalli-

nität

$$\phi_c = \frac{d_c}{d_L} \quad (2.4)$$

bestimmbar. Der Volumenanteil hängt mit der als Gewichtsanteil definierten Kristallinität

$$x_c = \frac{m_c}{m} \quad (2.5)$$

über $x_c = (\rho_c/\rho)\phi_c$ zusammen, wobei m_c die Masse aller in die kristallinen Bereiche eingebauten Monomere und m die gesamte Masse sind. Die so definierte Kristallinität ist über kalorimetrische Messungen (DSC, s. Gl. 4.7) und Röntgenweitwinkelmessungen (WAXS, s. Gl. 3.12 und 3.35, sowie Gl. 3.34), aber auch über Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) [28, 40] oder andere spektroskopische Verfahren zugänglich [1]. Ob die von verschiedenen Methoden erhaltenen Werte für die Kristallinität miteinander übereinstimmen, muss im Einzelfall anhand der methodischen Limitierungen sorgfältig geprüft werden. Gegebenenfalls muss die teilkristalline Struktur aus Abb. 2.1 als Dreiphasensystem beschrieben werden, in dem zwischen Kristall und amorpher Phase eine Übergangsschicht existiert, die als starr-amorphe Phase bezeichnet wird [3, 40–42].

Kristallisationskinetik

Die Kristallisation einer polymeren Probe beginnt erst bei einer Temperatur $T_c < T_m^\infty$, also einer gewissen Unterkühlung. Dieser Umstand hängt mit der notwendigen Bildung eines Keims zusammen, von dem aus der Kristallit zu wachsen beginnt. Die Bildung eines stabilen Keims ist ein aktivierter Prozess, der durch die Wahrscheinlichkeit

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta G^*(T)}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

beschrieben wird, wobei die Energiebarriere $\Delta G^*(T)$ eine Funktion der geometrischen Keimform, der Temperatur und der Natur der Keimbildung ist. Mit abnehmender Temperatur verringert sich die kritische Keimgröße. In Abwesenheit von Grenzflächen und jeglichen Verunreinigungen in der Probe geschieht homogene Keimbildung, bei der $\Delta G^*(T)$ allein durch thermische Fluktuationen überwunden werden muss. Für die meisten polymeren Systeme wird jedoch die heterogene Keimbildung beobachtet. Der kritische Keim bildet sich an der Grenzfläche zu einer anderen Substanz, die die Aktivierungsenergie $\Delta G^*(T)$ herabsetzt. Daher ist weniger Unterkühlung für den Beginn der Kristallisation notwendig [1].

Es existieren sowohl kinetische als auch thermodynamische Theorien zur Beschreibung des folgenden Lamellenwachstums, die sich hinsichtlich der zu überwindenden Barriere und der Ursache für die endliche Lamellendicke unterscheiden [2, 43]. Phänomenologisch lässt sich die sphärolitische Wachstumsgeschwindigkeit, u , durch

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{T_A}{T - T_V}\right) \exp\left(-\frac{T_B}{T_m^\infty - T}\right) \quad (2.7)$$

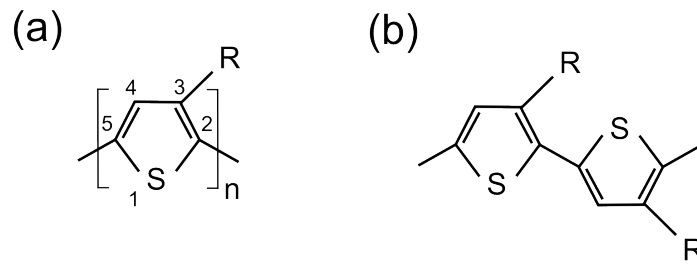


Abbildung 2.2: (a) Chemische Struktur einer P3HT Kette und (b) *head-tail*-Kopplung zweier Monomere. Die Alkylseitenkette R besteht aus sechs Kohlenstoffatomen.

beschreiben. Der erste Exponentialfaktor in Gl. 2.7 erfasst die Verringerung der segmentellen Kettenbeweglichkeit und damit der Wachstumsgeschwindigkeit bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur. Die Vogel-Temperatur T_V liegt in etwa 30-70 K unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g . Der zweite Term in Gl. 2.7 beschreibt die treibende Kraft für das Lamellenwachstum als Funktion der Unterkühlung $T_m^\infty - T$ (T_A und T_B sind weitere Parameter).

2.2 Teilkristallines Poly(3-Hexylthiophen)

Die chemische Struktur einer P3HT Kette ist in Abb. 2.2a gezeigt. Entlang der Thiophenringe des Kettenrückgrats überlappen sich die senkrecht aus der Thiophenebene herausragenden p_z -Molekülorbitale. Sie bilden das π -Elektronensystem entlang einer Hauptkette, das je nach Kettenstruktur durch delokalisierte elektronische Zustände gekennzeichnet ist. Die Alkylseitenkette R besteht aus sechs Kohlenstoffatomen. Der Anteil der *head-tail*-Kopplungen (HT, Kopf-Schwanz-Verbindungen) zweier aufeinanderfolgenden Monomere wird Regioregularität genannt. *Head* bezeichnet die Position 2 in der Nähe der Alkylseitenkette und *tail* die Position 5 innerhalb des Thiophenrings [44]. Eine HT-Kopplung ist in 2.2b gezeigt. Mit abnehmender Regioregularität verringern sich Schmelztemperatur und Kristallinität [45]. Übliche Schmelztemperaturen teilkristalliner P3HT Proben liegen im Bereich von $T = 230^\circ\text{C}$.

Die teilkristalline Struktur von P3HT wurde mittels Klein- und Weitwinkelstreuung (SAXS, WAXS), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Elektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Sie besteht aus den kristallinen Bereichen in Form von Lamellen oder Haarnadelkristallen und den amorphen Zwischenbereichen (s. Abb. 2.1) [46–48]. Für die Kristallstruktur wurde zunächst eine orthorhombische Einheitszelle vorgeschlagen, neuere Untersuchungen geben hingegen ein monokline Einheitszelle mit den Parametern $a = 15\text{--}17 \text{ \AA}$, $b = c = 7,66 \text{ \AA}$ und $\gamma = 93^\circ$ an, die vom Molekulargewicht abhängen können [47, 49–51]. Häufig wurde P3HT mit besonders kurzen Kettenlängen untersucht. Dann steht es den oligomeren Systemen nahe [52–54] und es treten zum Teil zwei Kristallmodifikationen auf (Polymorphie) [21, 54, 55].

Kapitel 3

Methodik der Röntgenuntersuchungen an semikristallinen Polymeren

Mit Hilfe von Röntgenstreuung lassen sich Strukturen von semikristallinen Polymeren auf Längenskalen von typischerweise einigen Ångström bis zu einigen zehn Nanometern charakterisieren [56–59]. Nachdem in Abschn. 3.1 auf die Grundlagen dieser Methode eingegangen wurde, widmet sich Abschn. 3.2 ausführlich der Beschreibung der Röntgenweitwinkel- (WAXS, Å-Längenskala) und kurz der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS, nm-Längenskala). Die Kristallinität und die kristallinen Gitterstörungen quantitativ für makroskopische Proben zu erfassen, ist Gegenstand von Abschn. 3.3. Wir schlagen darin vor, die einfache Methode nach Goppel zu benutzen, um die Kristallinität von P3HT zu bestimmen. In Abschn. 3.4 werden spezielle Methoden für die Untersuchung dünner Polymerfilme eingeführt. Die letzten beiden Abschn. 3.5 und 3.6 dienen der Analyse der Poldichtevertreibung, dem Maß der Kristallitorientierung, und weiterführend der Kristallinität von dünnen Filmen.

3.1 Grundlagen

Streuvektor und gestreute Amplitude

Monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ lässt sich als eine ebene Welle beschreiben. In einem Streuexperiment trifft der einfallende Strahl mit Wellenvektor \vec{k}_0 (Primärstrahl) auf die Probe und wird an ihr unter dem Winkel 2θ gestreut (Abb. 3.1). Der Detektor erfasst in großem Abstand zur Probe die gestreute Welle mit dem Wellenvektor \vec{k} . Die Differenz der beiden Wellenvektoren definiert den Streuvektor

$$\vec{s} = \frac{\vec{q}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} (\vec{k} - \vec{k}_0) . \quad (3.1)$$

Für den Betrag des Streuvektors gilt im Falle der elastischen Streuung, d.h. $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$,

$$|\vec{s}| = s = \frac{2}{\lambda} \sin \theta . \quad (3.2)$$

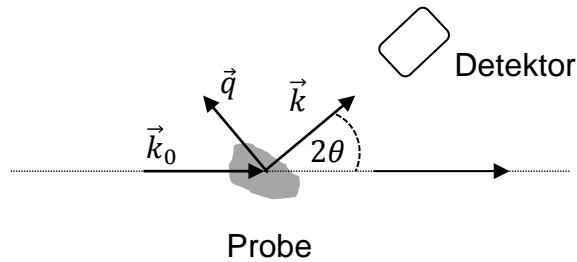


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Streuexperimentes. In dieser Arbeit wird sowohl \vec{q} als auch $\vec{s} = \vec{q}/2\pi$ als Bezeichnung für den Streuvektor verwendet.

Die elektromagnetische, ebene Welle des einfallenden Strahls wechselwirkt mit den N Elektronen der Probe, die sich im Abstand \vec{r}_j zum Koordinatenursprung befinden. Durch das oszillierende elektrische Feld der Welle werden die Elektronen zu Schwingungen angeregt. Die von den Elektronen emittierten elektromagnetischen Wellen interferieren miteinander. Für die Amplitude der in eine bestimmte Beobachtungsrichtung gestreuten Welle gilt

$$A(\vec{s}) = A_0 \cdot b_e \sum_{j=1}^N \exp(-i2\pi\vec{s}\vec{r}_j), \quad (3.3)$$

wobei A_0 die Amplitude der einfallenden Welle und b_e die Streulänge eines Elektrons (s. Gl. 3.6) ist. Vom Detektor wird die gestreute Intensität $I \sim |A|^2$ registriert.

Differentieller Wirkungsquerschnitt, Polarisation und Intensität

Wird die Wellenamplitude als komplexe Zahl aufgefasst, lässt sich der Fluss über

$$J = |A|^2 = AA^* \quad (3.4)$$

definieren. Mit dem Fluss des einfallenden Strahls pro Einheitsfläche, J_0 , und des gestreuten Strahls pro Raumwinkel, J , wird der differentielle Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{J}{J_0} \quad (3.5)$$

erhalten (Einheit: $[d\sigma/d\Omega] = m^2/sr$). Der differentielle Streuquerschnitt eines Elektrons (Thomson-Streuung) am Ort der Probe ist

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_e = b_e^2 = r_e^2 C_P \quad (3.6)$$

mit dem klassischen Elektronenradius $r_e = e^2/m_e c^2$ und dem Polarisationsfaktor C_P , der von der Polarisation des Primärstrahls und der Streurichtung abhängt.

$$C_P = \begin{cases} 1 & \text{Synchrotron: vertikale Streuebene} \\ \cos^2 2\theta & \text{Synchrotron: horizontale Streuebene} \\ \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) & \text{unpolarisierte Quelle} \end{cases} \quad (3.7)$$

Synchrotronstrahlung ist hochpolarisiert, während eine Röntgenröhre unpolarisierte Strahlung erzeugt. Die von der Probe gestreute Intensität

$$I(s) = \frac{1}{b_e^2} \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (3.8)$$

in der Einheit sr^{-1} ist in der Ausdrucksweise von Gl. 3.8 unabhängig vom speziellen Aufbau des Experiments und enthält nur strukturelle Informationen der Probe [56].

Absorption

Der einfallende Photonenfluss J_0 wird entlang der Wegstrecke l beim Passieren der Probe - zusätzlich zum Streuprozess - durch den inneren Photoeffekt abgeschwächt. Der transmittierte Fluss wird über

$$J_{tr} = J_0 e^{-\mu l} \quad (3.9)$$

beschrieben. Der wellenlängenabhängige lineare Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda) \sim \lambda^3$ (Einheit: $[\mu] = 1/\text{cm}$) erfasst die Absorptionseigenschaften der Probe. Er kann entweder bei bekannter Probendicke l über J und J_0 experimentell bestimmt werden. Oder er wird aus den elementspezifischen Massenabsorptionskoeffizienten $(\mu/\rho)_j = \sigma_{j,abs} N_A / m_j$ über die tabellierten Werte für die Absorptionsquerschnitte $\sigma_{j,abs}$ [60] berechnet, wobei N_A die Avogadro-Konstante und m_j die jeweiligen Atommassen sind. Für P3HT wurde μ über

$$\mu = \rho \sum_j w_j \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j \quad (3.10)$$

berechnet [56]. In Gl. 3.10 sind $\rho = 1,14 \text{ g/cm}^3$ die mittlere Massendichte von P3HT [61] und w_j der Massenanteil des Elements j einer Monomereinheit, $j = \text{H, C oder S}$. Für die in dieser Arbeit verwendeten Wellenlängen ergeben sich $\mu = 24,258 \text{ cm}^{-1}$ (für $\lambda_{K_\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$) und $\mu = 6,782 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1,04 \text{ \AA}$). Für bestimmte experimentelle Geometrien wird in den Abschn. 3.6.3 und 3.6.4 der Einfluss der Absorption auf die gemessene Intensität berücksichtigt.

Die die Elektronen enthaltenen Atome mögen sich in geordneten oder ungeordneten Strukturen befinden. Für diese Anordnungen die entsprechende Beschreibung von I als Funktion von s , und damit der Raumstruktur, zu erhalten, ist Thema des restlichen Kapitels.

3.2 Röntgenstreuung an semikristallinen Polymeren

3.2.1 Weitwinkelbereich (WAXS)

Zunächst betrachten wir die mittels Pulverdiffraktometrie detektierte Intensität einer semikristallinen Polymerprobe, in der eine große Anzahl kleiner Kristallite ohne Vorzugsorientierung vorliegt:

$$I(s) = I_{coh}(s) + I_{inc}(s) = I_{cr}(s) + I_{am}(s) + I_{inc}(s) . \quad (3.11)$$

Nur die kohärent (elastisch) gestreute Intensität $I_{coh}(s)$ kann ausgewertet werden, um Zugang zu den in $I_{cr}(s)$ und $I_{am}(s)$ enthaltenen Strukturinformationen der hochgeordneten kristallinen (cr) sowie der flüssigkeitsartigen amorphen (am) Bereiche zu erhalten. Im Gegensatz dazu enthält das durch Compton-Streuung verursachte inkohärente Streusignal $I_{inc}(s)$ keine strukturellen Informationen. Die relativen Beiträge von $I_{cr}(s)$ und $I_{am}(s)$ zu $I_{coh}(s)$ geben den Anteil der kristallinen bzw. der amorphen Phase wieder. Daher ist die eindeutige Separation beider Anteile eine der Hauptschwierigkeiten der in Abschn. 3.3 beschriebenen Kristallinitätsbestimmung. Im Folgenden diskutieren wir die einzelnen Intensitätsbeiträge in Gl. 3.11 und die Schwierigkeit $I_{cr}(s)$ von $I_{am}(s)$ abzutrennen. Für den Fall, dass dies gelungen ist, wird die gewichtsgemittelte Kristallinität grundsätzlich über

$$x_c = \frac{N_{cr}}{N} = \frac{Q_{cr}}{Q} = \frac{4\pi \int_0^\infty s^2 I_{cr}(s) ds}{4\pi \int_0^\infty s^2 I_{coh}(s) ds} \quad (3.12)$$

erhalten. Dabei sind N_{cr} die Anzahl der Atome in den kristallinen Bereichen, N die Gesamtanzahl der Atome und Q die über

$$Q = \int I_{coh}(\vec{s}) dv_s = 4\pi \int_0^\infty s^2 I_{coh}(s) ds \quad (3.13)$$

definierte Invariante. Die linke Seite von Gl. 3.13 ist ein Integral über den gesamten, in die Volumenelemente dv_s eingeteilten, reziproken Raum, und die rechte Seite die Invariante einer isotropen Probe. Entsprechend ihrer Definition gibt die Invariante die Streukraft aller Atome innerhalb des bestrahlten Volumens einer Probe wieder, und zwar unabhängig von ihrem Ordnungszustand (zum Beispiel amorph oder semikristallin).

Von den kristallinen Bereichen gestreute Intensität

Die semikristalline Probe habe die Kristallinität x_c . Das Röntgenstreudiagramm besteht aus zwei Beiträgen zu $I_{cr}(s)$, nämlich $I_{cr}(s) = I_{Bragg}(s) + I_{diff}(s)$. Dabei sind $I_{Bragg}(s)$ die Bragg-Reflexe des Kristallgitters und $I_{diff}(s)$ die diffuse Streuung aufgrund der Unordnung in den kristallinen Bereichen. Die scharfen Bragg-Reflexe befinden sich bei den Streuvektoren \vec{s} , die die Lauesche Reflexionsbedingung

$$\vec{s} = \vec{r}_{hkl}^* \quad (3.14)$$

für den Miller-Index (hkl) erfüllen (s. Abb. 3.2). Dabei ist $\vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ ein reziproker Gittervektor. Die Basis des reziproken Gitters ist über

$$\vec{a}^* = \frac{1}{V_{uc}}(\vec{b} \times \vec{c}) \quad (3.15)$$

$$\vec{b}^* = \frac{1}{V_{uc}}(\vec{c} \times \vec{a}) \quad (3.16)$$

$$\vec{c}^* = \frac{1}{V_{uc}}(\vec{a} \times \vec{b}) \quad (3.17)$$

mit der Basis \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} und dem Volumen der Einheitszelle V_{uc} des Kristallgitters im Realraum verknüpft. Äquivalent zu Gl. 3.14 lautet die Bragg-Gleichung

$$s_{hkl} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta_{hkl}. \quad (3.18)$$

Über die wichtigen Beziehungen

$$s_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3.19)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} = & \left[\frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab}(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right. \\ & \left. + \frac{2kl}{bc}(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca}(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right] \\ & / (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma) \end{aligned} \quad (3.20)$$

lassen sich der Netzebenenabstand d_{hkl} und damit die Gitterparameter a , b , c , α , β und γ für jede beliebige Kristallstruktur berechnen [56].

Vernachlässigt man instrumentelle Einflüsse wie Absorption und Polarisation, ist die Intensität eines Bragg-Reflexes über

$$I_{Bragg}(s) = n_{hkl} \cdot \frac{V}{V_{uc}^2} \cdot x_c \frac{\rho}{\rho_c} \cdot |F_{hkl,0}|^2 \cdot e^{-ks^2} \cdot \frac{1}{4\pi s^2} \delta(s - s_{hkl}) \quad (3.21)$$

gegeben. Der Mengenfaktor n_{hkl} (*multiplicity factor*) berücksichtigt die Anzahl der Netzebenen mit gleichem Netzebenenabstand. Weiterhin sind V und V_{uc} das bestrahlte Probenvolumen und das Volumen der Einheitszelle, ρ die Dichte und ρ_c die Dichte der kristallinen Bereiche. Der Strukturfaktor

$$F_{hkl,0} = \sum_i^m f_i(\vec{s}) \exp(i2\pi \vec{s}_{hkl} \vec{r}_i) \quad (3.22)$$

berücksichtigt die Interferenzen innerhalb der Einheitszelle, die aus m Atomen an den Stellen \vec{r}_i besteht. Der isotrope Atomformfaktor $f_i(\vec{s}) = f_i(s)$ beschreibt die Streukraft des i -ten Atoms und damit dessen räumliche Elektronendichteverteilung. Der Index 0

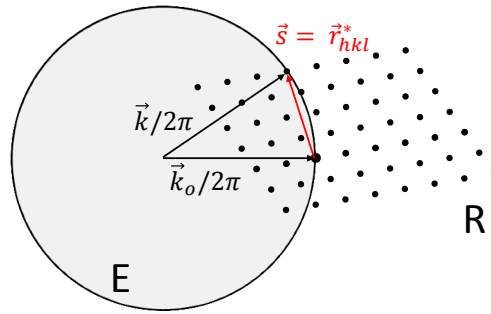


Abbildung 3.2: Die Ewald-Konstruktion veranschaulicht die Lauesche Reflexionsbedingung grafisch. Der Wellenvektor des einfallenden Strahls $\vec{k}_0/2\pi$ zeigt auf den Ursprung des reziproken Gitters R. Alle Endpunkte der Wellenvektoren des gestreuten Strahls $\vec{k}/2\pi$ liegen auf der Oberfläche der Ewaldkugel E. Liegt ein reziproker Gitterpunkt auf der Oberfläche von E ist die Lauesche Reflexionsbedingung (Gl. 3.14) erfüllt.

in Gl. 3.22 deutet an, dass Einflüsse auf $F_{hkl,0}$ aufgrund von Gitterstörungen vernachlässigt sind. Um diese zu berücksichtigen, folgen wir in dieser Arbeit dem Ansatz von Ruland, indem wir einen isotropen Debye-Waller Faktor e^{-ks^2} annehmen [33, 62]. Wie in Abb. 3.3 gezeigt, lassen sich die Effekte der Unordnung in den kristallinen Bereichen in Gitterstörungen erster und zweiter Art einteilen. Die Gitterstörungen erster Art zeigen sich ausschließlich in einer Intensitätsreduktion der Bragg-Reflexe, die Gitterstörungen zweiter Art in reduzierten Intensitäten und verbreiterten Bragg-Reflexen [56, 63]. Für Gl. 3.21 wurde angenommen, dass die thermischen Atombewegungen durch langwellige Gitterschwingungen hervorgerufen werden (akustische Phononen) und allgemein Gitterstörungen der ersten Art dominieren. Wenn wir zusätzlich annehmen, dass die Atome isotrop aus ihren Gleichgewichtslagen ausgelenkt werden, ist k durch $\frac{4}{3}\pi^2(\overline{\Delta u})^2$ gegeben, wobei $\overline{(\Delta u)^2}$ die mittlere quadratische Verschiebung aus der Ruhelage ist.

Die unter den Bragg-Reflexen durch die Gitterstörungen verlorene Intensität verteilt sich in Form eines diffusen Streusignals zwischen den Bragg-Reflexen. Eine verallgemeinerte analytische Beschreibung ist schwierig. Das einfachste Modell nimmt unkorrelierte Verschiebungen der Atome an. Innerhalb dieser Näherung kann der diffuse Streubeitrag mit

$$I_{diff}(s) = |F_0(s)|^2 \cdot \frac{\rho}{\rho_c} \cdot x_c \cdot \frac{V}{V_{uc}} \cdot [1 - e^{-ks^2}] \quad (3.23)$$

beschrieben werden. Gl. 3.23 enthält den Strukturfaktor $F_0(s)$, der mit s monoton abfällt, und den mit s ansteigenden Beitrag $(1 - e^{-ks^2})$. Insgesamt weist $I_{diff}(s)$ daher ein breites unspezifisches Maximum auf [56, 58, 64].

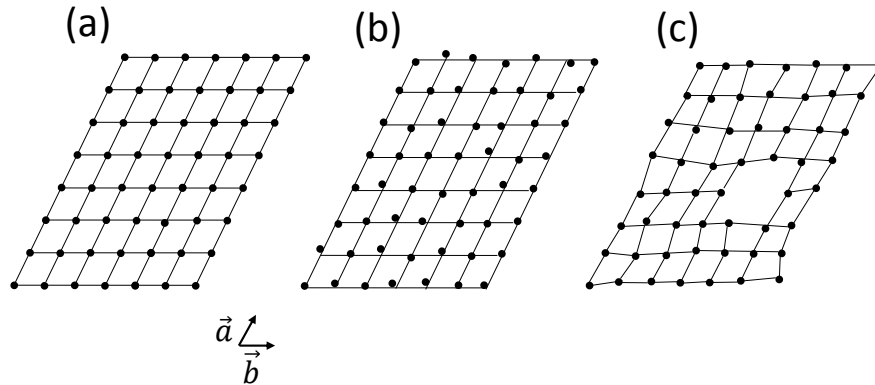


Abbildung 3.3: Durch die Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} definiertes, (a) zweidimensionales Kristallgitter im Realraum ohne interne Unordnung, mit (b) Gitterstörungen der ersten Art und (c) der zweiten Art. Die Gitterstörungen der ersten Art können als statistische Auslenkungen der Atome um die Gitterpunkte eines idealen, mittleren Kristallgitters gedacht werden. Es besteht eine langreichweitige Ordnung. Beispielhaft für diese Gitterstörungen sind die thermisch angeregten Atomschwingungen. Gitterstörungen der zweiten Art liegen dann vor, wenn ein mittleres Gitter fehlt und keine langreichweitige Ordnung zwischen den Atomen besteht.

Kristallitgröße

Das reale Kristallgitter hat eine endlichen Ausdehnung. Die berühmte Scherrer-Gleichung [65]

$$\beta_P(2\theta)_{hkl} = \frac{K\lambda}{L_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (3.24)$$

setzt die Reflexbreite $\beta_P(2\theta)_{hkl}$ (Einheit: $[\beta_P] = \text{rad}$) zur Kristallitdicke L_{hkl} in Richtung des auf der (hkl)-Ebenen stehenden Normalenvektors in Beziehung. Die Konstante K ist im Detail abhängig von der Definition der Reflexbreite, der Kristallform und der Kristallitdickenverteilung [66, 67]. In guter Näherung kann $K = 0,9$ verwendet werden [68].

Von den amorphen Bereichen gestreute Intensität

Atome in einem Gas, einer Flüssigkeit, einer Polymerschmelze oder den amorphen Bereichen eines semikristallinen Polymers haben keine langreichweitige Ordnung. Die an ihnen gestreute Intensität lässt sich über die Debye-Formel [69, 70]

$$I_{am}(s) = \sum_m \sum_n (f_m f_n \sin 2\pi s r_{mn}) / (2\pi s r_{mn}) \quad (3.25)$$

beschreiben. Die Summe wird über alle Atome innerhalb des bestrahlten Volumens durchgeführt, f_i ($i=m,n$) sind die Atomformfaktoren und r_{mn} sind die Abstände zwischen dem m-ten und dem n-ten Atom. Eine vollständige analytische Beschreibung von

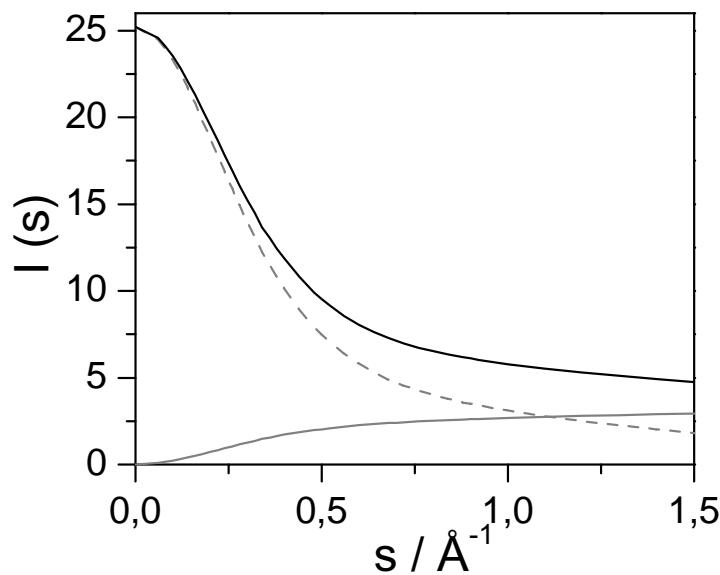


Abbildung 3.4: Die mittlere Comptonstreuung $\bar{I}_{inc}(s)$ (grau) und die mittlere kohärente Streuintensität $\bar{f}^2(s)$ (gestrichelt) eines P3HT Monomers. Die Summe beider Anteile $\bar{f}^2(s) + \bar{I}_{inc}(s)$ (schwarz) entspricht der gesamten gestreuten Intensität eines Monomers, wenn Interferenzen zwischen den Atomen vernachlässigt werden.

Gl. 3.25 ist unmöglich. In der Anwendung wird die von der amorphen Phase gestreute Intensität mit empirischen Funktionen erfasst [71, 72]. In semikristallinen Polymeren ist der Beitrag $I_{am}(s)$ proportional zum Anteil x_{am} der amorphen Phase und zusätzlich durch die scharfen Bragg-Reflexe und die diffuse Streuung aus den kristallinen Bereichen überlagert.

Ein anderer Beitrag zur von den amorphen Bereichen gestreuten Intensität stammt von thermischen Dichtefluktuationen auf einer mesoskopischen Längenskala. Dieser konstante Intensitätsbeitrag ist bei kleinen Streuvektoren auszumachen und beträgt

$$I_{\Delta\rho}(0) = Z^2 N \langle n \rangle k_B T \kappa. \quad (3.26)$$

Dabei ist Z die mittlere Kernladungszahl, N die Anzahl der streuenden Atome, $\langle n \rangle = N/V$ deren Anzahldichte, k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und κ die isotherme Kompressibilität [56]. Gl. 3.26 gilt für Flüssigkeiten im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. für Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur [73].

Inkohärent gestreute Intensität

Der letzte Term in Gl. 3.11 ist durch Compton-Streuung verursacht. Der Begriff „inkohärent“ deutet den Verlust der Phasenbeziehung zwischen einfallendem und gestreuten

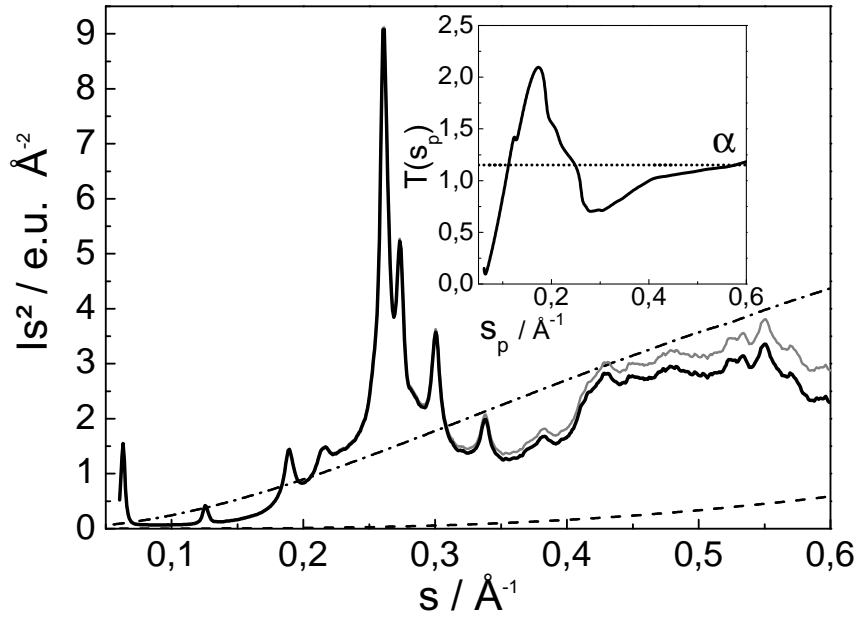


Abbildung 3.5: Röntgenweitwinkelstreu曲ven der Probe P3HT3 nach Multiplikation mit α um die Intensität auf absolute Einheiten zu skalieren (grau). Nach Abzug der inkohärenten Streuung $\bar{I}_{inc}(s)$ einer Monomereinheit (gestrichelt) wird die kohärente Streuintensität $I_{coh}^{e.u.}(s)$ (schwarz) erhalten, die in Gl. 3.35 verwendet wird. Die Summe der berechneten kohärenten und inkohärenten Streuintensitäten ist ebenfalls dargestellt (strichpunktiert). Alle Intensitäten wurden mit s^2 multipliziert. Der Einschub zeigt, dass die in Gl. 3.29 definierte Größe $T(s_1, s_p)$ für große s_p gegen den Wert α strebt.

Strahl an. Daher enthält $I_{inc}(s)$ keine Strukturinformationen. Für die Analyse der gestreuten Intensität in absoluten Einheiten muss $I_{inc}(s)$ vorher abgezogen werden. Die Compton-Streuung für ein Atom des Typs i , welches Z Elektronen enthält, ist näherungsweise über

$$I_{inc,i}(s) \cong \left[Z - \frac{f_i^2(s)}{Z} \right] \left(\frac{\lambda}{\lambda'} \right)^3 \quad (3.27)$$

gegeben, wobei $f_i(s)$ der Atomformfaktor ist und der Faktor $(\lambda/\lambda')^3$ die Wellenlängenänderung zwischen dem einfallenden Photon (λ) und dem gestreuten Photon (λ') berücksichtigt (*Breit-Dirac Recoil Factor*) [33, 56, 64]. Für $s \rightarrow 0$ gilt $I_{inc}(s) = 0$ ($f_i(0) = Z$). Für größere s steigt der Anteil von $I_{inc}(s)$ an der gesamten Streuintensität. In Abb. 3.4 ist die mittlere Compton-Streuung $\bar{I}_{inc}(s) = \sum N_i I_{inc,i}(s) / \sum N_i$ einer Monomereinheit von P3HT gezeigt, wobei N_i die Anzahl der Atome vom Typ i ist. Zusätzlich ist auch die kohärente Streuintensität eines Monomers $\bar{f}^2(s) = \sum N_i f_i^2(s) / \sum N_i$ gezeigt. Die Werte für $I_{inc,i}(s)$ und $f_i(s)$ sind tabelliert [60].

Vonk schlug eine Methode vor, mit der in dieser Arbeit die experimentell gemessene Intensität $I(s) = I_{coh}(s) + I_{inc}(s)$ auf absolute Einheiten skaliert wurde um davon die inkohärente Intensität abziehen zu können [74]. Die gemessene Intensität wurde hierfür bezüglich Absorption und Polarisation korrigiert und mit s^2 multipliziert. Die berechnete inkohärente Intensität $\bar{I}_{inc}(s)$ wurde mit dem Breit-Dirac-Faktor korrigiert.

Vonks Ansatz basiert darauf, dass die gesamte über den reziproken Raum integrierte Intensität eine Konstante ist:

$$\int_0^\infty s^2(\bar{f}^2 + \bar{I}_{inc})ds = \alpha \int_0^\infty s^2 I(s)ds. \quad (3.28)$$

In Gl. 3.28 ist α der zu bestimmende Skalierungsfaktor zwischen den gemessenen und den berechneten Intensitäten. Für die Bestimmung von α wird das Verhältnis $T(s_1, s_p)$ zwischen dem linken und dem rechten Integral aus Gl. 3.28 gebildet

$$T(s_1, s_p) = \frac{\int_{s_1}^{s_p} s^2(\bar{f}^2 + \bar{I}_{inc})ds}{\int_{s_1}^{s_p} s^2 I(s)ds} \xrightarrow{s_p \rightarrow \infty} \alpha. \quad (3.29)$$

Wie in Gl. 3.29 ausgedrückt, nähert sich für wachsendes s_p das Verhältnis $T(s_1, s_p)$ dem Grenzwert α . Daher skaliert die Multiplikation von α mit den gemessenen Intensitäten diese auf absolute Elektroneneinheiten, wie sie über Gl. 3.8 definiert sind. Davon wurde die inkohärente Streuung $\bar{I}_{inc}(s)$ abgezogen. Die wichtigsten Schritte der Datenanalyse sind in Abb. 3.5 gezeigt.

3.2.2 Kleinwinkelbereich (SAXS)

Auf einer Längenskala von einem Nanometer und mehr kann ein semikristallines Polymer als Zweiphasensystem beschrieben werden, dass aus sich abwechselnden kristallinen Lamellen und amorphen Zwischenbereichen besteht (s. Abb. 2.1). Die Elektronendichteverteilung auf atomarer Längenskala spielt nun keine Rolle mehr und man kann zu einer mittleren Elektronendichte übergehen. Die lamellare periodische Struktur, durch die Langperiode d_L charakterisiert, ist über die Erfüllung der Lauschen Reflexionsbedingung (Gl. 3.14) bei kleinen Streuvektoren s zugänglich. Sie wird anhand der Position des Bragg-Peaks bei s_L über

$$d_L = 1/s_L \quad (3.30)$$

bestimmt. Analog zum Konzept der Invarianten für den WAXS-Bereich (Gl. 3.13), ist die SAXS-Invariante durch

$$Q = 4\pi \int_0^\infty s^2 I(s) ds \quad (3.31)$$

gegeben. Mit der Annahme des Zweiphasensystems ist die Invariante

$$Q = V(\Delta\rho_e)^2 \phi_c \phi_a \quad (3.32)$$

$$= V(\Delta\rho_e)^2 \frac{\rho}{\rho_c} x_c \left(1 - \frac{\rho}{\rho_c} x_c\right), \quad (3.33)$$

wobei $\phi_c = \frac{\rho}{\rho_c} x_c$ und ϕ_a die Volumenanteile der kristallinen und der amorphen Phase, sowie $\Delta\rho_e$ der Elektronendichtekontrast zwischen den beiden Phasen ist.

3.3 Absolute Kristallinität von Pulverproben

Aus dem bisher Gesagten ist klar geworden, dass die Bestimmung der Kristallinität eine klare Unterscheidung der einzelnen Streubeiträge von Gl. 3.11 erfordert. Für die Anwendung sind zwei grundsätzliche Ansätze bekannt, die auf verschiedenen Annahmen beruhen. Der erste Ansatz geht auf die von Goppel vorgeschlagene Methode zurück [32], der zweite Ansatz ist die Ruland-Methode [33].

3.3.1 Goppels Ansatz

Der Ansatz von Goppel [32, 75] ordnet die Intensität bei einem Streuvektor s_0 zwischen zwei Bragg-Reflexen dem Beitrag $I_{am}(s)$ zu. Diese Intensität wird sowohl in der semikristallinen Probe (scr) als auch in einer vollständig amorphen Probe, z. B. im geschmolzenen Zustand bei hohen Temperaturen (m), gemessen. Die Kristallinität folgt aus dem Verhältnis beider Intensitäten:

$$\frac{I_{scr}(s_0)}{I_m(s_0)} \approx x_{am} = 1 - x_c. \quad (3.34)$$

Dieser Ansatz ist gerechtfertigt, wenn $I_{inc}(s_0)$ und $I_{diff}(s_0)$ entweder vernachlässigt oder vor der Analyse abgezogen werden können. Zusätzlich muss man annehmen, dass sich die Form und Position des Maximums von $I_{am}(s)$ bei den zwei verschiedenen Temperaturen nicht allzu stark ändern.

3.3.2 Methode von Ruland

Ruland schlug eine Methode vor, die auf einer Separation von $I_{Bragg}(s)$ vom restlichen Streusignal beruht [33, 62]. Während $I_{inc}(s)$ vorher abgezogen werden muss, analysiert die Methode das Verhältnis von $I_{cr}(s)$ zu $I_{coh}(s)$. Die Gitterstörungen werden durch einen angenäherten Korrekturfaktor berücksichtigt, der keine detaillierte Kenntnis der Kristallstruktur, sondern nur der chemische Zusammensetzung, benötigt.

$$x_c(s_p, k) = \frac{\int_{s_1}^{s_p} s^2 I_{Bragg}(s) ds}{\int_{s_1}^{s_p} s^2 I_{coh}(s) ds} \cdot \frac{\int_{s_1}^{s_p} s^2 \bar{f}^2(s) ds}{\int_{s_1}^{s_p} s^2 \bar{f}^2(s) D(s) ds} = x_{app}(s_p) \cdot H(s_p, k) \quad (3.35)$$

In Gl. 3.35 beschreibt die Gitterstörungsfunktion $D(s)$ (s. Gl. 3.36) in Form eines verallgemeinerten Debye-Waller-Faktors die thermischen Gitterschwingungen sowie alle anderen Gitterstörungen erster und zweiter Art. Der erste Faktor $x_{app}(s_p)$ entspricht einer scheinbaren Kristallinität, die alle Arten von Gitterstörungen vernachlässigt. Diese werden durch die Funktion $H(s_p, k)$ erfasst. Sie enthält die gemittelte Streuintensität der Atome eines Monomers, $\bar{f}^2(s) = \sum N_i f_i^2 / \sum N_i$ (N_i ist die Anzahl der Atome i in der Monomereinheit, s. Abb. 3.5), und die Gitterstörungsfunktion

$$D(s) \approx e^{-ks^2} \quad (3.36)$$

mit dem Unordnungsparameter

$$k = \frac{4}{3}\pi^2\overline{(\Delta u)^2}. \quad (3.37)$$

Ruland schlug vor auszunutzen, dass der wahre Wert x_c in Gl. 3.35 unabhängig von der Wahl der oberen Integrationsgrenze s_p (s_1 als untere Grenze) sein muss. Mit dieser Bedingung können x_c und k gleichzeitig bestimmt werden. In der Umsetzung werden die Parameter x_c und k variiert, wobei das Integral mindestens für zwei verschiedene s_p berechnet wird. Wenn das Ergebnis für beide s_p übereinstimmt, sind die wahren Werte für x_c und k gefunden. Über k ist die mittlere quadratische Verschiebung $\overline{(\Delta u)^2}$ der Atome aus ihrer Ruhelage zugänglich.

Obwohl Rulands Ansatz im Prinzip sehr leistungsfähig ist, da er beide die kristallinen Anteile charakterisierenden Parameter bestimmt, hat er doch einige Einschränkungen: (1) Der Ausdruck 3.36 für die Gitterstörungsfunktion $D(s)$ beruht auf mehreren Näherungen [76]. Er unterstellt, dass die Auslenkungen der Atome in der Einheitszelle isotrop geschehen. Eine genauere Beschreibung von $D(s)$ würde die verschiedenen Arten der Gitterstörungen und die anisotropen Wechselwirkungen zwischen den Atomen berücksichtigen [62, 76–79]. (2) In der Anwendung ist es äußerst schwierig $I_{Bragg}(s)$ vom Untergrundsignal abzutrennen. Versuche diese Schwierigkeit durch einen analytische Beschreibung von $I_{diff}(s)$ zu lösen, beruhen auf Gl. 3.23 und sind daher noch mehr durch die eben erwähnten Einschränkungen betroffen [64, 80, 81]. (3) Aus Sicht der Datenanalyse bleibt es weiterhin schwierig die inkohärente Streuung $I_{inc}(s)$ korrekt zu subtrahieren. Dafür müssen die Intensitäten auf absolute Werte skaliert werden und Korrekturen bezüglich Absorption und Polarisation sind nötig.

Kristallinität in P3HT

Die direkte Anwendung der Ruland-Methode für P3HT ist problematisch, da P3HT nur eine geringe Anzahl gut aufgelöster Bragg-Reflexe zeigt. Das ruft große Unsicherheiten in der Auswertung der Integrale von Gl. 3.35 hervor. Zusätzlich sind die Wechselwirkungen in einem P3HT-Kristall mit Sicherheit anisotrop: zwischen den Seitenketten als Van-der-Waals-Kräfte, π - π -Wechselwirkungen zwischen den Thiophenringen verschiedener Ketten und kovalente Bindungen entlang der Hauptkette. Eine Beschreibung der diffusen Streuung über Gl. 3.23 liefert keine zufriedenstellenden Ergebnisse [79, 82]. Daher schlagen wir hier vor Goppels Methode zu benutzen um die Kristallinität von P3HT zu bestimmen. Wir nutzen den Umstand aus, dass seitenkettensubstituierte Polymere wie P3HT ein starkes Streusignal bei kleinen Streuwinkeln besitzen. Ursache dafür ist der relativ große Einheitszellenparameter a in der Größenordnung von 1,5 nm aufgrund der Separation von Seiten- und Hauptketten. Im Detail werten wir in Abschn. 5.2 von Kap. 5 die Intensität zwischen dem ersten und dem zweiten Bragg-Reflex von P3HT aus. Bei diesen Streuvektoren kann die inkohärente Streuung in guter Näherung vernachlässigt werden (s. Gl. 3.27 und Abb. 3.4). Sie beträgt für $s_0 < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ oder $2\theta_{K_\alpha} < 9^\circ$ weniger als 1% der gesamten gestreuten Intensität. Außerdem ist die diffuse Streuung vernachlässigbar, wenn der Unordnungsparameter k nicht zu groß ist (s. Gl. 3.23). Der

sehr kleine Anteil an Streuintensität aufgrund von thermischen Dichteschwankungen kann ebenfalls außer Acht gelassen werden.

3.4 Röntgenreflektivität und Röntgenbeugung an dünnen Filmen

Werden dünne polymere Filme im Dickenbereich von wenigen Nanometern bis zu einem Mikrometer mit Hilfe von Röntgenstrahlung untersucht, können über Röntgenreflektivitätsmessungen (XRR) zum Beispiel die Filmdicke D und die Massendichte bestimmt werden. Auf das weite Feld der ebenso zugänglichen vertikalen Filmstruktur wird hier nicht eingegangen [59]. In der speziellen Geometrie der Röntgenweitwinkelmessungen unter streifendem Einfall (GID) ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis enorm verstärkt und das Untergrundsignal des Substrats reduziert. Mit den in Abschn. 3.2.1 vorgestellten Konzepten werden mit dieser Technik hauptsächlich Untersuchungen der Kristallstruktur vorgenommen [83]. Die Röntgenmessungen an dünnen Filmen erfordern einen monochromatischen, idealerweise parallelen Röntgenstrahl, dessen Einfallswinkel α_i präzise eingestellt werden kann.

3.4.1 Röntgenreflektivität (XRR)

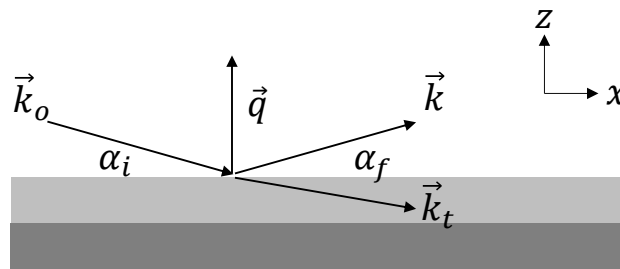


Abbildung 3.6: Einfallender, reflektierter und eindringender Röntgenstrahl an dem Mehrschichtsystem Luft/Film/Substrat mit den Wellenvektoren \vec{k}_o , \vec{k} und \vec{k}_t .

In Abb. 3.6 ist schematisch ein XRR-Experiment an einem dünnen Polymerfilm dargestellt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Energien der Röntgenstrahlung im keV-Bereich kann der komplexe Brechungsindex des dünnen Films durch

$$n = 1 - \delta(\vec{r}) + i\beta(\vec{r}) \quad (3.38)$$

angenähert werden. Dabei sind $[1 - \delta(\vec{r})]$ der Realteil ($\delta > 0$, $\delta \approx 10^{-6}$) und $\beta(\vec{r})$ der Imaginärteil. Im Falle eines homogenen Mediums und weit entfernt von Absorptionskanten können aus Gl. 3.38 beide Anteile mit

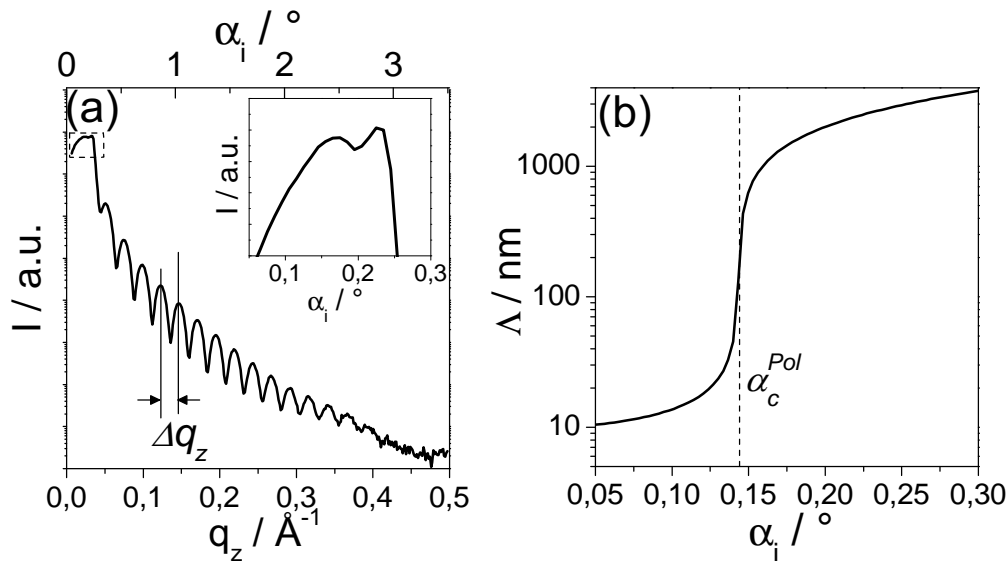


Abbildung 3.7: (a) Beispielhafte Röntgenreflektivitätskurve für ein Polymer/Substratsystem in semilogarithmischer Auftragung ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Im Bereich kleiner Einfallswinkel kommt es zur Totalreflexion des Röntgenstrahls. Im vergrößerten Ausschnitt der Kurve fällt die Intensität bei $\alpha_i = 0,18^\circ$ und $\alpha_i = 0,25^\circ$ ab, was den kritischen Winkeln des Polymerfilms, α_c^{Pol} , bzw. des Substrates, α_c^{Sub} , entspricht. Für den Polymerfilm ist in (b) die Eindringtiefe des einfallenden Strahles dargestellt. Die Eindringtiefe Λ und der kritische Winkel α_c sind nach den Gl. 3.42 und 3.41 von der verwendeten Wellenlänge abhängig.

$$\delta \approx \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e \quad (3.39)$$

$$\beta \approx \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (3.40)$$

beschrieben werden, wobei r_e der klassische Elektronenradius, ρ_e die Elektronendichte und μ der lineare Absorptionskoeffizient sind. Die Betrachtung des Brechungsgesetzes an der Luft/Film Grenzfläche liefert den kritischen Winkel α_c der Totalreflexion für Röntgenstrahlung, der über

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho_e}{\pi}} \quad (3.41)$$

gegeben ist. Für alle Einfallswinkel α_i mit $\alpha_i < \alpha_c$ wird die gesamte einfallende Strahlung reflektiert. Nur eine evaneszente Welle dringt mit der Eindringtiefe

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}} \left(\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right)^{-1/2} \quad (3.42)$$

in die Filmoberfläche ein [59]. Für $\alpha_i \rightarrow 0$ führt Gl. 3.42 auf $\Lambda_0 = \lambda/2\pi\alpha_c = 1/(4\pi r_e \rho_e)^{1/2}$, eine von der Wellenlänge unabhängige Größe. Für weiche Materie wie polymere Oberflächen liegt Λ_0 im Bereich von ca. 10 nm. Für den Fall der Einstrahlbedingung $\alpha_i < \alpha_c$ stammt die gestreute Intensität von einer oberflächennahen, wenige Nanometer dicken

Schicht. Das ermöglicht oberflächensensitive Strukturuntersuchungen (s. Abschn. 3.4.2) [84–87].

Beispielhaft soll anhand des in Abb. 3.6 schematisch dargestellten Mehrschichtsystems Luft/Film/Substrat die in Abb. 3.7a gezeigte Reflektivitätskurve, die unter der symmetrischen Messbedingung $\alpha_i = \alpha_f$ ($\vec{q} = (q_z, 0, 0)$) aufgenommen wurde, diskutiert werden. Auf einem näherungsweise durch die Fresnel-Reflektivität $R_F \simeq \alpha_i^{-4}$ (für $\alpha_i > 3\alpha_c$) gegebenen, abfallenden Intensitätsverlauf sind die Kiessig-Oszillationen zu erkennen. Sie treten aufgrund von konstruktiver und destruktiver Interferenz der an den verschiedenen Grenzflächen reflektierten Strahlen auf und sind von der internen Schichtstruktur, den Rauigkeiten der Grenzflächen und der gesamten Filmdicke D abhängig. Letztere ist in guter Näherung über

$$D = \frac{2\pi}{\Delta q_z} \quad (3.43)$$

gegeben, wobei Δq_z der Abstand zweier aufeinander folgender Maxima der Kiessig-Oszillationen ist. Der für $\alpha_i < 0,3^\circ$ vergrößerte Ausschnitt in Abb. 3.7a zeigt den Bereich der Totalreflexion mit den kritischen Winkeln des Polymerfilms bei $\alpha_c^{Pol} \approx 0,18^\circ$ und des Substrats bei $\alpha_c^{Sub} \approx 0,25^\circ$, aus denen mit Gl. 3.41 die jeweiligen Dichten berechnet werden können. Der Verlauf der Eindringtiefe Λ des Röntgenstrahls in diesem Winkelbereich ist in Abb. 3.7b dargestellt.

3.4.2 Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GID)

GID-Messungen werden in einer asymmetrischen Geometrie, wie in Abb. 3.8a gezeigt, durchgeführt, in der der Einfallswinkel sehr viel kleiner als der gemessene Ausfallwinkel des gestreuten Strahls ist, $\alpha_i \ll \gamma$. Üblicherweise wird α_i unter der Vorgabe $\alpha_c^{Pol} < \alpha_i < \alpha_c^{Sub}$ eingestellt, so dass das gestreute Signal nur aus dem Polymerfilm stammt. Für $\alpha_i < \alpha_c^{Pol}$ als Einstrahlbedingung stammt die gestreute Intensität allein aus der obersten Schicht des Polymerfilms. Die q_z -Komponente des Streuvektors muss bzgl. der Brechung des einfallenden Strahls korrigiert werden, der eigentlich unter dem Winkel $\alpha_{i,eff}$ in den Film eindringt (s. Abb. 3.8b). Wird das Snelliussche Brechungsgesetz angewendet, erhält man für den Streuvektor

$$\begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = 2\pi/\lambda \begin{pmatrix} \cos \delta \cos(\gamma - \alpha_i) - \cos \alpha_i \\ \sin \delta \cos(\gamma - \alpha_i) \\ (\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c)^{1/2} + (\sin^2(\gamma - \alpha_i) - \sin^2 \alpha_c)^{1/2} \end{pmatrix}, \quad (3.44)$$

wobei anhand der Abb. 3.8a und b deutlich wird, dass der auf dem Detektor gemessene Ausfallwinkel γ mit dem Ausfallwinkel α_f gegenüber der Substratebene über die Beziehung $\alpha_f = \gamma - \alpha_i$ zusammenhängt. Wird auf dem Meridian des Detektors die (hkl) Bragg-Reflex Intensität registriert, stammt sie von Netzebenen, deren Normale um den Winkel $\theta_{hkl} - \alpha_i \approx \theta_{hkl}$ gegenüber der Substratnormalen \vec{n} geneigt sind. Das ist eine nicht spekuläre Messbedingung.

Die Anwendung der ODF-Analyse ist für unterschiedliche Materialklassen wie Metallen [91], Keramiken [88] und Polymeren [92], auch an geologischen Materialien [88] gezeigt worden. Die ersten vollständigen analytischen Beschreibungen wurden in etwa zeitgleich durch Bunge und Roe entwickelt [89, 91]. In der Metallurgie spielt die ODF-Analyse eine herausragende Bedeutung und ist für diese Anwendungen am weitesten entwickelt [88]. Für die ODF-Analyse von semikristallinen, polymeren Materialien sind häufig die geringe Kristallsymmetrie (orthorhombisch oder triklin) und große Gitterparameter eine Einschränkung. Diese führen einerseits zu einer großen Anzahl an Bragg-Reflexen, die sich bei hohen Streuvektoren überlagern. Eine notwendige Separation der Bragg-Reflexe untereinander ist daher eine Herausforderung [93]. Andererseits haben die Bragg-Reflexe im Vergleich zu nicht polymeren Materialien eine geringere Intensität, was die Abtrennung vom amorphen Untergrundsignal weiter erschwert.

Zunächst werden in den Abschn. 3.5.1 und 3.5.2 die ODF und Polfiguren eingeführt. In Abschn. 3.6 wird die experimentelle Bestimmung von Polfiguren aus GID-Messungen und Messungen in der sogenannten Schulz-Geometrie behandelt. In dieser Arbeit werden Polfigurmessungen zur Untersuchung der Schichtstruktur dünner P3HT Filme eingesetzt. Sie ermöglichen eine quantitative Charakterisierung der Vorzugsorientierung der Kristallite. Zusätzlich wird der Versuch unternommen die Kristallinität in diesen Filmen zu bestimmen. Es ist bekannt, dass in den P3HT Filmen eine orientierte Kristallstruktur vorliegt. Die a -Richtung der Kristallite, welche einer Schichtung von Haupt- und Seitenketten entspricht, liegt parallel zur Substratnormalen \vec{n} (s. Abb. 2.1 und 6.16). In der Substratebene sind die Orientierungen der Kristallite isotrop verteilt. Insgesamt kann also die Textur als eine uniaxiale Faserstruktur (*Fiber Texture*) mit \vec{n} als Rotationssymmetrieachse aufgefasst werden. Um in einer orientierten Probe die Kristallinität auf einer relativen Skala bestimmen zu können, muss die gestreute Intensität aller Kristallitorientierungen erfasst werden.

3.5.1 Orientierungsverteilungsfunktion (ODF)

Wir betrachten anhand von Abb. 3.9a ein polykristallines Material, das im Fall semikristalliner Polymere aus einer Vielzahl an einzelnen kleinen Kristalliten in einer amorphen Matrix besteht. Die Orientierung eines(!) Kristalliten sei durch eine Rotation g gegeben, die das Koordinatensystem des Kristalliten K_K (z. B. durch das Kristallgitter definiert) in das der Probe K_P überführt

$$K_P = g \cdot K_K. \quad (3.45)$$

Die Rotation g kann zum Beispiel mit den Eulerwinkeln $g = f(\phi_1 \Phi \phi_2)$ oder natürlich auch durch drei beliebig anders definierte Winkel realisiert werden, wie in Abb. 3.9b mit $g = f(\alpha \beta \gamma)$ gezeigt und in der weiteren Beschreibung verwendet. Für die allgemeinste Formulierung von Kristallorientierungen in einem Material wird die vom Ort $\vec{r} = (x, y, z)$ abhängige Orientierung eines kleinen kristallinen Volumenelements, das größer als die Einheitszelle ist, über

$$g = g(\vec{r}) \quad (3.46)$$

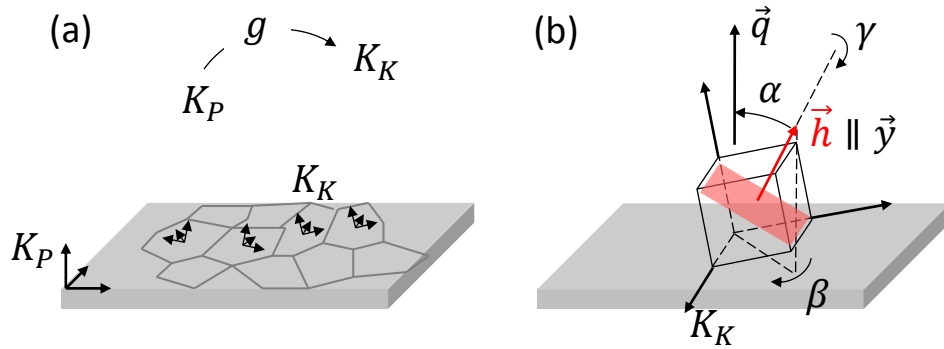


Abbildung 3.9: (a) Ein polykristallines Material besteht aus einer Vielzahl unterschiedlich orientierter Körner, die voneinander durch Korngrenzen getrennt sind (graue Linien). Im Falle einer semikristallinen polymeren Probe kann eine kristalline Lamelle als Korn aufgefasst werden. Die amorphen Zwischenbereiche stellen dann die Korngrenzen dar. Jeder kristallinen Lamelle wird ein Koordinatensystem K_K zugeordnet, das durch eine Rotation g in das Koordinatensystem der Probe K_P überführt werden kann. (b) Experimentelle Realisierung der Rotation g innerhalb der Schulz-Geometrie, für die der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ durch das Diffraktometer fixiert ist (s. Abb. 3.1 und 3.13). Mit der Rotation g , beschrieben durch die Winkel $(\alpha\beta)$, wird der Normalenvektor der (hkl) Kristallebenenschar (rot), \vec{h} , auf \vec{q} gedreht. Der Normalenvektor \vec{h} wird auch Pol genannt und sei parallel zur ausgezeichneten Probenrichtung \vec{y} . In der Messung wird ja die gesamte Probe, und nicht nur ein einzelner Kristallit, gedreht.

eingeführt [90, 94]. Die ODF

$$\frac{dV_g/V}{dg} = f(g) \quad (3.47)$$

ist der Volumenanteil der Kristallite mit dem Gesamtvolumen dV_g und der Rotation g . Das gesamte bestrahlte Volumen ist V und dg ein kleiner Bereich um g herum.

3.5.2 Polfigur

Ein Pol ist der Normalenvektor \vec{h} auf einer (hkl) Kristallebene (rot in Abb. 3.9b). Man kann die Polfigur als Kristallrichtungsverteilungsfunktion auffassen; andere bezeichnen die Polfigur auch als Poldichteverteilung [94, 95]. Sie ist experimentell zugänglich und allgemein über

$$\frac{dV_{\vec{h}||\vec{y}}/V}{d\Omega} = P_{\vec{h}}(\vec{y}) \quad \text{mit } \vec{h} \perp (hkl), \vec{y} = \{\alpha\beta\} \quad (3.48)$$

definiert. Dabei ist $dV_{\vec{h}||\vec{y}}$ das Volumen der Kristallite, deren Normalenvektor \vec{h} parallel zu einer ausgezeichneten Probenrichtung \vec{y} (s. Abb. 3.9b) ist. Der Einheitsvektor \vec{y} wird häufig durch Kugelkoordinaten angegeben, $\vec{y} = \{\alpha\beta\}$, und $d\Omega = \sin \alpha d\alpha d\beta$ ist ein um \vec{y} gegebenes Raumwinkelement. Für eine Polfigurmessung in der Schulz-Geometrie wird daher \vec{y} - und damit \vec{h} - durch α und β so rotiert, dass sie parallel zu \vec{q} ausgerichtet werden, und sich damit die (hkl) Ebene eines Kristalliten in Reflexionsstellung befindet.

Verknüpfung von ODF und Polfigur

Die Definition der Polfigur in Gl. 3.48 ist unabhängig von der Rotation um \vec{h} und daher nur eine zweidimensionale Funktion mit den Variablen α und β . Die ODF in Gl. 3.47 ist aber eine dreidimensionale Funktion mit den Variablen $(\alpha\beta\gamma)$. Es kann gezeigt werden, dass Gl. 3.48 und Gl. 3.47 in der Grundgleichung für die Texturanalyse [94]

$$P_{hkl}(\alpha\beta) = \frac{1}{2\pi} \int_{\vec{h}||\vec{g}} f(g) d\gamma \quad (3.49)$$

voneinander abhängen, wobei γ der Rotationswinkel um die Streurichtung $\vec{h}||\vec{g}$ ist (s. Abb. 3.9b). Eine Polfigur ist eine zweidimensionale Projektion (Integral) der dreidimensionalen ODF.

Allgemeine Eigenschaften der Polfigur

Für die praktische Bestimmung, die Anwendung und die Vergleichbarkeit wird die Polfigur über

$$\frac{dV(\alpha, \beta)}{V} = \frac{1}{4\pi} P_{hkl}(\alpha, \beta) \sin(\alpha) d\alpha d\beta \quad (3.50)$$

normiert [96]. Die Normierung erfolgt über die Beziehung

$$\int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{\beta=0}^{2\pi} P_{hkl}(\alpha, \beta) \sin(\alpha) d\alpha d\beta = 4\pi. \quad (3.51)$$

Für eine Probe mit regellos orientierten Kristalliten, einer sogenannten Pulverprobe, ist die Polfigur eine Konstante

$$P_{hkl}(\alpha, \beta) = P_{hkl}^r. \quad (3.52)$$

Aus Gl. 3.51 folgt somit $P_{hkl}^r = 1$.

Für eine Probe mit Fasertextur ist die Polfigur unabhängig vom Winkel β . Des Weiteren muss die Polfigur nur auf einer Halbkugel ($0 \leq \alpha \leq \pi/2$) bestimmt werden. Es folgt

$$\frac{dV(\alpha)}{V} = P_{hkl}(\alpha) \sin(\alpha) d\alpha \quad (3.53)$$

mit der Normierungsbedingung

$$\int_{\alpha=0}^{\pi/2} P_{hkl}(\alpha) \sin(\alpha) d\alpha = 1. \quad (3.54)$$

Mit Gl. 3.54 erhält man wieder $P_{hkl}^r = 1$ als konstante Poldichte für den Fall isotroper Kristallorientierungen.

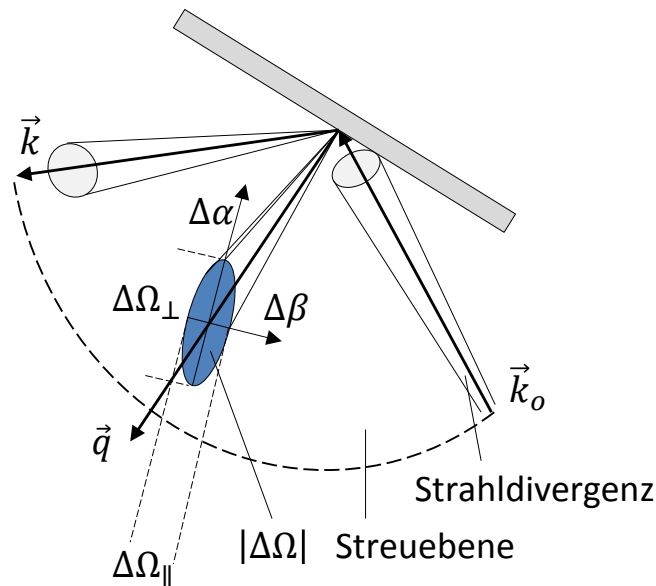


Abbildung 3.10: Die Reflexionsbedingung ist innerhalb eines Winkelbereichs $|\Delta\Omega| \sim \Delta\Omega_{\perp}\Delta\Omega_{\parallel}$, dem Polfigurfenster, um den Streuvektor \vec{q} herum erfüllt (nach Ref. [97]).

3.6 Experimentelle Bestimmung der Polfigur

Die experimentelle Bestimmung der Polfigur wird in diesem Abschnitt behandelt. Zunächst wird in Abschn. 3.6.1 gezeigt, dass die gemessene Polfigur eine Faltung der wahren Polfigur mit einer durch das Instrument gegebenen Auflösungsfunktion ist. Darauf aufbauend wird in Abschn. 3.6.2 grundsätzlich beschrieben wie Polfiguren und aus ihnen ein Maß für die Kristallinität polymerer Proben bestimmt werden können. In den Abschn. 3.6.3 und 3.6.4 wird dazu auf die in dieser Arbeit verwendeten Messaufbauten eingegangen.

3.6.1 Polfigurfenster

Einfallender und gestreuter Strahl weisen, wie in Abb. 3.10 dargestellt, jeweils durch die Apparatur bedingte Strahldivergenzen um deren Wellenvektoren \vec{k}_0 und \vec{k} auf. Die Normale einer Kristallgitterebenschicht kann daher (mit der Probe) innerhalb eines bestimmten Raumwinkelbereichs variiert werden, ohne die Reflexionsbedingung von Gl. 3.14 zu verlassen. Dieser Raumwinkelbereich $\Delta\Omega$ wird Polfigurfenster genannt. Die Sensitivität T (in der Literatur durch *Transparency* bezeichnet), mit der die Poldichte dieser Netzebene vom Gerät erfasst wird, variiert innerhalb von $\Delta\Omega$, also $T = T(\Delta\alpha, \Delta\beta)$. Die gemessene Poldichte

$$\bar{P}_{hkl}(\alpha, \beta) = \int_{\Delta\alpha} \int_{\Delta\beta} P_{hkl}(\alpha + \Delta\alpha, \beta + \Delta\beta) T(\Delta\alpha, \Delta\beta) d\alpha d\beta \quad (3.55)$$

ist daher eine Faltung der wahren Poldichte P_{hkl} mit $T = T(\Delta\alpha, \Delta\beta)$ [97]. Das Polfigurfenster bestimmt das Auflösungsvermögen des Messgeräts in Richtung der Polfigurwinkel α und β [98]. Die wahre Polfigur P_{hkl} ist durch die Messung verschmiert und durch eine Entfaltungsoperation von Gl. 3.55 zugänglich, was jedoch im Anwendungsbereich selten durchgeführt wird. Die trivialen Fälle sind

$$\bar{P}_{hkl}(\alpha, \beta) \simeq P_{hkl}(\alpha, \beta) \quad (3.56)$$

$$\bar{P}_{hkl}(\alpha, \beta) \simeq T(\Delta\alpha, \Delta\beta). \quad (3.57)$$

Gl. 3.56 gilt für eine unendlich scharfe Auflösung, $T(\Delta\alpha, \Delta\beta) = \delta(\Delta\alpha, \Delta\beta)$, die mittels hochauflösender Texturmessungen angestrebt wird. Wird eine Einkristallprobe, $P_{hkl}(\alpha, \beta) = \delta(\alpha, \beta)$, in einem gewöhnlichen Texturgoniometer vermessen, liegt der Fall von Gl. 3.57 vor. Diese Bedingung erlaubt es Polfigurfenster quantitativ zu untersuchen [98].

Die Strahldivergenzen ϵ_{\parallel} und ϵ_{\perp} bestimmen die Breite des Polfigurfensters in der Streuebene, $\Delta\Omega_{\parallel}$, und senkrecht dazu, $\Delta\Omega_{\perp}$ (s. Abb. 3.10), und somit das Auflösungsvermögen für die Polfigurmessung. Moras et al. geben die Größen des Fenster mit

$$\Delta\Omega_{\parallel} = \epsilon_{\parallel} + \Delta\theta \quad \text{und} \quad (3.58)$$

$$\Delta\Omega_{\perp} = \epsilon_{\perp} / \sin\theta \quad (3.59)$$

an. Die maximale Breite der Verteilung der Bragg-Winkel, $\Delta\theta$, hängt von der Schwankung in der Wellenlänge, $\Delta\lambda$, und der Schwankung Δd um den mittleren Netzebenenabstand d ab [98]. Nach Gl. 3.59 wird die Fenstergröße $\Delta\Omega_{\perp}$ durch die Wahl von θ dominiert. Die Dimensionen des Polfigurfensters können stark asymmetrisch sein, für übliche Texturgoniometer gilt $\Delta\Omega_{\perp} \gg \Delta\Omega_{\parallel}$.

Im Allgemeinen ist das Auflösungsvermögen von Systemen mit Flächendetektoren um etwa eine Größenordnung besser als bei Verwendung eines Punktdetektors (Schulz-Geometrie) oder eines eindimensionalen positionssensitiven Detektors [94, 98, 99]. In dieser Arbeit wird für die Polfigurmessungen am Synchrotron mit dem Flächendetektor daher der Fall von Gl. 3.56 angenommen. Für die durchgeführten Messungen mit dem Diffraktometer in der Schulz-Geometrie gilt diese Näherung sicher nicht. Um die Polfiguren quantitativ zu analysieren, wird sie trotzdem verwendet. In Abschn. 7.4.2 wird eine Abschätzung für $\Delta\Omega_{\perp}$ als limitierender Faktor für das Auflösungsvermögen des Diffraktometers angegeben.

3.6.2 Grundgleichung der Polfigurbestimmung und die Bestimmung der Kristallinität

Für die folgenden Betrachtungen sei die Intensität über

$$I = \frac{1}{r_e^2} \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (3.60)$$

definiert. Im Gegensatz zu Gl. 3.8 wurde hier noch nicht durch den Polarisationsfaktor C_P geteilt. Dann ist die Intensität eines Bragg-Reflexes I_{hkl} mit der gemessenen Polfigur

\bar{P}_{hkl} aus Gl. 3.55 über

$$I_{hkl}(\theta, \alpha, \beta) = b [\theta - \theta_{hkl}^M] \cdot S_{hkl} \cdot \bar{P}_{hkl}(\alpha, \beta) \cdot |\Delta\Omega| \cdot C_V \cdot C_P + B \quad (3.61)$$

verknüpft. Dabei ist $b [\theta - \theta_{hkl}^M]$ das normierte Profil und θ_{hkl}^M die zentrale Position des Bragg-Peaks, S_{hkl} die Streukraft einer isotropen Probe pro Einheitsvolumen, \bar{P}_{hkl} die gemessene Poldichte in Vielfachen der Streukraft der isotropen Probe und $|\Delta\Omega|$ die Größe des Polfigurfensters. Letzterer Faktor, sowie das bestrahlte Volumen C_V ², der Polarisationsfaktor C_P und die Untergrundstreuung B hängen dabei von den Messbedingungen und daher unter Umständen von α und β ab. Sie werden in den Abschn. 3.6.3 und 3.6.4 gesondert behandelt. Unter Annahme einer hochauflösenden Messung (s. Gl. 3.56) wird aus Gl. 3.61 der Ausdruck

$$I_{hkl}(\theta, \alpha, \beta) = b [\theta - \theta_{hkl}^M] \cdot S_{hkl} \cdot P_{hkl}(\alpha, \beta) \cdot |\Delta\Omega| \cdot C_V \cdot C_P + B \quad (3.62)$$

zur Bestimmung der wahren Polfigur $P_{hkl}(\alpha, \beta)$ [94]. Das Ersetzen von $I_{hkl}(\theta, \alpha, \beta)$ durch die integrale Intensität

$$I_{hkl}^{int}(\alpha, \beta) = \int I_{hkl}(\theta, \alpha, \beta) [\theta - \theta_{hkl}^M] d\theta \quad (3.63)$$

eliminiert die Profildfunktion in Gl. 3.62 und führt auf

$$I_{hkl}^{int}(\alpha, \beta) = S_{hkl} \cdot P_{hkl}(\alpha, \beta) \cdot |\Delta\Omega| \cdot C_V \cdot C_P + B. \quad (3.64)$$

Gl. 3.64 ermöglicht es schon aus den integrierten Bragg-Reflexintensitäten die (hkl) Polfigur zu bestimmen. Wenn ferner alle Intensitätskorrekturfaktoren unabhängig von den Polfigurwinkeln $\{\alpha\beta\}$ sind, können sie in einen Normierungsfaktor N_{hkl} zusammengefasst werden, der eventuell durch die Integration von $I_{hkl}^{int} = N_{hkl} P_{hkl}$ über der gesamten Polkugel bestimmt werden kann [95]. Die Streukraft einer vollständig kristallinen isotropen Pulverprobe $S_{hkl} = n_{hkl} \cdot 1/V_{uc}^2 \cdot |F_{hkl,0}|^2 \cdot e^{-ks^2} \cdot 1/(4\pi s^2) \delta(s - s_{hkl})$ findet sich ebenso in Gl. 3.21 wieder und hat die Einheit m^{-3} , wobei s noch in θ umgewandelt werden muss.

Gewöhnlich stehen jedoch weder S_{hkl} in absoluten Werten noch $|\Delta\Omega|$ zur Verfügung. Für die zu untersuchenden dünnen Polymerfilme nehmen wir nun eine Fasertextur an. Dann kann Gl. 3.64 über β integriert werden und nach Umstellen folgt

$$P_{hkl}(\alpha) \sim \frac{I_{hkl}^{int}(\alpha) - B}{C_V \cdot C_P}. \quad (3.65)$$

Mit der Definition für die normierte Polfigur einer Fasertextur aus Gl. 3.53 ergibt sich

$$\int_{\alpha} \frac{dV_{\alpha}}{V} \sim \int_0^{\pi/2} \frac{I_{hkl}^{int}(\alpha) - B}{C_V \cdot C_P} \sin \alpha d\alpha. \quad (3.66)$$

² C_V wird ggf. aufgrund von Absorption korrigiert. Häufig wird C_V auch in zwei Faktoren aufgeteilt, $C_V = V_{irr} A$ mit dem bestrahlten Volumen V_{irr} und dem Absorptionsfaktor A .

Gl. 3.66 sagt aus, dass über die Integration der Intensität $I_{hkl}^{int}(\alpha)$ das Volumen der kristallinen Bereiche $V_c = \int_{\alpha} dV_{\alpha}$ als Anteil am gesamten Probenvolumen V bestimmt werden kann. Das entspricht aber gerade dem Volumenanteil

$$\int_{\alpha} \frac{dV_{\alpha}}{V} = \frac{V_c}{V} = \phi_c, \quad (3.67)$$

und damit der Kristallinität.

Nun sollen die Formeln für die Kristallinitätsbestimmung der beiden in dieser Arbeit verwendeten Messgeometrien, der GID-Messung und der Schulz-Geometrie, vorweggenommen werden. In den Abschn. 3.6.3 und 3.6.4 wird auf die detaillierte Ableitung ihrer Bestandteile eingegangen. Da es um die experimentelle Durchführung geht, werden die Winkel anders bezeichnet: $\alpha \equiv \chi$ und $\beta \equiv \phi$. Es wird gezeigt, dass für die allgemein formulierte Gl. 3.66 der Faktor C_V für die jeweilige Geometrie berechnet und eingesetzt werden muss.

In beiden Geometrien wird die Polarisationskorrektur, also C_P , vernachlässigt. Wir nehmen weiterhin an, dass die Absorption der Röntgenstrahlen vernachlässigt werden kann, da dünne polymere Filme im Dickenbereich $8 \leq D \leq 700$ nm untersucht werden. Für die Messungen unter streifendem Einfall mit einem Flächendetektor ergibt das Einsetzen des in Abschn. 3.6.3 hergeleiteten Faktors, $C_V \sim D$, aus Gl. 3.76 in die Gl. 3.66

$$\phi_c \sim \frac{1}{D} \int_0^{\pi/2} (I_{hkl}^{int}(\chi) - B) \sin \chi d\chi \quad \text{GID} \quad (3.68)$$

Für die Messungen in der Schulz-Geometrie am Diffraktometer (Abschn. 3.6.4) gilt nach Einsetzen von $C_V \sim D / \cos \chi$ aus Gl. 3.84 in Gl. 3.66

$$\phi_c \sim \frac{1}{D} \int_0^{\pi/2} (I(\chi) - B) \sin \chi \cos \chi d\chi \quad \text{Schulz-Geometrie} \quad (3.69)$$

Die obere Grenze der Integration $\pi/2$ in Gl. 3.69 ist jedoch experimentell nicht zugänglich.

3.6.3 Messungen unter streifendem Einfall mit einem Flächendetektor

GID-Messungen sind vorgeschlagen worden, um die Polfiguren dünner Filme quantitativ erfassen zu können [35, 100, 101]. Wir nehmen eine Fasertextur für den Film an und der Polfigurwinkel α sei nun mit χ bezeichnet. Baker et al. zeigten, dass ein wie in Abb. 3.8a gezeigtes Experiment mit streifendem Einfallswinkel α_i und einem Flächendetektor keine Abbildung des reziproken Raums (*Reciprocal Space Map*) ist und

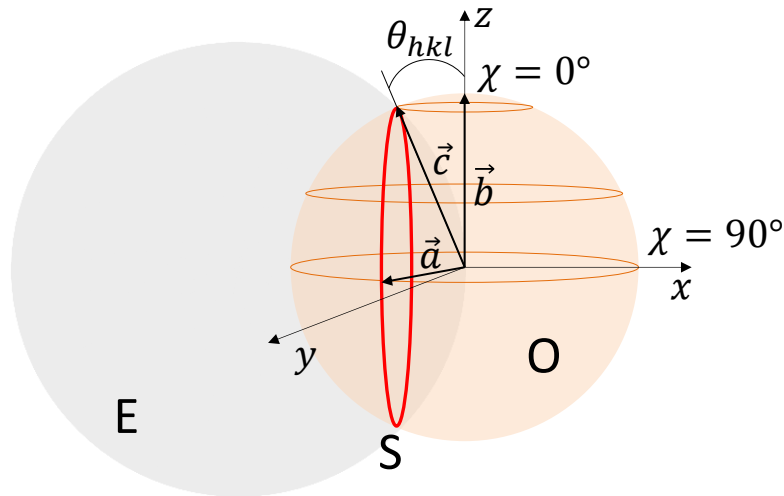


Abbildung 3.11: Röntgenstreuung unter streifendem Einfall: Der Schnitt S der Ewaldkugel E mit der Kugel O, auf die die reziproken Gittervektoren der (hkl) Netzebene entsprechend der ODF der Kristallite zeigen können (Polanyi-Kugel [102]). Wird an die Stelle von S der Flächendetektor positioniert (Abb. 3.8a), kann dort ein Ausschnitt der gesamten Polfigur als gestreute Intensität gemessen werden. Der Streuvektor $\vec{a} = (q_x, q_y, 0)$ ($\chi = 90^\circ$) hat nur Komponenten in der xy -Ebene im Probenkoordinatensystem xyz und die gemessene Intensität befindet sich auf dem Horizont des Detektors. Für $\vec{b} = (0, 0, q_z)$ ($\chi = 0^\circ$) wird keine Intensität detektiert. Mit $\vec{c} = (q_x, 0, q_z)$ ist hier ein Streuvektor bezeichnet, für den auf dem Detektor ein rein meridionales Streusignal gemessen wird. Wird die Probe um den Winkel θ_{hkl} gekippt, ist sowohl die Intensität an der Position \vec{b} als auch für alle Streuvektoren mit den Orientierungen $0 \leq \chi \leq \theta_{hkl}$ zugänglich. Diese Einstellung wird als Messung in spekulärer Position bezeichnet.

nur die Bestimmung einer angenäherten Polfigur zulässt [100]. Anhand von Abb. 3.11 wird dies veranschaulicht. Die in der Literatur erstmalig als Polanyi-Kugel [102] (O) erwähnte Kugeloberfläche, auf der die Poldichte aller Kristallite in der Probe verteilt ist, hat den Radius $|\vec{q}_{hkl}| = q_{hkl}$. Der Ursprung des reziproken Gitters, $\vec{q} = 0$, liegt im Mittelpunkt der Polanyi-Kugel und auf dem Rand der Ewaldkugel (E). Der Wellenvektor des einfallenden Strahls zeige auf $\vec{q} = 0$. Auf dem durch (S) bezeichneten Kreis kann dann die von der Probe gestreute Intensität detektiert werden. Nun wird klar, dass für eine GID-Messung nur unter den Bedingungen $-90^\circ \leq \chi \leq \theta_{hkl}$ und $\theta_{hkl} \leq \chi \leq 90^\circ$ die Kristallorientierungen \vec{q}_{hkl} (Pole) experimentell zugänglich sind. Nach Abb. 3.11 sind auf dem Meridian des Flächendetektors (s. Abb. 3.8a) nur die Intensitäten bei den Streuvektoren mit $\chi \approx \theta_{hkl}$ zu sehen. Von spekulärer Streuung kann in diesem Fall nicht gesprochen werden. Die vollständige Polfigur einer fasertexturierten Probe umfasst jedoch den Bereich $-90^\circ \leq \chi \leq 90^\circ$. Baker et al. schlugen daher vor eine zusätzliche Messung in der sogenannten spekulären Bedingung, $\alpha_i = \theta_{hkl}$ (*Spe-*

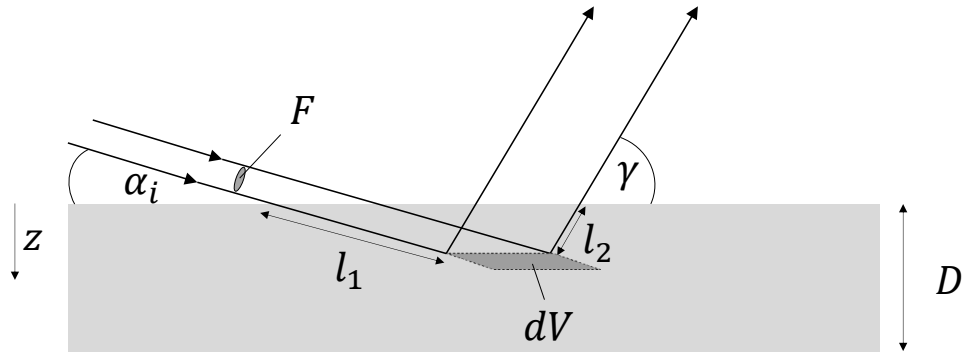


Abbildung 3.12: Geometrie für die Berechnung des Faktors C_V , der sowohl das bestrahlte Volumen als auch die Absorption des einfallenden und gestreuten Strahls berücksichtigt.

cular Position), durchzuführen um anschließend eine vollständige Polfigur aus beiden Messungen konstruieren zu können [100]. Dies sei insbesondere für Filme mit perfekt orientierten Kristalliten nötig, für die $\vec{q}_{hkl} \parallel \vec{n}$ gilt (\vec{n} als Substratnormale). Um die Polfigur aus der GID-Messung bestimmen zu können, sind nach Gl. 3.65 die Intensitäten bezüglich der Polarisation und dem bestrahlten Volumen zu korrigieren.

Polarisationsfaktor

Synchrotronstrahlung ist linear polarisiert, wenn der Beobachter sich in der Ebene des Speicherrings befindet, und elliptisch polarisiert außerhalb dieser Ebene. In Abb. 3.8a ist die durch den einfallenden und reflektierten Strahl aufgespannte Ebene die vertikale Streuebene. Für diese Ebene gilt $C_P = 1$ (s. Gl. 3.7). Entsprechend gilt für die Substratebene (horizontal) $C_P = \cos^2 2\theta_{hkl}$. Abhängig von der Position der detektierten Intensität auf dem Flächendetektor muss mit

$$C_P = p_h(1 - \cos^2 \gamma \sin^2 \delta) + (1 - p_h)(1 - \sin^2 \gamma) \quad (3.70)$$

korrigiert werden. Die Winkeldefinitionen in Gl. 3.70 beziehen sich auf Abb. 3.8a und der Anteil der horizontal polarisierten Strahlung ist für eine Synchrotronquelle typischerweise $p_h = 0,98$. Über einfache geometrische Überlegungen kann C_P als $C_P = f(\gamma(\chi), \delta(\chi))$ dargestellt werden. Die Gesamtänderung von C_P beträgt jedoch weniger als 1% für den gesamten Polfigurbereich $0 \leq |\chi| \leq 90^\circ$ bei einem Bragg-Winkel von $\theta_{hkl} \approx 2^\circ$, wie es in der Analyse der (100) Polfiguren von P3HT der Fall ist ($\lambda = 1,04 \text{ \AA}$). Daher wurde der Polarisationsfaktor in dieser Arbeit vernachlässigt.

Bestrahltes Volumen

Abhängig von Einfallswinkel α_i und Austrittswinkel γ legt der Strahl unterschiedliche Wege in der Probe zurück. Für die Herleitung von C_V beginnen wir mit Gl. 3.64,

wobei der Intensitätsuntergrund B schon abgezogen und der Polarisationsfaktor vernachlässigt sei. Anhand von Abb. 3.12 betrachten wir die aus einem Volumenelement $dV = A_i dz$ in der Tiefe z (gemessen von der Oberfläche) gestreute Intensität

$$dI_{hkl}^{int} = i_{hkl} \cdot \exp(-\mu z k_{2D}) \cdot A_i dz. \quad (3.71)$$

Für $i_{hkl} = S_{hkl} \cdot P_{hkl}(\chi) \cdot |\Delta\Omega|$ nehmen wir dabei an, dass $P_{hkl}(\chi)$ nicht von z abhängt. Die bestrahlte Fläche auf der Probe $A_i = F/\sin\alpha_i$ ist durch den Querschnitt des einfallenden Strahls F und α_i gegeben. Die vom Detektor registrierte Intensität ist nach Gl. 3.9 abgeschwächt, was durch den Faktor $\exp(-\mu z k_{2D})$ erfasst wird. Der geometrieabhängige Faktor k_{2D} berücksichtigt die von einfallendem und gestreutem Strahl zurückgelegten Weglängen $l_1 = z/\sin\alpha_i$ und $l_2 = z/\sin\gamma$ als

$$k_{2D} = \frac{1}{\sin\alpha_i} + \frac{1}{\sin\gamma}. \quad (3.72)$$

Nach Einsetzen von k_{2D} und A_i in Gl. 3.71 wird über die gesamte Filmstärke D integriert

$$\int dI_{hkl}^{int} = i_{hkl} \frac{F}{\sin\alpha_i} \int_0^D \exp(-\mu z k_{2D}) dz \quad (3.73)$$

um

$$I_{hkl}^{int} = i_{hkl} \frac{F}{\sin\alpha_i} \frac{1}{\mu \cdot k_{2D}} [1 - \exp(-\mu D \cdot k_{2D})] = i_{hkl} \cdot C_V \quad (3.74)$$

und damit C_V zu erhalten. Nun betrachten wir noch zwei wichtige Grenzfälle von Gl. 3.74.

Im Fall einer unendlich dicken Probe mit $D \rightarrow \infty$ gilt für $|\chi| < 90^\circ$ in guter Näherung

$$C_V = \frac{F}{\sin\alpha_i} \frac{1}{\mu \cdot k_{2D}} = \text{const.} \quad (3.75)$$

Zwar ändert sich mit χ auch γ in Gl. 3.72 (s. Abb. 3.8a). Da in k_{2D} jedoch stets der Term $(\sin\alpha_i)^{-1}$ im Vergleich zu $(\sin\gamma)^{-1}$ dominiert, da $\alpha_i \ll \gamma$ für $|\chi| < 90^\circ$, ist k_{2D} unabhängig von χ und die Näherung von Gl. 3.75 ist gerechtfertigt.

Wenn die Absorption hingegen vernachlässigt werden kann, d.h. $D \cdot k_{2D} \rightarrow 0$, gilt

$$C_V = \frac{F}{\sin\alpha_i} D. \quad (3.76)$$

Für die hier verwendeten dünnen Polymerfilme und kleine Wellenlängen ($\mu = \mu(\lambda)$) ist Gl. 3.76 in guter Näherung erfüllt.

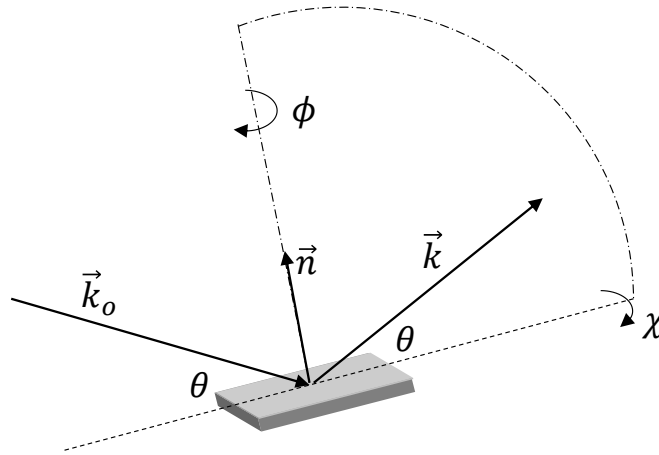


Abbildung 3.13: Streugeometrie in Reflexionsposition für Texturmessungen nach Schulz [103].

3.6.4 Quantitative Texturmessungen in der Schulz-Geometrie

Eines der ersten vorgeschlagenen Experimente zur Bestimmung von Röntgenpolfiguren ist die berühmte Schulz-Geometrie, dargestellt in Abb. 3.13. Texturmessungen werden hier bei konstantem Streuvektor q , d.h. auf dem (hkl) Bragg-Reflex unter der Bedingung $\theta = \theta_{hkl} = \text{const}$, durchgeführt. Sie liefern die Intensitäten $I(\chi, \phi)$, wobei ϕ als Azimutwinkel durch eine Drehung der Probe um die Substratnormale \vec{n} eingestellt wird. Für den Polfigurwinkel β aus Abschn. 3.5.2 gilt nun also $\beta \equiv \phi$. Der Kippwinkel χ zwischen \vec{n} und der Streuebene entspricht dem Polfigurwinkel α . Die Texturmessung unter der Bedingung $\theta = \theta_{hkl} = \text{const}$ ist eine Näherung, da sich Position und Form des Bragg-Reflexes mit χ verändern können und hier nicht über den Bragg-Reflex integriert wird. Da wir eine Fasertextur für die Probe annehmen, kann die Intensität über ϕ gemittelt werden

$$I(\chi) = \langle I(\chi, \phi)_{\chi=\text{const}} \rangle_{\phi}. \quad (3.77)$$

Der Polarisationsfaktor C_P (s. Gl. 3.7) ist konstant.

In der Anwendung der Polfigurbestimmung nach Schulz gibt es verschiedene Einschränkungen. Aufgrund der endlichen lateralen Probenausdehnung und eines begrenzten Sichtfensters des Detektors senkrecht zur Streuebene ist nie die Intensität bei $\chi = 90^\circ$ zugänglich. Selbst für Pulverproben, für die nach Gl. 3.52 eine von χ unabhängige Polfigur zu erwarten ist, wird nur ein obere Grenze χ_f erreicht, ab der die Intensität drastisch abfällt [83, 104]. Weitere als Defokussiereffekte zusammengefasste Einflüsse verändern ebenso den Verlauf der Polfigur, können aber evtl. durch eine Kalibrierung mit einer isotropen Probe verringert werden [83, 105].

Bestrahtetes Volumen

Für dünne Filme ist in dieser Geometrie, $\theta > 1^\circ$, die Absorption der Röntgenstrahlen vernachlässigbar, d.h. $\mu D \ll 1$. Das bestrahlte Volumen ändert sich jedoch mit dem Kippwinkel χ . Analog zu Gl. 3.73 wird über

$$\int dI(2\theta_{hkl}) = i_{hkl} \frac{F}{\sin \theta \cos \chi} \int_0^D \exp(-\mu z k_S) dz \quad (3.78)$$

die vom Detektor gemessene Intensität berechnet. Der Blick auf Abb. 3.12 zeigt, dass nun $\alpha_i = \gamma = \theta_{hkl}$ gilt (symmetrische oder auch spekuläre Bedingung). Zusätzlich zu berücksichtigen ist der durch die Kippung verursachte Term $\cos \chi$ [83]. Damit ist das streuende Volumenelement über $dV = F \cdot dz / (\sin \theta_{hkl} \cos \chi)$ gegeben. Mit dem Geometriefaktor

$$k_S = \frac{2}{\sin \theta_{hkl} \cdot \cos \chi} \quad (3.79)$$

ergibt die Auswertung der Integrale in Gl. 3.78

$$I(2\theta_{hkl}) = i_{hkl} \frac{F}{\sin \theta_{hkl} \cos \chi} \frac{1}{\mu \cdot k_S} [1 - \exp(-\mu D \cdot k_S)] \quad (3.80)$$

$$= i_{hkl} \frac{F}{2\mu} [1 - \exp(-\mu D \cdot k_S)] \quad (3.81)$$

$$= i_{hkl} \cdot C_V. \quad (3.82)$$

Der Grenzfall der unendlich dicken, $D \rightarrow \infty$, und lateral unendlich ausgedehnten Probe, führt auf

$$C_V = \frac{F}{2\mu} = \text{const.} \quad (3.83)$$

Mit sich änderndem χ findet keine Änderung der gestreuten Intensität statt. Der Effekt des sich vergrößernden streuenden Volumens hebt sich mit der zunehmenden Absorption auf [104]. Für die vernachlässigbare Absorption, $D \rightarrow 0$, gilt

$$C_V = \frac{F}{\sin \theta_{hkl} \cos \chi} D. \quad (3.84)$$

Dieser Fall wurde für Gl. 3.69 verwendet.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau und Probensystem

4.1 Röntgenstreuung

4.1.1 Diffraktometer

Das Mehrzweckdiffraktometer Emyrean der Fa. PANalytical (Almelo/Niederlande) wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Bragg-Brentano Geometrie, für Polfigurmessungen, Reflektivitätsmessungen (*X-Ray Reflectivity*, XRR) und Röntgenmessungen unter streifendem Einfall (*Grazing Incidence Diffraction*, GID) verwendet (Abb. 4.1). Zunächst werden die Röntgenstrahlung erzeugende Röhre (R) und der verwendete Detektor (D) charakterisiert. Dann wird auf die einzelnen Messaufbauten mit ihren zugehörigen Kollimationssystemen eingegangen.

In der Röntgenröhre (R) werden aus einer Glühkathode austretende Elektronen durch eine zwischen Anode und Kathode angelegte Hochspannung beschleunigt. Die Elektronen treffen auf die Kupferanode und erzeugen abhängig von der verwendeten Spannung ein kontinuierliches Bremsstrahlungsspektrum mit Wellenlängen im Å-Bereich, das durch das materialspezifische, charakteristische Linienspektrum überlagert ist [56, 57, 106]. In der Emyrean Röntgenröhre wird eine wassergekühlte Kupferanode mit Linienfokus (12 mm × 0,4 mm) verwendet. Die charakteristischen Kupfer-Linien K_{α_1} , K_{α_2} und K_{β_1} befinden sich bei den Wellenlängen $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1,5405 \text{ \AA}$, $\lambda_{K_{\alpha_2}} = 1,5443 \text{ \AA}$ und $\lambda_{K_{\beta_1}} = 1,3922 \text{ \AA}$, wobei die K_{α_1} -Linie die höchste Intensität hat [56]. Die Röhre wurde mit einer Hochspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 40 mA betrieben. Durch Berylliumfenster verlässt die Strahlung das Röhrengehäuse.

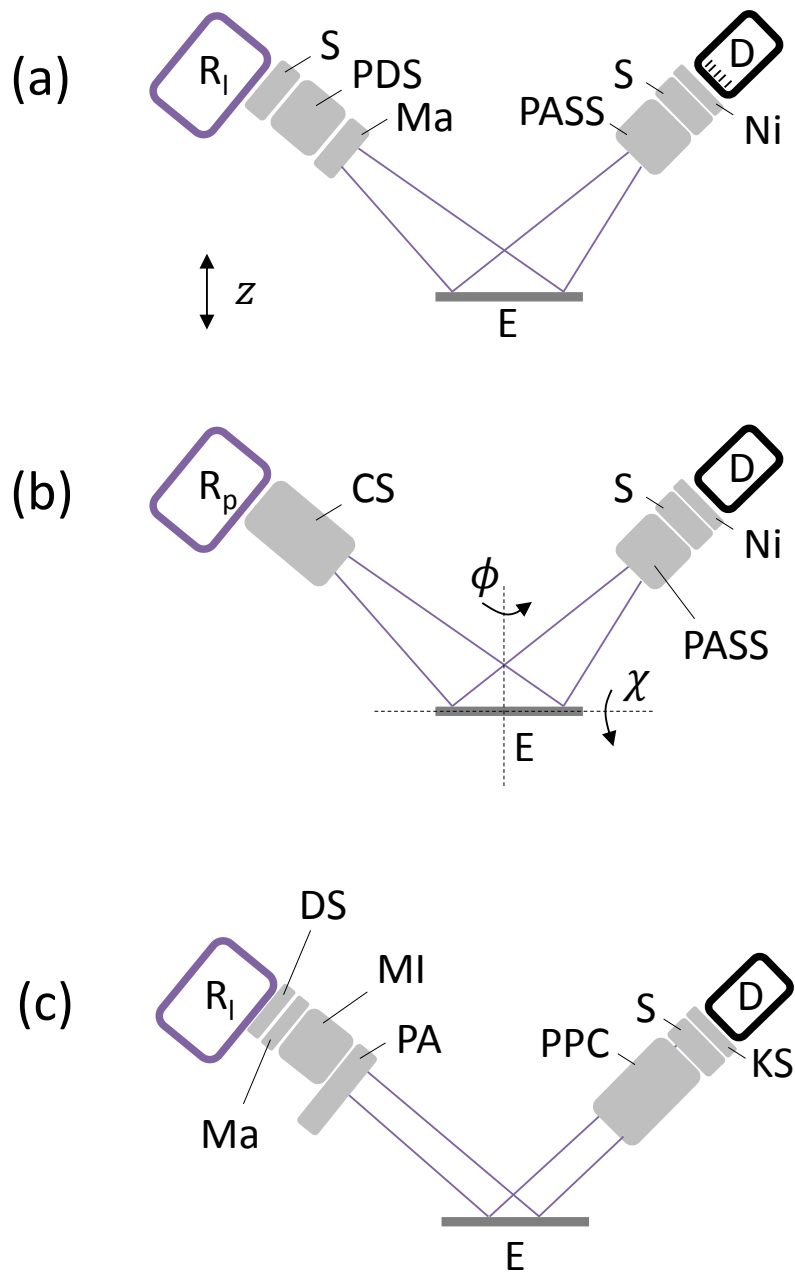


Abbildung 4.1: Aufbauten des Diffraktometers in der (a) Bragg-Brentano Geometrie, für (b) Polfigurmessungen und für (c) Reflektivitätskurven (XRR) und Messungen unter streifenförmigem Einfall (GID). Bezeichnungen: R...Röntgenröhre mit Strich- (R_l) oder Punktfokus (R_p), S...Soller-Schlitze, PDS...programmierbarer Divergenzspalt, Ma...Maske, PASS...programmierbarer Antistreuschlitz, Ni...Nickelfilter, D...Detektor, CS...gekreuzte Schlitze, E...Eulerwiege, DS...fester Divergenzspalt, MI...Spiegel, PA...automatischer Abschwächer, PPC...paralleler Plattenkollimator, KS...Kollimatorschlitz.

Der PIXcel^{3D}-Detektor (D) ist ein positionsempfindlicher, auf CMOS-Technologie basierender Halbleiterdetektor des Medipix2 Konsortiums [107], der einzelne Röntgenphotonen direkt in elektrische Impulse umwandelt. Er besteht aus jeweils 256 horizontalen und vertikalen Pixeln zu je 55 μm Seitenlänge, resultierend in der aktiven Fläche von etwa 14 mm \times 14 mm. Der PIXcel^{3D}-Detektor kann als Flächen-, Linien- oder Punktdetektor verwendet werden. Nach unveröffentlichten Herstellerangaben kann jeder einzelne Pixel eine Zählrate von ca. 15×10^6 cps im linearen Bereich verarbeiten. Für Messungen im Primärstrahl oder bei XRR-Messungen ist es ratsam einen Abschwächer zu benutzen, um einen vorzeitigen Verschleiß einzelner Kanäle zu verhindern.

Die Bragg-Brentano Fokussiergeometrie ist, obwohl in dieser Arbeit nur für ergänzende Messungen verwendet, die am häufigsten benutzte Methode um Röntgenaufnahmen von sogenannten Pulverproben (*Powder Diffraction*) mit hoher Auflösung und exzellenter Zählstatistik zu erhalten. In Pulverproben liegt idealerweise eine isotrope Richtungsverteilung kleiner Kristallite vor. Die Probe wird divergent bestrahlt; der gestreute Strahl wird aufgrund der Pulvereigenschaften und der geometrischen Anordnung auf den Ort des Detektors fokussiert [108].

In Abb. 4.1a ist der Aufbau gezeigt. Der Röhrenlinienfokus (R_l) und der positionsempfindliche Detektor (D, mit Strichen angedeutet) befinden sich im gleichen Abstand von 240 mm zum Zentrum der flachen Probe auf der Eulerwiege und werden während der Messung symmetrisch in der sogenannten θ - 2θ -Geometrie verfahren. Hierbei bilden einfallender und ausfallender Strahl mit der Probenoberfläche denselben Winkel θ , während der ausfallende mit dem einfallenden Strahl den Winkel 2θ aufspannt. Primärseitig wird der von der Röntgenröhre divergent ausgehende Strahl vom programmierbaren Divergenzspalt (PDS) in der Streuebene, aufgespannt durch den einfallenden und gebeugten Strahl (in Abb. 4.1 die Zeichenebene), kollimiert. Diese Kollimation kann durch eine feste Spaltöffnung vorgegeben sein oder automatisch angepasst werden, sodass die auf der Probe bestrahlte Länge L_{irr} (in dieser Ebene) bei allen angefahrenen Winkeln gleich bleibt. Eine Maske (Ma) und Soller-Slitze (S) begrenzen den Strahl senkrecht zur Streuebene und schränken seine (axiale) Divergenz ein. Sekundärseitig fängt ein Antistreuschlitz (PASS) parasitäre Streustrahlung ab. Der Nickelfilter (Ni) unterdrückt die K_{β_1} -Linie im Vergleich zu den λ_{K_α} -Linien stärker [56, 57]. Um exakte Röntgenreflexpositionen zu erhalten, muss die Probenoberfläche genau mit der axialen Goniometerachse zusammenfallen und daher in z-Richtung der Eulerwiege in die richtige Position gebracht werden. Die Probenhöhe kann mit einer kalibrierten Messuhr eingestellt werden. Alternativ kann die Probenhöhe verwendet werden, bei der unter der Bedingung $2\theta = 0^\circ$ nur noch die halbe Intensität eines eng kollimierten Primärstrahls auf dem Detektor zu messen ist [106].

Für die Messung von Röntgenpolfiguren wurde in dieser Arbeit der in Abb. 4.1b gezeigte Aufbau verwendet. Auf die Grundlagen dieser Methode wurde in Abschn. 3.6 und dort insbesondere Abschn. 3.6.4 eingegangen. Durch Drehung der Röntgenröhre um 90° wird vom Linien- auf den Punktfokus (R_p , $p_h \times p_w = 1,2 \text{ mm} \times 0,4 \text{ mm}$) umgestellt. Ein Paar gekreuzter Schlitze (CS) kollimierten den divergenten Strahl pri-

märseitig in der Streuebene und senkrecht dazu. Sekundärseitig wurden der PASS mit fester Spaltöffnung, Soller-Schlitze, der Nickelfilter und der Detektor als Punktdetektor mit einer festen Öffnung von 1,045 mm (19 Pixel) verwendet. Es können aber auch der parallele Plattenkollimator (PPC) mit zusätzlichen axialen Detektorblenden zum Einsatz kommen. Für eine Polfigurmessung in Reflexionsstellung wurden nach erfolgter Höheneinstellung der Probe in z-Richtung der Einfallswinkel und der Ausfallwinkel auf die Position θ_{hkl} eines Bragg-Reflexes (hkl) fixiert. Dann wurde bei vorgegebenen Kippwinkel χ (auch mit ψ bezeichnet [104]) im Bereich von $0 \leq \chi \leq 80^\circ$ der Azimutwinkel ϕ zwischen $0 \leq \phi \leq 360^\circ$ variiert und die Intensität für die Zählzeit τ aufgenommen. Die an den CS eingestellte Höhe h und Breite w geben über

$$L_{irr} = \frac{Rh + p_h(R - f)}{f \sin \theta_{hkl}} + W_{irr} \sin \chi \cot \theta_{hkl} \quad (4.1)$$

und

$$W_{irr} = \frac{Rw + p_w(R - f)}{f \cos \chi} \quad (4.2)$$

Länge L_{irr} und Breite W_{irr} der auf der Probe bestrahlten Fläche, einem Parallelogramm, vor [104,106]. Hierbei sind $R = 240$ mm der Goniometerradius und $f = 150$ mm der Abstand zwischen Röntgenröhrenfokus und CS. Für die hier gezeigten Messungen wurden $h = w = 0,2$ mm eingestellt. Üblicherweise betrug die Zählzeit $\tau = 44$ s.

Der Aufbau zur Verwendung für die XRR- und GID-Messungen ist in Abb. 4.1c schematisch gezeigt, eine grundlegende Einführung befindet sich in Abschn. 3.4. Die Röhre wird im Linienfokus verwendet und der Strahl durch einen Mehrschicht-Spiegel (MI) in der Streuebene nahezu parallelisiert. Durch die Konstruktion als Mehrschichtsystem wird die charakteristische Wellenlänge λ_{K_α} reflektiert und gleichzeitig die K_β -Strahlung auf unter 0,5% ihrer ursprünglichen Intensität reduziert [106]. Alternativ kann auch ein Hybridmonochromator für hochauflösende Messungen verwendet werden (hier nicht gezeigt). Dieser besteht aus einem Mehrschichtspiegel und einem zusätzlichen *Channel-cut*-Germaniumeinkristall. Letzterer separiert die K_{α_1} - von der K_{α_2} -Linie, die dabei auf unter 0,1% ihrer Ausgangsintensität reduziert wird. Diese Monochromatisierung hat gegenüber dem Mehrschicht-Spiegel jedoch den Nachteil einer etwa um den Faktor 15 reduzierten Intensität. Primärseitig wurden ferner ein fester $1/32^\circ$ Divergenzspalt (DS), eine 10 mm oder 20 mm Maske (Ma) und ein Strahlabschwächer (PA) verwendet, der bei Zählraten ≥ 500000 cps automatisch in den Strahl gefahren wird. Sekundärseitig wurde ein paralleler Plattenkollimator (PPC) mit einem Akzeptanzwinkel von $0,27^\circ$ verwendet. Der zusätzliche Kollimatorschlitz (KS, 0,1 mm) vor dem Detektor erhöht noch einmal die Auflösung für XRR-Messungen und Einstrahlwinkel $< 4^\circ$. Die Soller-Schlitze beschränken die axiale Strahldivergenz, die durch den Spiegel oder PPC nicht kontrolliert werden kann. Der Detektor wurde als Punktdetektor mit einer Öffnung von 1,045 mm in der Streuebene verwendet.

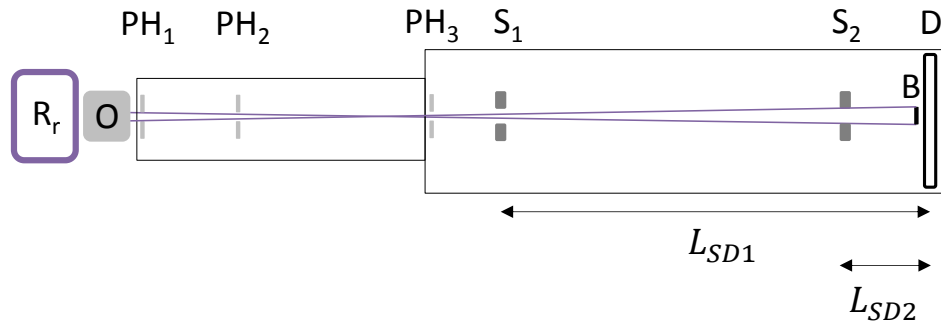


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Drehanode (nicht maßstabsgetreu). Bezeichnungen: R_r...Drehanode, O...Röntgenoptik, PH...Lochblende, S...Probenposition, B...Beamstop, D...Detektor, L_{SD}...Proben-Detektor-Abstand.

4.1.2 Kleinwinkelstreuanlage - Drehanode

Die in dieser Arbeit für Röntgenkleinwinkelstreuexperimente verwendete Apparatur wurde zur Bestimmung der Kristallinität und der Langperiode von P3HT benutzt. Sie ist in Abb. 4.2 schematisch dargestellt. An dieser Stelle soll nur kurz darauf eingegangen werden. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus befindet sich in [109, 110]. Die in der Drehanode (R_r) der Fa. Rigaku bei einer Leistung von 2,4 kW (40 kV, 60 mA) erzeugte Röntgenstrahlung wird von der Röntgenoptik (O) der Fa. Osmic (Modell: Confocal Max-Flux Optics), zwei senkrecht zueinander stehende Vielschichtsysteme, zu einem Punktfokus kollimiert und zusätzlich auf die K_α-Wellenlänge monochromatisiert. Der so erzeugte Strahl wird in einem evakuierten Flugrohr durch die Lochblenden (PH) eins und zwei kollimiert. Die Lochblende PH₃ fängt parasitäre Streustrahlung von PH₂ ab. An den Positionen S₁ und S₂ wurden die Proben in den Abständen $L_{SD1} \approx 145$ cm und $L_{SD2} \approx 34$ cm zum Detektor (D) positioniert. Der Flächendetektor vom Typ Hi-Star der Fa. Siemens mit 1024×1024 Kanälen registriert die gestreute Intensität. Zu seinem Schutz ist vor ihm ein Primärstrahlfänger (B) angebracht. An den Probenpositionen S₁ und S₂ betragen die Primärstrahldurchmesser jeweils $\varnothing_{S1} = 0,6$ mm und $\varnothing_{S2} = 1,7$ mm. Der zugängliche Streuvektorbereich beträgt in dieser Anordnung $10^{-4} \leq s_{S1} \leq 2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ($9 \times 10^{-3} \leq q_{S1} \leq 0,15 \text{ \AA}^{-1}$, was dem Bereich der Langperiode, d_L , einer polymeren Probe entspricht) und $5 \times 10^{-3} \leq s_{S2} \leq 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ ($3 \times 10^{-2} \leq q_{S2} \leq 0,6 \text{ \AA}^{-1}$, was dem Bereich vom P3HT (100) Bragg-Reflex entspricht). Die Kalibrierung der Streukanäle auf Streuvektoren wurde mit einer Silberbehenatprobe ($s_{001} = 1/d_{001} = 0,01713 \text{ \AA}^{-1}$ [111]) durchgeführt und ist in [110] beschrieben. Alle Messungen erfolgten bei einem Druck von $p \approx 10^{-1}$ mbar mit einer typischen Messzeit von $\tau = 15 \dots 60$ min pro Bild.

Temperaturabhängige Transmissionskorrektur Die Transmission wurde in Abschn. 3.1 mit Gl. 3.9 definiert. Für die in Abschn. 5.6 gezeigten Messungen änderte sich

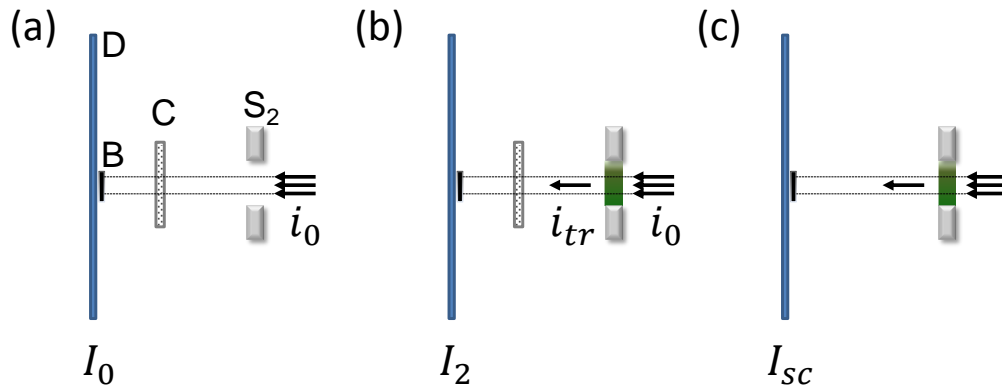


Abbildung 4.3: Verwendete Messaufbauten zur Bestimmung der Transmission Tr , wobei nur der Verlauf des direkten Strahls (und nicht der gestreuten Strahlung) eingezeichnet ist. (a) An der Stelle der Probenposition (S_2) befindet sich nur der leere Probenhalter. Der direkte Strahl wird vom Glaskohlenstoff (C) gestreut und vor dem Detektor (D) vom Primärstrahlfänger (B) vollständig absorbiert. Die vom Glaskohlenstoff gestreute Intensität I_0 ist ein Maß für die Primärstrahlintensität i_0 . (b) Messung der Intensität I_2 mit der Probe im direkten Strahl. (c) Die Intensität I_{sc} ist die von der Probe gestreute Intensität. Der Durchmesser des direkten Strahls ist mit $\varnothing_{S_2} = 1,7\text{mm}$ an der Stelle S_2 kleiner als der Probendurchmesser. Die Zeichnungen sind nicht maßstabsgetreu.

die Transmission temperaturabhängig, sodass eine entsprechende Korrektur der Daten notwendig wurde. Der Primärstrahlfluss J_0 und der transmittierte Fluss J_{tr} sind indirekt über die Intensität eines isotrop streuenden Glaskohlenstoffs zugänglich. Durch die in Abb. 4.3a-c beschriebenen Messaufbauten kann dann die Transmission über

$$Tr = \frac{I_2 - I_{sc}}{I_0} = \frac{I_{tr}}{I_0} = \frac{J_{tr}}{J_0} = f(T) \quad (4.3)$$

bestimmt werden. Dabei ist I_0 die vom Detektor gemessene Intensität mit einem leeren Probenhalter, die proportional zu J_0 ist, I_2 die Intensität nach dem Probendurchgang, $I_2 = I_{tr} + I_{sc}$. Von I_2 muss daher die von der Probe gestreute Intensität I_{sc} abgezogen werden.

4.1.3 Synchrotron (ESRF)

Röntgenstrahlung wird auch an Synchrotron-Quellen, wie zum Beispiel dem *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble/Frankreich, erzeugt und zu einer Vielzahl von Experimenten genutzt. Das Herzstück des Synchrotrons ist der Speicherring, in dem Elektronen bei relativistischen Geschwindigkeiten ($E \approx 6\text{GeV}$) durch magnetische Felder auf ihrer Umlaufbahn gehalten werden. Die Synchrotron-Röntgenstrahlung wird entweder in diesen Ablenkmagneten oder auf geraden Abschnitten in Wiggler und Undulatoren erzeugt. Letztere sogenannte *Insertion Devices* bestehen aus alternierend orientierten Magnetfeldern, die die Elektronen auf oszillierende Trajektorien zwingen. Sie liefern gegenüber den Ablenkmagneten deutlich höhere Strahlintensitäten. In allen Fällen wird tangential zu den Bewegungsbahnen der Elek-

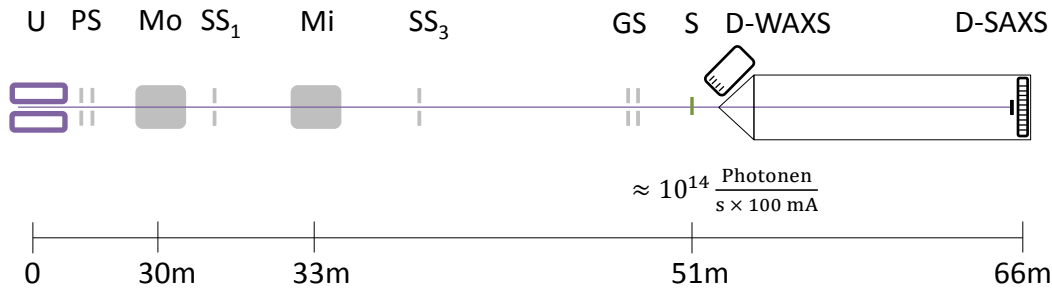


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau der Beamline ID02/ESRF (nicht maßstabsgetreu). Bezeichnungen: U...Undulatoren, PS...primäre Schlitze, Mo...Monochromator, SS...sekundäre Schlitze, Mi...Spiegel, GS...Guard Schlitze, S...Probenposition, D-WAXS...Flächendetektor für den Weitwinkelbereich, D-SAXS...Flächendetektor für den Kleinwinkelbereich in einer evakuierten Röhre.

tronen die Röntgenstrahlung abgeben. Eine hilfreiche Einführung in die Erzeugung und das Anwendungsspektrum von Synchrotron-Strahlung findet sich in [58].

ID02 Innerhalb dieser Arbeit wurden an der Strahllinie (*Beamline*) ID02/ESRF temperaturabhängige Messungen im Kleinwinkel- (SAXS) und Weitwinkelbereich (WAXS) an makroskopischen P3HT Proben in Transmission durchgeführt (s. Kap. 5). Ein schematischer Aufbau der ID02 ist in Abb. 4.4 gezeigt (Stand: 2010). Der gekühlte Si-111 Doppelkristall-Monochromator (Mo) und ein fokussierender Spiegel (Mi) stellten die Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,04 \text{ \AA}$ (12,4 keV) mit einer Strahlgröße von $200 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ (vertikal und horizontal) und einer Divergenz von $20 \mu\text{rad} \times 40 \mu\text{rad}$ bereit. Entlang der Beamline wird der Photonfluss gemessen. Der maximale Photonfluss an der Probenposition (S) beträgt ca. 10^{14} Photonen/sec/100 mA. Dabei wird die an einer Kaptonfolie gestreute Intensität gemessen, über die die Primärstrahlintensität i_0 zugänglich ist. Hinter der Probe wird die durch Luftstreuung gemessene Intensität als Maß für die transmittierte Intensität i_1 genutzt [112]. Zwei Detektoren wurden für die zeitgleiche Messung im SAXS- und WAXS-Bereich verwendet. Der WAXS Flächendetektor (Modell: AVIEX PCCD-4284, $84 \text{ mm} \times 42 \text{ mm}$) befindet sich im Abstand von 0,12 m zur Probe, hat eine räumliche Auflösung von $60 \mu\text{m}$ und überdeckt den Streuvektorbereich $0,06 < s < 0,64 \text{ \AA}^{-1}$. Der SAXS Flächendetektor war innerhalb einer evakuierten 12 m langen Röhre verfahrbar im Abstand von 1,1 m zur Probe positioniert. Damit überdeckte er den Streuvektorbereich $1,6 \times 10^{-3} < s < 0,075 \text{ \AA}^{-1}$. Der SAXS-Detektor, ein FReLon Kodak CCD Chip der Fläche $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, hat eine Auflösung von ca. $80 \mu\text{m}$. Die SAXS und WAXS Streuvektorbereiche überdeckten sich im Bereich von $0,06 < s < 0,075 \text{ \AA}^{-1}$. Der Probenhalter, eine ca. 1 mm dicke Aluminiumscheibe mit einem Lochdurchmesser $\varnothing \approx 0,8 \text{ mm}$, wurde auf einem Heiztisch (*Hot Stage*) der Fa. Linkam/UK für temperaturabhängige Messungen mit einer Klemmvorrichtung gehalten. Die Probenumgebung wurde mit Stickstoff gespült um mögliche Oxidationsprozesse unter diesen Bedingungen zu verringern [113]. Von den mit der

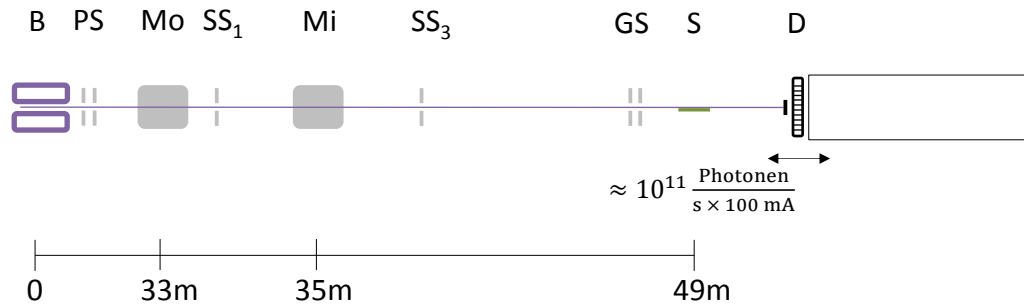


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau der DUBBLE-Beamline BM26B am ESRF (nicht maßstabsgetreu). Bezeichnungen: B...Ablenkmagneten, PS...primäre Schlitze, Mo...Monochromator, SS...sekundäre Schlitze, Mi...Spiegel, GS...Guard Schlitze, S...Probenposition, D...Flächendetektor.

Probe aufgenommenen Streukurven $I_{exp}(s)$ wurde über $I(s) = I_{exp}(s) - I_{bg}(s) \times Tr$ die Untergrundmessung $I_{bg}(s)$ abgezogen, die mit leerem Probenhalter in der Kammer mit Kapton-Fenstern durchgeführt wurde. Die Transmission der Probe ist durch $Tr = i_1/i_0$ gegeben. Die Polarisationskorrektur wurde automatisch an der Beamline während der Datenverarbeitung durchgeführt.

BM26B Die in Kap. 6 und 7 analysierten Weitwinkelröntgenmessungen unter streifendem Einfall (GID) wurden an der DUBBLE-Beamline BM26B/ESRF aufgenommen (s. Abb. 4.5). Der gekühlte Si-111 Doppelkristall-Monochromator (Mo) und ein weiter Si-Spiegel (Mi) stellten die Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,04 \text{ \AA}$ (12,4 keV) bereit. Durch die Schlitze (SS) kollimiert, betrug die Strahlgröße an der Probenposition (S) $400 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ (vertikal und horizontal). Der Photonfluss bei S beträgt in etwa 10^{11} Photonen/sec/100 mA. Der Flächendetektor (D), die FReLon 2000 CCD Kamera mit 2048×2048 Pixeln der Größe $46,8 \mu\text{m}$, wurde im Abstand von $L_{SD} = 163,2 \text{ mm}$ zur Probe positioniert. Der Proben-Detektor-Abstand L_{SD} wurde durch die Kalibrierung mit den Bragg-Reflexen einer Silberbehenat/Aluminium Mischung erhalten.

Die Dünnschichtproben (Substratlänge ca. 10 mm in Strahlrichtung) wurden in Höhe und Kippung so justiert, dass der Primärstrahl unter dem Winkel α_i auf die Probe fällt. Die Belichtungszeit betrug $\tau = 60 \text{ s}$. Um die Zählstatistik zu verbessern, wurden teilweise mehrere Messungen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Um zu verhindern, dass der Polymerfilm durch die Bestrahlung beschädigt wird, wurde die Probe nach einigen Belichtungszeiten lateral zum Strahl verschoben. Verfärbungen auf der Filmoberfläche waren nicht zu erkennen.

Von den aufgenommenen 2D-Bildern wurde pixelweise eine Dunkelstrommessung ($\approx 1000 \text{ cts/Pixel}$) abgezogen. Die verbleibende Intensität wurde auf die Primärstrahlintensität I_0 normiert. Die Intensitäten mehrfach aufgenommener Streubilder wurden gemittelt. Anhand eines Ausschnitts einer solchen Aufnahme im Bereich des (100) Bragg-Peaks von P3HT (s. Abb. 4.6) soll die Datenanalyse für die Darstellung der Pol-

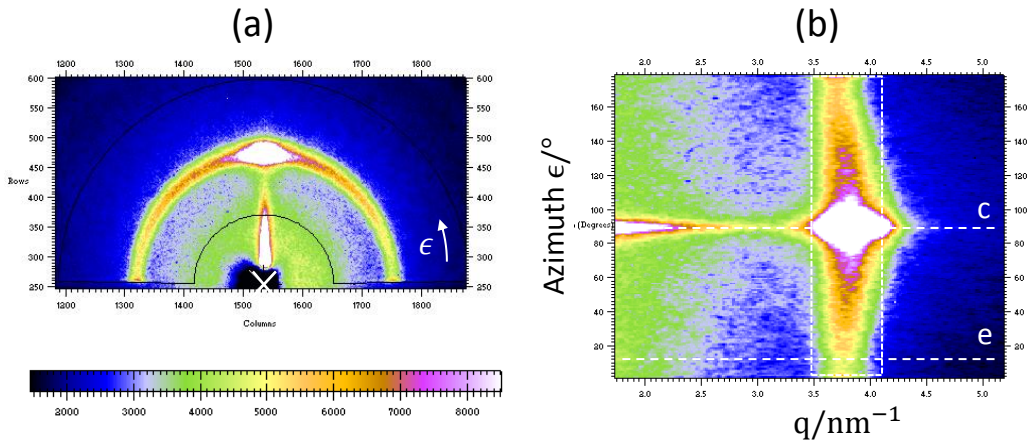


Abbildung 4.6: (a) Ausschnitt eines 2D-Streubildes ($\alpha_i = 0,17^\circ$) für einen 655 nm dicken schmelzkristallisierten P3HT Film (SEP200) auf SiN im Bereich des (100) Reflexes nach Abzug des Dunkelstroms des Detektors und Normierung auf die Primärstrahlintensität. Aus der Position des Primärstrahls (weißes Kreuz), der Wellenlänge, dem Proben-Detektor-Abstand und der Pixelgröße wurden die Intensitätsdaten als Funktion des Azimuthwinkels ε und des Streuvektorbetrags q in (b) dargestellt. Der weiß gestrichelte Bereich um den (100) Reflex kennzeichnet den Intensitätsbereich, der für die Polfigurdarstellung verwendet wurde. Die horizontalen Schnitte c und e wurden benutzt um die Untergrundintensität unter dem Bragg-Reflex zu bestimmen.

figuren erläutert werden. Das vollständige Streubild ist in Abb. 6.3a gezeigt. Mit der Software Fit2D¹ wurden nach Angabe von Primärstrahlposition, Wellenlänge, Proben-Detektor-Abstand und Pixelgröße die 2D-Daten von Pixel- (X, Y) (Abb. 4.6a) in die Polarkoordinaten (q, ε) mit $0 < \varepsilon < 180^\circ$ (Abb. 4.6b) transformiert. Für die Berechnung der q -Werte wurde hier die Brechung des einfallenden Strahls nicht berücksichtigt. Im Gegensatz zu einer Analyse der Kristallstruktur hat das jedoch auf die Darstellung der Polfiguren keinen Einfluss. Diese wurden aus einer Darstellung wie in Abb. 4.6b durch Integration der Intensität entlang der q -Achse und als Funktion von ε über

$$I(\varepsilon) = \frac{1}{\Delta q} \int_{q_{max}-\Delta q}^{q_{max}+\Delta q} I(q, \varepsilon) dq \quad (4.4)$$

erhalten. In Gl. 4.4 sind q_{max} die Position des Bragg-Peaks im q -Raum und $2\Delta q$ die Integrationsbreite (entspricht der Breite des gestrichelten Bereichs um den (100) Reflex in Abb. 4.6b). Wird noch $\chi = \varepsilon - 90^\circ$ gesetzt, erhält man die (100) Polfiguren, $I_{100}(\chi)$, wie zum Beispiel in Abb. 6.6 gezeigt.

Die Untergrundintensität in Abb. 4.6a und b ist durch die Streustrahlung von Luft und Substrat gegeben. Ein direkter Abzug der Leermessung war jedoch nicht möglich, da die Transmission der Probe nicht bekannt ist. Stattdessen wurde aus einer Substratmessung unter gleichem Einfallswinkel α_i ebenfalls eine Polfigur $I_{bg}(\chi)$ im Bereich des (100) Bragg-Peaks erstellt. Die aus den horizontalen Schnitten c und e bestimm-

¹Version 12.077. Entwickelt von Andy Hammersley am ESRF und frei erhältlich unter <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D>

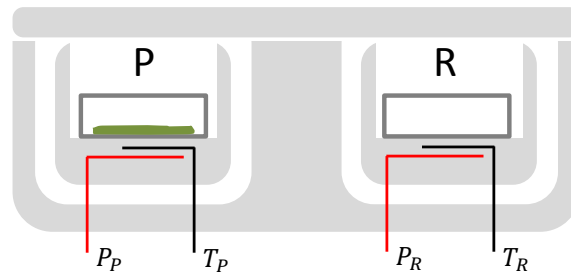


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung eines DSC-Geräts.

te Intensität unter dem (100) Reflex (s. Abb. 4.6b) diene als Skalierung um $I_{bg}(\chi)$ von $I_{100}(\chi)$ abziehen zu können. Polfiguren nach einem solchen Untergrundabzug sind beispielsweise in Abb. 6.11 gezeigt.

4.2 Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry*) ist eine kalorimetrische Analysemethode, bei der die Differenz der zu einer Substanz und einem Referenzmaterial zugeführten Leistung als Funktion der Temperatur gemessen wird [114, 115]. Von einer semikristallinen polymeren Probe können mit dieser Methode die Wärmekapazität sowie Schmelz- und Kristallisationstemperaturen bestimmt werden. Ebenfalls zugänglich sind die Reaktionswärmen und die Kinetik dieser Prozesse sowie die Charakterisierung des Glasübergangs. Der grundlegende differentielle Zusammenhang der Kalorimetrie

$$\frac{\delta Q}{dt} = \Phi = C \cdot \frac{dT}{dt} = c \cdot m \cdot \beta \quad (4.5)$$

bestimmt die pro Zeit (und Fläche) ausgetauschte Wärme δQ , also die Wärmestromrate Φ , als eine Funktion der Wärmekapazität C und der durch δQ hervorgerufenen Temperaturänderung dT pro Zeit, was der angelegten Rate β entspricht (Heizen oder Kühlen). Dabei werden die spezifische Wärmekapazität c und die Masse m als zeitunabhängig angenommen [42, 114]. Nachdem nun kurz die allgemeine Funktionsweise der DSC erläutert wird, behandelt der nächste Abschn. 4.3 die Besonderheiten der ultraschnellen DSC anhand des in der Arbeit genutzten Flash DSC.

In Abb. 4.7 ist der schematische Aufbau eines herkömmlichen DSC-Geräts dargestellt. Probe (P) und Referenzprobe (R) werden in thermisch voneinander getrennten Pfännchen separat durch einen elektrischen Widerstand geheizt. Gleichzeitig werden unterhalb der Probe die Probentemperatur T_P und unterhalb der Referenzseite die Referenztemperatur T_R über Widerstandsthermometer gemessen. Die individuelle Heizleistungen P_P und P_R werden so geregelt, dass T_P und T_R sich mit der vorgegebenen

Rate β ändern. Die Heizleistungsdifferenz $P_{diff} = P_P - P_R$ ist das als Spannung ausgelesene Messsignal. Dieses wird für gewöhnlich unter konstantem Umgebungsdruck aufgenommen, so dass mit Gl. 4.5 die Wärmekapazität

$$C_p(T) = c_p(T)m \quad (4.6)$$

als Funktion der Temperatur bestimmt werden kann. Ebenso können Reaktionswärmen, zum Beispiel die Kristallisations- oder die Schmelzenthalpie, über P_{diff} gemessen werden, die dann der Fläche zwischen Messkurve und Basislinie entsprechen. Indem diese Werte durch die Probenmasse m geteilt werden, erhält man die spezifische Kristallisationsenthalpie ΔH_c und die spezifische Schmelzenthalpie ΔH_m . Handelt es sich um eine semikristalline Probe, kann in erster Näherung über

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\infty} \quad (4.7)$$

die Kristallinität x_c berechnet werden, wenn der über eine externe Kalibrierung erhaltene Referenzwert ΔH_m^∞ für eine hypothetisch 100% kristalline Probe bekannt ist. In Abschn. 5.7 wird auf Modifizierungen von Gl. 4.7 eingegangen.

In dieser Arbeit wurden das DSC-7 und das Pyris Diamond der Fa. Perkin Elmer benutzt. Beide Geräte wurden bezüglich ihrer Leistungsskala kalibriert. Jeweils durchgeführte Leermessungen wurden von der Messung mit Probe abgezogen. Nach Division durch die abgewogene Probenmasse und die vorgegebene Rate, wurde die scheinbare spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur dargestellt.

In Abb. 4.12b sei zur Veranschaulichung eine Messkurve während des Aufheizens mit einer Heizrate $\beta_H = 20 \text{ K/min}$ der P3HT Probe SEP200 betrachtet. Der monoton ansteigende Beitrag zur Messkurve entspricht der Wärmekapazität der Probe, die im Bereich von $T \approx 230^\circ\text{C}$ von einem scharfen Peak überlagert ist. In diesem Temperaturbereich schmilzt die Probe und die Fläche zwischen Peak und Basislinie entspricht der spezifischen Schmelzenthalpie ΔH_m .

4.3 Flash DSC

4.3.1 Aufbau und Messprinzip

Das Flash DSC 1 der Fa. Mettler Toledo ist ebenfalls ein Dynamisches Leistungskompensationskalorimeter mit typisch zugänglichen Raten von $1 \dots 10000 \text{ K/s}$ im Heizen und $1 \dots 5000 \text{ K/s}$ im Kühlen. Der zugängliche Temperaturbereich liegt zwischen $-95 \leq T \leq 420^\circ\text{C}$ bei einer maximalen Temperaturabweichung von $\pm 5^\circ\text{C}$ [116, 117]. In dem kompakten Messmodul befindet sich die Steuerelektronik und eine Einspannvorrichtung für den Chipsensor, der die Messeinheit für Probe und Referenzprobe enthält. Über das Kälteaggregat IntraCooler TC100MT (Fa. Huber) wird die gesamte Umgebung des Sensors auf einer Temperatur von etwa -100°C gehalten. Die Sensoroberfläche wird bei einem Durchfluss von 25 ml/min mit Stickstoff gespült. Auf dem Messmodul ist das Stereomikroskop Leica EZ5 (Fa. Leica Microsystems) integriert, das für die

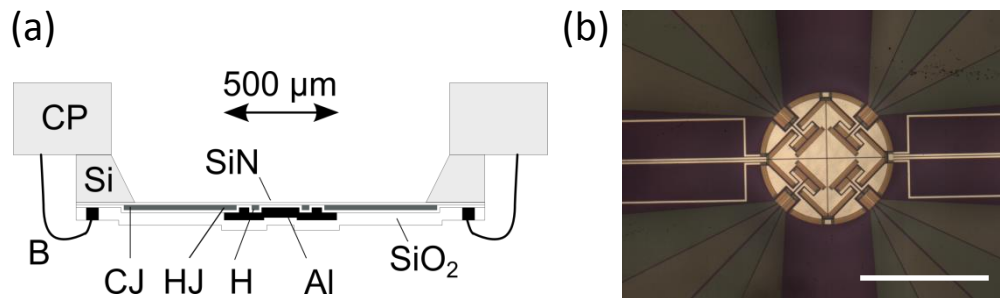


Abbildung 4.8: (a) Querschnitt durch eine einzelne Membran des Flash DSC Sensors (nicht maßstäblich) mit keramischer Grundplatte (CP), Siliciumrahmen (Si), Bonddrähten (B), Siliciumnitridschicht (SiN), Siliciumdioxidschicht (SiO₂), Aluminiumschicht (Al), Thermoelement mit Messstelle (HJ, *hot junction*) und Referenzstelle (CJ, *cold junction*) und dem Heizwiderstand (H). (b) Lichtmikroskopische Aufnahme der Sensoroberfläche (Skala: 500 µm).

Probenpräparation genutzt werden kann. Die Probenmassen liegen üblicherweise im Bereich von einigen 10 ng bis zu 10 µg. Eine speziell entwickelte Steuerung erlaubt es die Kompensationsleistung je nach Bedarf der Proben- oder der Referenzseite zu zuführen. Diese Regelung bietet Vorteile für das Signal-zu-Rausch Verhältnis und für die Antwortzeiten des Systems [116, 118]. Detaillierte Beschreibungen zu Temperaturkalibrierung, Symmetrieeigenschaften, Wärmeverzug und dem Einfluss des Spülgases auf Raten und Temperaturbereiche finden sich in der Literatur [116, 117, 119].

Charakterisierung des Chipsensors

Im Flash DSC 1 wird der Chip MultiSTAR UFS1 (XI-400 der Fa. Xensor Integration, Delft/Niederlande) verwendet (Abb. 4.8) [120]. Er besteht aus zwei identischen Membranen, die für die Probe und die Referenzprobe (gewöhnlich leer) verwendet werden. Die 2 µm dicke Membran der Fläche $1,6 \times 1,6 \text{ mm}^2$ ist in einen etwa 300 µm dicken Rahmen aus Silicium eingelassen, der von einer keramischen Grundplatte gehalten wird ($24 \times 24 \times 0,6 \text{ mm}^3$, Querschnitt in Abb. 4.8a). Über 14 Bonddrähte aus Aluminium werden die elektrischen Signale vom Chip auf die Leiterbahnen der Grundplatte und von dort über Kontaktstellen aus Gold zum Gerät geleitet. Im Zentrum einer Membran befindet sich die runde aktive Fläche vom Durchmesser 500 µm ($A_a \approx 0,2 \text{ mm}^2$), auf der die Probe platziert wird. Unterhalb der aktiven Fläche sind in die Membran zwei Heizwiderstände eingelassen. Über den Hauptheizwiderstand (5 kΩ) wird das vorgegebene Temperaturprogramm realisiert, über den zweiten Heizwiderstand (4 kΩ) werden Temperaturunterschiede zwischen Proben- und Referenzseite kompensiert (Leistungskompensation). Die Temperatur der aktiven Fläche wird über eine aus 8 Thermoelementen (Polysilicium) bestehende Thermosäule gemessen, deren Mess- bzw. Referenzstellen sich unter der aktiven Fläche und unter dem Siliciumrahmen befinden.

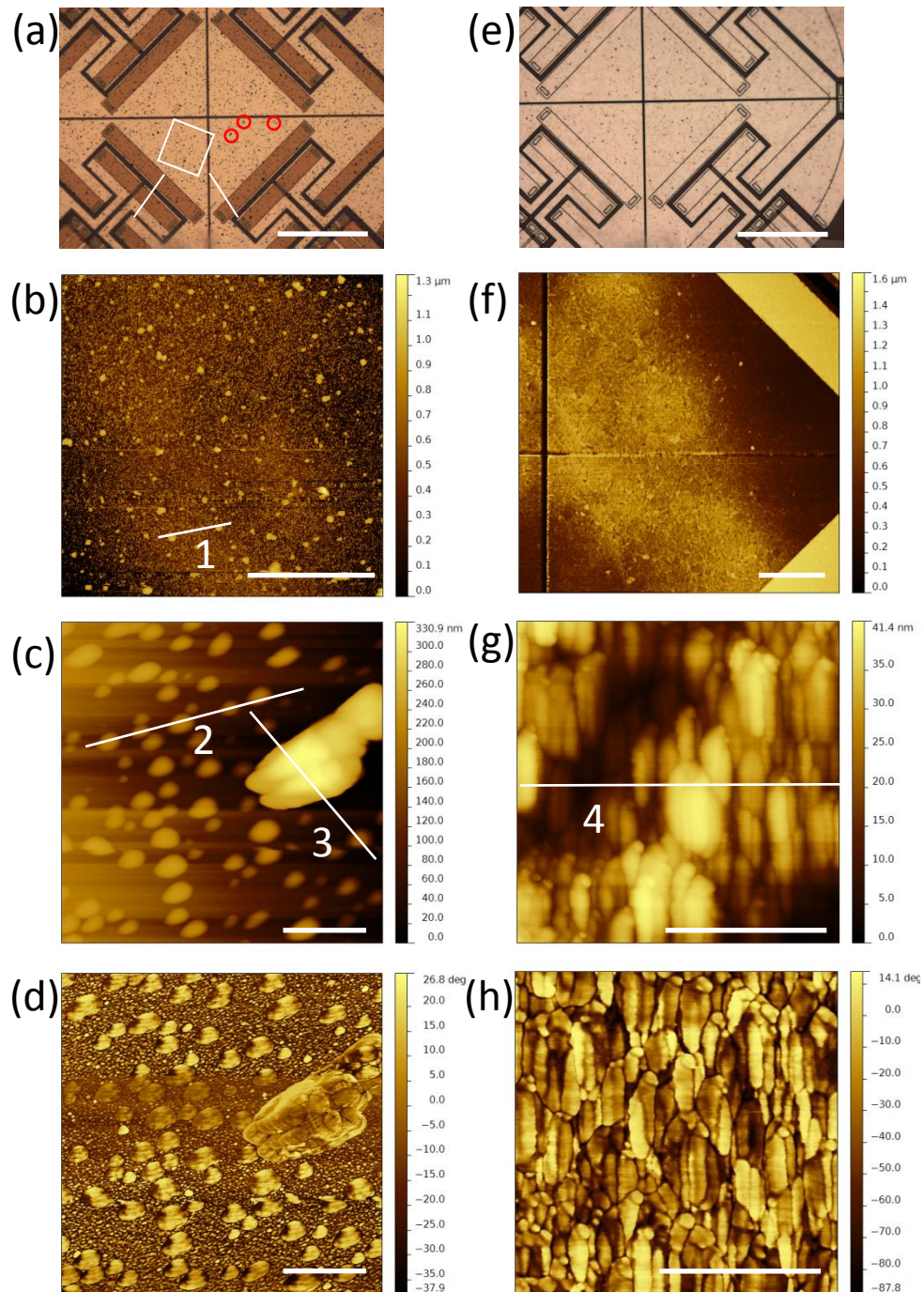


Abbildung 4.9: (a)-(d) Vorderseite des Flash DSC Sensors, auf der üblicherweise die Proben positioniert werden (s. Abb. 4.17), und (e)-(h) Rückseite im Bereich der aktiven Fläche. In (a) und (e) sind lichtmikroskopische Aufnahmen gezeigt (Skala: 100 μm). Die rot markierten Bereiche sind bis zu 350 nm hohe Erhebungen auf der Vorderseite. Der weiß gekennzeichnete Bereich ist in (b) mit einer AFM-Aufnahme dargestellt. Die AFM-Höhenbilder der Vorderseite in (b) und (c) zeigen die Erhöhungen, während das Phasenbild in (d) einen deutliche Härtekontrast zwischen den erhobenen Bereichen und der Umgebung aufweist. Die Höhenbilder (f) und (g) und das Phasenbild (h) von der Rückseite zeigen eine viel glattere Oberfläche. Die Profile 1-4 sind in Abb. 4.10 gezeigt. Skalen: (b) und (f) 20 μm ; (c)/(d) bzw. (g)/(h) 500 nm.

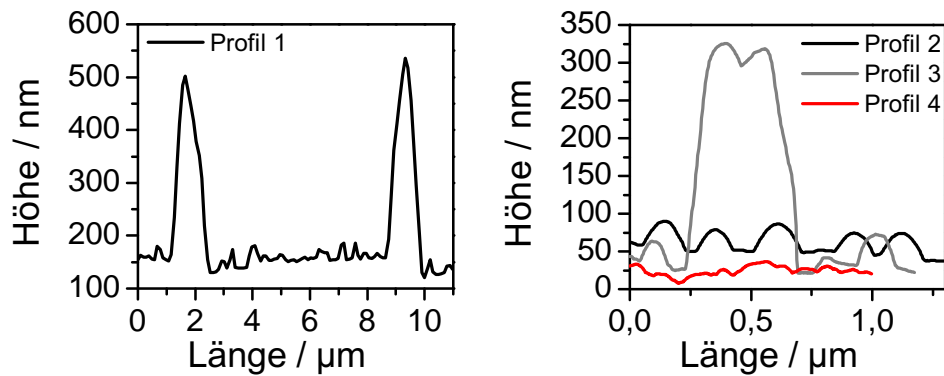


Abbildung 4.10: Höhenprofile der AFM-Messungen aus Abb. 4.9. Die Profile 1-3 stammen von der aktiven Fläche auf der Vorderseite des Sensors, das Profil 4 von der Rückseite.

Letzterer dient als Wärmesenke. Um eine gute Temperaturhomogenität über der gesamten aktiven Fläche zu gewährleisten, ist eine Schicht aus Aluminium in die Membran eingelassen. Die Oberseite der Membran besteht aus einer 500 nm dicken Schicht aus amorphen Siliciumnitrid [121] (SiN), die in direktem Kontakt zur Probe ist.

Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von der Membranoberseite in Abb. 4.9b-d und die Höhenprofile 1 und 3 in Abb. 4.10 zeigen 300-400 nm hohe Erhebungen. Diese werden den im Lichtmikroskop erkennbaren, punktförmigen, grauen Strukturen (in Abb. 4.9a mit roten Kreisen markiert) zugeordnet, die auf fast allen für diese Arbeit verwendeten Sensoren zu finden waren. In Abschn. 4.5.2 wird näher auf das Material *amorphes* Siliciumnitrid eingegangen. Die Membranunterseite schließt mit einer Schicht aus Siliziumdioxid ab. In der AFM Aufnahme in Abb. 4.9f ist die Mitte der Rückseite der aktiven Fläche an der sich kreuzenden Vertiefung zu erkennen. Etwa 100 µm davon entfernt verlaufen ca. 250 nm hohe Erhebungen an der Stelle der Heizwiderstände. Wie das AFM-Höhenbild (Abb. 4.9g) und Profil 4 in Abb. 4.10 zeigen, ist die Rückseitenoberfläche deutlich glatter als die Vorderseite.

4.3.2 Wärmebilanzgleichungen

Aufgrund seiner Konstruktion und Arbeitsweise gestaltet sich die Interpretation der Messkurve des Flash DSC etwas schwieriger als für ein herkömmliches DSC-Gerät. Insbesondere kann von der Messung mit Probe keine Leermessung ohne Weiteres abgezogen werden. Prinzipiell können weiterhin Reaktionswärmen bestimmt werden. Aber es ist nur unter gewissen Umständen möglich aus der Flash DSC Kurve die $C_P(T)$ -Kurve zu erhalten. Anhand von in [122] dargestellten Betrachtungen zu den Wärmebilanzen soll das hier nachvollzogen werden.

Idealer symmetrischer Fall Zunächst nehmen wir ein perfekt leistungskompensiertes System an, in dem beide Sensoren zu allen Zeiten die gleiche Temperatur haben,

$T_P = T_R$, und dieselbe Rate β erfahren. Die Indices bezeichnen die Proben- (P) und die Referenzseite (R). Zusätzlich sei das System ideal symmetrisch: die Wärmekapazitäten der Sensoren sind gleich, $C_{0,P} = C_{0,R} = C_0$ und die Wärmeverluste an die Sensorumgebung sind ebenfalls auf beiden Seiten gleich, $P_{loss,P}(T) = P_{loss,R}(T) = P_{loss}(T)$. Die Wärmebilanzgleichungen lauten dann

$$(C_0(T) + C_S) \cdot \beta = P_0(T) + P_{diff}(T) - P_{loss}(T) \quad \text{Probenseite} \quad (4.8)$$

$$C_0 \cdot \beta = P_0(T) - P_{loss}(T), \quad \text{Referenzseite} \quad (4.9)$$

wobei sich auf der Probenseite eine Probe mit der Wärmekapazität C_S befindet und P_0 die an beiden Seiten anliegende Leistung ist um β zu realisieren. Die Differenz beider Gleichungen ergibt

$$P_{diff}(T) = C_S \cdot \beta. \quad (4.10)$$

Asymmetrischer Fall Nun sei die Wärmebilanz unter realistischen Bedingungen betrachtet:

$$(C_{0,P}(T) + C_S) \cdot \beta_P = P_{0,P}(T) + P_{diff}(T) - P_{loss,P}(T) \quad \text{Probenseite} \quad (4.11)$$

$$C_{0,R} \cdot \beta_R = P_{0,R}(T) - P_{loss,R}(T), \quad \text{Referenzseite} \quad (4.12)$$

wobei insbesondere die Wärmeverluste auf beiden Seiten verschieden sind. Zusätzlich nehmen wir an, dass die Wärmekapazitäten der Sensoren nahezu gleich sind, $C_{0,P} = C_{0,R}$, und auf beiden Seiten das Temperaturprogramm gleichermaßen realisiert werden kann, $\beta_P = \beta_R$ und $P_{0,P}(T) = P_{0,R}(T)$. Die Differenz der Gl. 4.11 und 4.12 ergibt

$$P_{diff}(T) - P_{diff}^{loss}(T) = C_S \cdot \beta, \quad (4.13)$$

wobei $P_{diff}^{loss}(T) = P_{loss,P}(T) - P_{loss,R}(T)$ eine stetige Funktion ist und alle Unterschiede in den Wärmeverlusten sowie verbleibende Asymmetrien, P_{asym} , enthält. Für die Flash DSC Messungen wird $P_{diff}^{loss}(T)$ in erster Näherung als unabhängig von der Heizrate angenommen. Im nächsten Abschnitt wird jedoch experimentell gezeigt, dass diese Annahme nur für kleine Raten richtig ist.

4.3.3 Experimentelle Charakterisierung

Anhand von Messungen an leeren Sensoren wurden die Abhängigkeit des Messsignals von der vorgegebenen Rate untersucht, sowie dessen relativer Beitrag zum Messsignal mit Probe abgeschätzt. Nach Gl. 4.13 sollte für den leeren Sensor, d.h. ohne Probe, gelten: $P_{diff}(T) = P_{diff}^{loss}(T) \neq f(\beta)$.

Durchgeführte Leermessungen mit Raten β_H und β_K , wie sie auch in dieser Arbeit häufig verwendet wurden, sind exemplarisch in Abb. 4.11 und zusätzlich in Abb. B.1 gezeigt. Der Verlauf und die Signalamplitude P_{diff}^{leer} variieren mit dem verwendeten Sensor. Für hohe Raten $\beta > \beta_c \approx 100 \text{ K/s}$ hängt P_{diff}^{leer} von β ab, wobei β_c eine für den Sensor spezifische kritische Rate ist. Für $\beta < \beta_c$ ist P_{diff}^{leer} hingegen unabhängig von der Rate. Die wahren erreichbaren Raten hängen von mehreren Parametern, wie der Start-

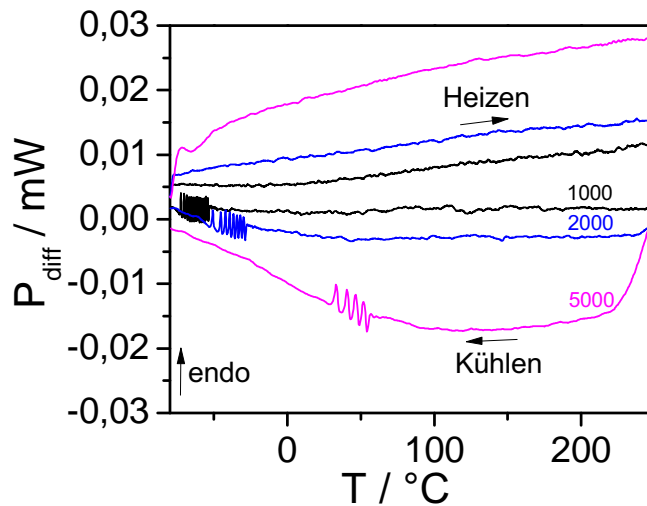


Abbildung 4.11: Gemessene Leistungsdifferenz $P_{diff}(T)$ für Heiz- (oben) und Kühlmessungen (unten) am leeren Sensor XEN20819 mit verschiedenen Raten im Bereich von $1000 \leq \beta \leq 5000$ K/s. Wenn das Kalorimeter nicht mehr die vorgegebene Rate β_0 regeln kann, sind starke Signaloszillationen für Temperaturen $< 50^\circ\text{C}$ zu sehen. Die Signalamplitude dieser Leermessung für $\beta_K = 2000$ K/s liegt bei nur ca. 2-3% im Vergleich zur Messung mit einem dünnen P3HT Film der Dicke 289 nm (s. Abb. 4.12a).

und Endtemperatur T_0 bzw. T_{end} , der Sockeltemperatur des Sensors T_{SS} (bestimmt die Temperatur des Umgebungsgases und damit die maximale verfügbare Kühlleistung) und dem verwendeten Spülgas ab. Die Arbeitsbereiche ΔT der erreichbaren Raten sind im Anhang in Abb. B.2 und Tab. B.1 angegeben. Aus den Messkurven in Abb. B.1 und B.2 ist weiterhin ersichtlich, dass Regelungsprobleme für $T \rightarrow T_{end}$ während des Heizens oder für $T \rightarrow T_0$ während des Kühlens Sprünge im gemessenen Signal und der realisierten Rate verursachen.

Es ist immer anzunehmen, dass sich das temperaturabhängige Untergrundsignal mit einer auf den Sensor gebrachten Probe erheblich ändert, da die Wärmeverluste und damit auch P_{diff}^{loss} durch die Abstrahlcharakteristik der Probe (Oberfläche, Farbe) dominiert sind [122]. Die Wahl der Probenmasse und -dicke muss gewährleisten, dass in der gesamten Probe Temperaturunterschiede aufgrund der Wärmeleitung (*thermal lag*) zu vernachlässigen sind. Paul Zech zeigte durch eine Analyse der Wärmeleitungsgleichung, dass Polymerfilme mit einer Dicke $D \leq 1 \mu\text{m}$ quasi instantan homogen von einem vorgegebenen Temperaturprofil durchsetzt werden [123]. Theoretisch und experimentell erhaltene Ergebnisse stimmen mit dieser Abschätzung überein [124, 125].

4.3.4 Bestimmung der Probenmasse

Die auf dem Flash DSC Sensor positionierten Proben können normalerweise mit einer Laborwaage nicht mehr gewogen werden. Zhuravlev und Schick zeigten, dass die Wärmekapazität der Probe aus dem gemessenen Signal $P_{diff}(T)$ (während eines Heiz-

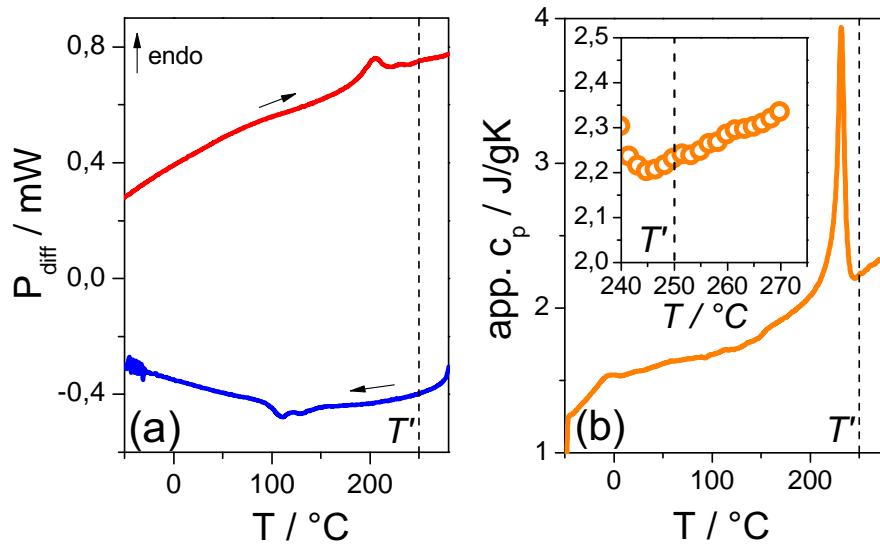


Abbildung 4.12: (a) Gemessene Signale eines dünnen Films SEP200 der Dicke $D = 289$ nm während des Heizens, P_{diff}^H , und des Kühlens, P_{diff}^K , mit der Rate $|\beta_H| = |\beta_K| = \beta = 2000$ K/s. (b) Herkömmliche DSC-Messung an einer Volumenprobe SEP200 während des 2. Heizens ($\beta_H = 20$ K/min). Der vergrößerte Bildausschnitt zeigt den Bereich, in dem die Probe im geschmolzenen Zustand ist.

und eines Kühlbaus mit demselben Betrag der Rate) und einer zu bestimmenden Verlustfunktion $P_{loss}^{diff}(T)$ erhalten werden kann [122]. Über die bekannte spezifische Wärmekapazität der Probe ist somit die Probenmasse m zugänglich. Die Verlustfunktion $P_{loss}^{diff}(T)$ ist die Symmetrielinie zu $P_{diff}(T)$ während des Heizens und des Kühlens. Dann kann über Gl. 4.13 und der Annahme, dass $P_{loss}^{diff}(T)$ für die Heiz- und die Kühlmessung identisch ist, der Zusammenhang

$$\frac{1}{2}\Delta P_{diff}(T') = c_p(T') \cdot m \cdot \beta \quad (4.14)$$

gezeigt werden. Die Differenz $\Delta P_{diff}(T') = |P_{diff}^H(T') - P_{diff}^K(T')|$ der Messsignale bei einer Temperatur $T' > T_m$ vom Aufheizen und Abkühlen mit identischer Rate β wird aus der Flash DSC Messung erhalten (Abb. 4.12a). Mit der bekannten spezifischen Wärmekapazität $c_p(T')$ einer herkömmlichen DSC-Messung (Abb. 4.12b) wurde m bestimmt. Wie oben ausgeführt, wurde das Signal der Leermessung P_{diff}^{leer} nicht von der Messung mit Probe abgezogen und auch nicht für die Bestimmung der Masse berücksichtigt. Typischerweise lag für die hier verwendeten Filme P_{diff}^{leer} nur bei 2-3% der Signalthöhe (s. Abb. 4.11 und 4.12a). Für den dünnsten gemessenen Film waren es ca. 7% ($D = 26$ nm, $m = 32$ ng). Die Vernachlässigung von P_{diff}^{leer} wird in Abschn. 7.2 von Kap. 7.1 durch zwei weitere Ergebnisse gerechtfertigt: (1) Die Wärmekapazität C_P hängt nicht von der Rate $\beta > \beta_c$ ab (s. Abb. 7.3b) und (2) die Probenmasse wurde ebenfalls unabhängig durch die Abschätzung des Probenvolumens ermittelt (s. Abb. 7.3c). Die Werte der Probenmassen der SEP200 Filme befinden sich in Tab. 7.1.

4.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

AFM-Messungen werden zur Charakterisierung von Filmoberflächen eingesetzt. Im intermittierenden Modus (*Intermittent Contact Mode*) rastert dabei ein Federbalken, der Cantilever, mit Hilfe einer Piezomechanik oszillierend die Oberfläche ab. Aus der Wechselwirkung zwischen Probe und Cantilever im unteren Umkehrpunkt der Schwingung werden Informationen über die Topographie im Höhenbild und über die mechanischen Eigenschaften im Phasenbild als Hart/Weich Kontrast ausgegeben. In semikristallinen Polymeren kann man häufig die lamellare Struktur abbilden, da die kristallinen Bereiche härter als die amorphen Zwischenbereiche sind. Eine ausführliche Einführung zur AFM findet sich in [126].

Die in dieser Arbeit gezeigten AFM-Messungen erfolgten am NanoWizard I der Fa. JPK Instruments/Berlin. Das Rasterkraftmikroskop wurde auf einem schwingungsdämpfenden Tisch betrieben. Eine selbstgebaute Schallschutzbox über dem AFM-Gerät verbessert weiter die Auflösung. Das Gerät und die Schallschutzbox sind in [127, 128] eingehend beschrieben.

Es wurde die Filmoberfläche schmelzkristallisierter P3HT Filme untersucht. Die beste Auflösung erzielte man mit weichen Si-Cantilever der Fa. Olympus (Modell: OMCL-AC240TS-R3). Sie haben eine nominelle Resonanzfrequenz von $\omega_0 = 70$ kHz und eine Federkonstante $k = 1,7$ N/m. Die Anregungsfrequenz betrug $\omega = 0,995\omega_0$. Das Verhältnis zwischen der geregelten Schwingungsamplitude, A , und der Amplitude des freischwingenden Cantilevers, A_0 , wurde auf $r_{sp} = A/A_0 = 0,7...0,8$ gesetzt. Die Phasendifferenz für einen frei oszillierenden Cantilever wurde an der Anregungsfrequenz auf Null gestellt.

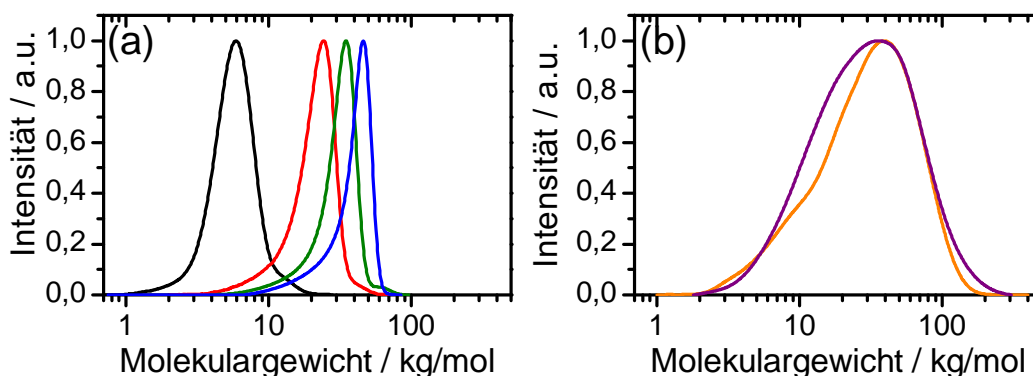


Abbildung 4.13: Normierte GPC-Messkurven der mittels (a) Grignard Methathese synthetisierten Polymere (schwarz: P3HT3, rot: P3HT12, grün: P3HT18, blau: P3HT24) und der (b) kommerziell erhältlichen Polymere (orange: SEP200, lila: RI95).

4.5 Proben: Charakterisierung und Präparation

4.5.1 Chemische Charakterisierung

In dieser Arbeit wurden chemisch sehr gut kontrollierte P3HT Proben (P3HT3-24) untersucht, die in der Arbeitsgruppe um Mukundan Thelakkat (Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth) nach einer von McCullough entwickelten Methode - basierend auf einer Grignard Methathese Reaktion - synthetisiert wurden [129, 130]. Die Proben P3HT3-24 weisen kontrollierte Endgruppen (Brom und Wasserstoff), eine enge Molekulargewichtsverteilung (s. Abb. 4.13a) und hohe Regioregularitäten auf. Die im Vergleich dazu verwendeten kommerziellen Proben SEP200 (Sepiolid P200, BASF) und RI95 (Rieke Metals, Inc.) haben eine höhere Polydispersität (PDI), die in etwa die Molekulargewichtsverteilungen von P3HT12-24 überdeckt (Abb. 4.13b). Die molekularen Charakteristika sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

GPC, MALDI-TOF und NMR Die mittels Größenausschlusstromatographie (SEC oder auch Gelpermationschromatographie GPC) erhaltenen Molekulargewichte M_n^{SEC} (Anzahlmittel) und M_p^{SEC} (Molekulargewicht an der Stelle des Maximums der GPC Kurve) sind um etwa einen Faktor $M_p^{SEC}/M_n^{MALDI} \approx 1,9$ überschätzt, da sie gegenüber der Standardsubstanz Polystyrol bestimmt wurden. Matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisation Flugzeitmassen-Spektrometrie (MALDI-TOF) liefert einen genaueren Wert für das anzahlgemittelte Molekulargewicht M_n^{MALDI} . Für die Proben P3HT3-24 tauchen diese Werte im Namenskürzel auf. Mit den absoluten Werten M_n^{MALDI} und dem Molekulargewicht einer Monomereinheit $M_{mon}=166$ g/mol ergibt sich der Polymerisationsgrad (DP). Die Konturlänge berechnet sich aus dem DP multipliziert mit der Hälfte der aus Röntgenmessungen ((020/002) Bragg-Reflex) bekannten Länge der

Probe	P3HT3	P3HT12	P3HT18	P3HT24	SEP200	RI95
M_n^{SEC} in kg/mol	5.2	18.5	27.2	34.2	19.5	19.4
M_p^{SEC} in kg/mol	5.9	24.2	35.1	45.9	38.4	33.6
M_n^{MALDI} in kg/mol	3.2	12.4	17.5	≈ 24	$\approx 20^*$	$\approx 17^*$
DP	20	74	106	144	-	-
Konturlänge	7.7	28.3	40.8	55.4	-	-
PDI	1.15	1.16	1.15	1.15	1.91	1.99
Regioregularität in %	97	97	97	98	96	98

Tabelle 4.1: Chemische Charakterisierung der verwendeten P3HT Proben. Die Werte M_n^{MALDI} für die kommerziellen Proben wurden nicht gemessen, sondern über $M_p^{SEC}/1,9$ abgeschätzt (siehe Text).

Einheitszelle in Kettenrichtung $c/2 = 0,385$ nm. Die Regioregularitäten wurden mit magnetischer Kernresonanzspektroskopie (NMR) bestimmt, wobei für die Proben P3HT3-24 und RI95 der TT-Defekt des einen Kettenendes nicht berücksichtigt wurde, da eine Separation des Signals der TT-HT Triade vom Hauptsignal der HT-HT Triade nicht möglich war [47]. Für die Probe SEP200 ist das TT-HT Signal besser aufgelöst.

4.5.2 Probenpräparation

P3HT Volumenproben

Für die Messungen zur Bestimmung der Kristallinität wurden Pulverproben in einen Transmissionsprobenhalter aus Aluminium (Dicke ≈ 1 mm, Lochdurchmesser $\approx 0,8$ mm) gepresst, in einem mit Stickstoff geflutetem Ofen für 20 min auf eine Temperatur über die Schmelztemperatur ($\approx 250^\circ\text{C}$) gebracht und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt ($\beta_K < 3$ K/min). Für die kommerzielle Probe RI95 wurde $\beta_K = 10$ K/min benutzt. Für herkömmliche DSC-Messungen wurden 5-10 mg des Probenpulvers in Aluminiumpfännchen gepresst. Nach dem Abkühlen aus der Schmelze mit einer Rate von 20 K/min wurde die DSC-Kurve während des zweiten Aufheizens verwendet ($\beta_H = 20$ K/min).

Dünne Filme

Die Flash DSC- und die Röntgenuntersuchungen (XRR, GID, Texturmessungen) wurden an dünnen P3HT Filmen mit Filmdicken im Bereich von $8 \leq D \leq 650$ nm durchgeführt. Im Folgenden wird zuerst auf die Substratmaterialien, und dann auf den Herstellungsprozess der dünnen Filme und deren Transfer auf den Chipsensor des Flash DSC eingegangen.

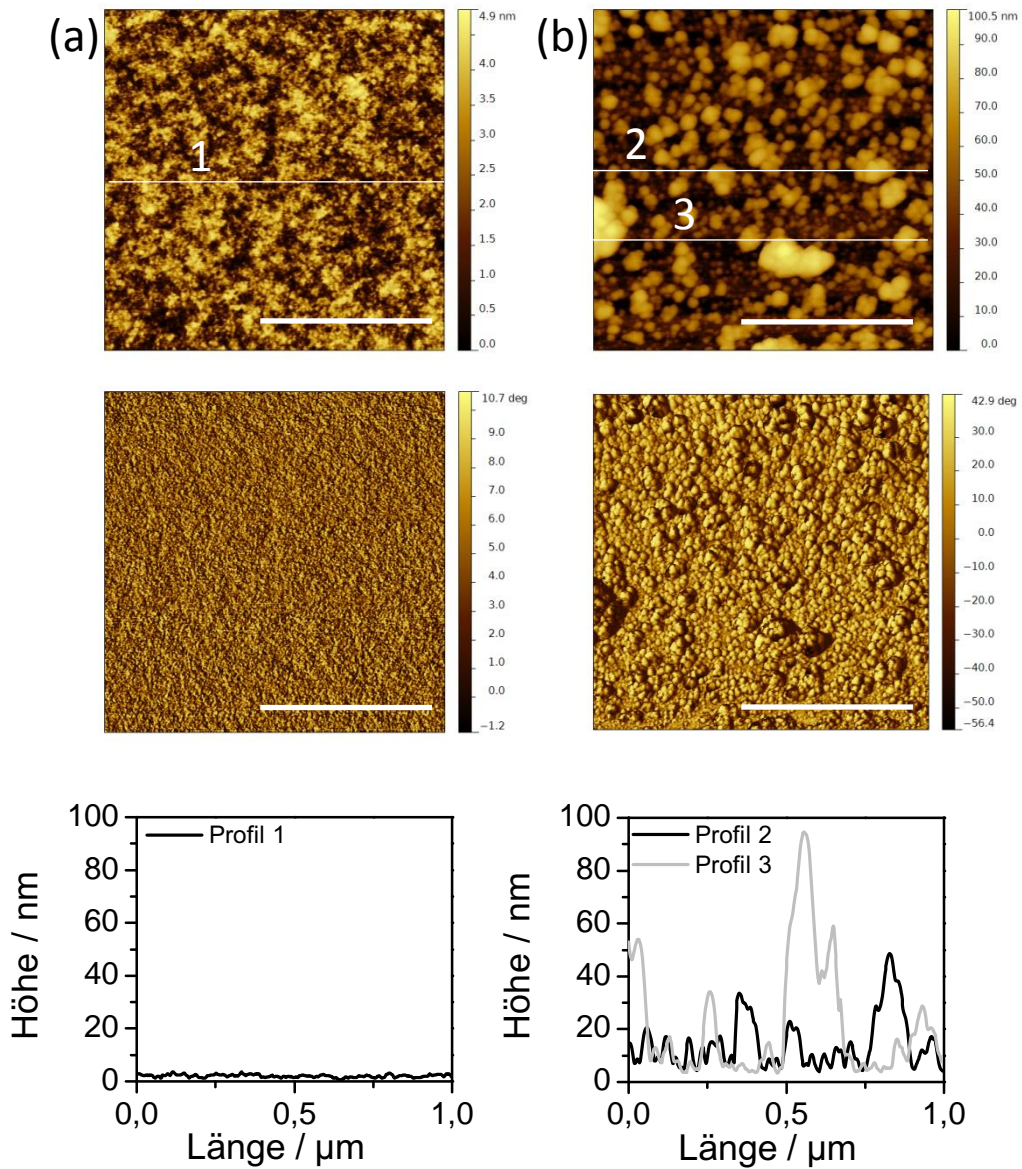


Abbildung 4.14: AFM Höhen- (oben) und Phasenbild (Mitte) sowie ein Höhenprofil (unten) eines (a) unbenutzten SiN Substrats, wie es für die gespincoateten P3HT-Filme verwendet wurde. AFM Höhen- (oben) und Phasenbild (Mitte) sowie Höhenprofile (unten) eines (b) SiN Substrats, das aus dem großen Wafer ($\varnothing = 2''$) mit einem Laser zugeschnitten wurde. Solch ein Substrat wurde für die Sandwich-Struktur SiN-P3HT-SiN verwendet um die semikristalline Struktur an der SiN/P3HT-Grenzfläche zu untersuchen (s. Abschn. 6.5 von Kap. 6). (Skala der AFM-Bilder: 500 nm)

Amorphes Siliciumnitrid (SiN) Die SiN-Substrate (Fa. Si-Mat, Kaufering/Dtl.) wurden so ausgewählt, dass deren Herstellungsbedingungen die größtmögliche Übereinstimmung mit den Herstellungsbedingungen der SiN-Schicht auf der Membran des Chipsensors aufweist (Abschn. 4.3.1 und Ref. [121]). Das Trägersubstrat ist ein p-dotierter (Bor) monokristalliner Silicium-Wafer ($\varnothing = 2''$, Dicke $d = 275 \mu\text{m}$, $\langle 100 \rangle$ Kristallebenen parallel zur Waferoberfläche). Beidseitig auf das Trägersubstrat wird bei 820°C mittels chemischer Dampfphasenabscheidung unter niedrigem Druck aus Dichlorsilan und Ammoniak eine 500 nm dicke SiN-Schicht abgeschieden. Während die SiN Vorderseite poliert wird und daher gut reflektiert, bleibt die Rückseite unpoliert, wird nur geätzt und erscheint matt. Die SiN-Schicht wird als *low stress*, nicht stöchiometrische Modifikation bezeichnet. Der Hersteller gibt als Brechungsindex $n = 2,2 \pm 0,05$ und eine Zugspannung $\sigma < 250 \text{ MPa}$ an. Diese Eigenschaften stimmen gut mit den von French et al. gefundenen Parametern für ein nichtstöchiometrisches Verhältnis von $\text{Si}/\text{N} = 0,95$ überein, welches amorphem *low stress* SiN zugeordnet wird [121]. Die aus dem kritischen Winkel der Röntgenreflektivitätsmessungen (s. Abb. 4.15) abgeschätzte Dichte der amorphen SiN-Schicht, $\rho = 2,6 \text{ g/cm}^3$ ($q_c = 0,033 \text{ \AA}^{-1}$), stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten überein [131].

Das in Abb. 4.14a gezeigte AFM-Phasenbild eines der für die Filmdickenserien verwendeten Substrate zeigt keine Minikristallite. Die Oberfläche ist im Höhenbereich einiger nm äußerst glatt. Bragg-Brentano Röntgenmessungen an diesem Substrat zeigten keine der sonst vielfältigen starken SiN Reflexe im relevanten Streuwinkelbereich von $0,14 \leq s \leq 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ ($7,14 \geq d \geq 1,3 \text{ \AA}$) für kristallines SiN [132]. Nur ein sehr schwacher Reflex bei $s = 0,789 \text{ \AA}^{-1}$ ($d = 1,267 \text{ \AA}$) war auszumachen, der möglicherweise dem in der Literatur angegebenen Reflex bei $d = 1,27 \text{ \AA}$ entspricht [132]. Weisen Röntgenweitwinkelaufnahmen von abgeschiedenen SiN-Filmen keine Bragg-Reflexe auf, werden sie als amorph bezeichnet [131, 133]. Per Laser geschnittene SiN Substrate sind lokal deutlich rauher (s. Abb. 4.14b), möglicherweise durch die durch hohe Temperaturen hervorgerufene Reorganisation des SiN. Aufgrund der AFM- und der Röntgenergebnisse gehen wir davon aus, dass die SiN-Schichten in der Tat amorpher Struktur sind. Für die vom Hersteller angegebene Abscheidungstemperatur von 820°C war das auch zu erwarten [133].

Siliciumdioxid-Silicium (SiO₂/Si) P-dotierte (Bor) monokristalline Si-Wafer der Fa. Si-Mat ($\varnothing = 2''$, $d = 275 \mu\text{m}$, $\langle 100 \rangle$ Kristallebenen parallel zur Waferoberfläche) wurden ebenfalls als Substratmaterial verwendet. Die durch Oxidation natürlich gewachsene amorphe SiO₂-Schicht ist wenige Nanometer dick. Aufgrund der hohen Beständigkeit gegenüber allen Säuren, außer Flusssäure, kann diese Oberfläche leicht gereinigt werden. Dazu wurden die Wafer für 5 Minuten mit konzentrierter Schwefelsäure bedeckt, dann gründlich mit bidestilliertem Wasser abgespült und mit einem SnowJet (CO₂-Kanone) getrocknet. Durch die Behandlung mit der Säure werden alle organischen Verunreinigen von der Substratoberfläche entfernt.

Glimmer (Mica) Das hier verwendete Glimmer (*mica*) wurde in V1-Qualität in Scheiben mit $0,21 \text{ mm}$ Dicke geliefert (Fa. Ted Pella, Inc.). Dieser Glimmer gehört

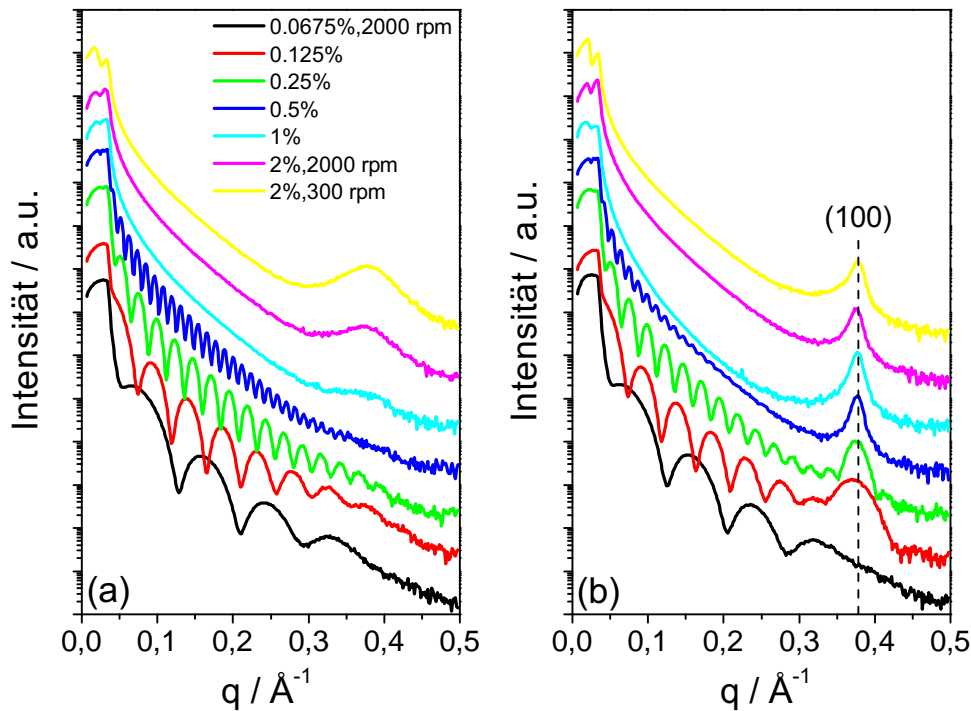


Abbildung 4.15: XRR Kurven (vertikal zueinander verschoben) von SEP200 Filmen auf SiN Substraten (a) nach der Rotationsbeschichtung und (b) nach langsamen Abkühlen aus der Schmelze von 280°C auf Raumtemperatur. Der eingetragene (100) Bragg-Reflex bei $q_{100} = 0,378 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht dem Abstand $d_{100} = 16,6 \text{ \AA}$.

zur Muskovituntergruppe mit der allgemeinen Summenformel $K Al_2 [Al Si_3 O_{10} (OH)_2]$ [134]. Der Hersteller gibt die Hauptbestandteile mit 45,6% SiO_2 , 33,1% Al_2O_3 , 9,2% K_2O an. Jeweils eine Oktaederschicht (Os) ist von zwei entgegengesetzten Tetraederschichten (Ts, Silicate) eingefasst. Zwischen diesen sandwich-artigen Schichten liegen Ebenen aus schwach gebundenen Kationen (I). Die strukturelle Sequenz entlang der kristallographischen c -Achse ergibt sich somit zu: $\dots I-Ts-Os-Ts-I-Ts-Os-Ts-I \dots$. Aus diesem Schichtaufbau resultiert die sehr gute Spaltbarkeit senkrecht zur c -Achse. Um sehr glatte Oberflächen zu erhalten, genügt es Klebeband großflächig fest auf das Substrat zu drücken und dann abzureißen. Dabei werden die obersten Mica-Schichten abgespalten und es bleibt eine im Idealfall atomar glatte, saubere Oberfläche auf dem Substrat zur weiteren Verwendung übrig. Die hydrophile Eigenschaft von Mica wurde für das sogenannte *Floaten* der dünnen P3HT Filme genutzt, welches weiter unten erklärt wird.

Rotationsbeschichtung und Filmdickenbestimmung Lösungen aus P3HT der Masse m_{Pol} und Chloroform (Siedepunkt: $T_S = 61^\circ C$) der Masse m_{LM} wurden mit Massenanteilen $c = m_{Pol} / (m_{Pol} + m_{LM})$ zwischen 0,0675 wt.% und 2 wt.% hergestellt (im Folgenden mit Konzentration bezeichnet). Um Homogenität zu erreichen, wurden die

c_m wt. %	U/min rpm	SiN		Si		Mica
		D_{XRR}	D_{AFM}	D_{XRR}	D_{AFM}	D_{AFM}
0,0675	2000	7,7		7,0		
0,125	2000	13,9		13,0		
0,25	2000	26,5		24,0		26±7
0,50	2000	52,0			53,4±0,4	
1	2000		120±8		110±10	142±10
2	2000		349±30		276±6	
2	300		642±31		639±54	1012±196

Tabelle 4.2: Durch XRR- oder AFM-Messungen bestimmte Filmdicken D an ausgewählten SEP200-Filmen.

Lösungen auf einer Heizplatte bei etwa 50°C erwärmt und danach für 10 min auf einem Rütteltisch durchmischt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Lösungen mittels Rotationsbeschichtung (*Spincoating*) auf die oben vorgestellten Substrate aufgebracht. Dabei wurden je nach gewünschter Filmfläche 20...400 µL Lösung mit einer Eppendorf-Pipette auf das Substrat gegeben, welches daraufhin mit Geschwindigkeiten zwischen 300 und 2000 U/min für 60 s rotierte. Durch die Rotation wird die Lösung schnell über die Substratfläche verteilt, während gleichzeitig das Lösungsmittel verdampft. Die resultierende Filmdicke ist im Allgemeinen vom Molekulargewicht des Polymers, der Konzentration und der Drehgeschwindigkeit abhängig [135].

Die Filmdicken $D \lesssim 50$ nm wurden mit Röntgenreflektometrie über Gl. 3.43 (s. Abb. 4.15) und für $D \gtrsim 25$ nm durch AFM-Höhenmessungen an eingekratzten Stufen in den Filmen auf SiN, SiO₂/Si und Mica bestimmt. Die Dicken der mit 2000 U/min gespinneten Filme sind in Abb. 4.16 als Funktion der Konzentration dargestellt und in Tab. 4.2 für einige SEP200 Filme aufgelistet. Profilometermessungen verursachten optisch sichtbare Kratzer in der Filmoberfläche, zeigten jedoch laterale Oberflächenkorruptionen (Längenskala ca. 10...20 µm) von bis zu 10-30% der Filmdicke. Eventuell sind Marangoni-Instabilitäten und/oder konvektive Instabilitäten die Ursache hierfür [136, 137]. Die auf Mica hergestellten Filme wurden gefloatet (s.u.), auf die SiO₂/Si-Substrate übertragen und dort vermessen. Für Filmdicken $D > 100$ nm auf Mica sind die Filme im Vergleich zu SiO₂/Si und SiN teilweise erheblich dicker, möglicherweise durch auf der Oberfläche nach dem Abspalten mit dem Klebeband verbleibende Stufenkanten hervorgerufen.

Filmtransfer auf den Chip Sensor Die auf Mica durch Spincoating aufgetragenen Filme wurden für das Flash DSC auf den Chip Sensor durch *Floating* transferiert. Das Verfahren ist anhand von Abb. 4.17a-e schematisch dargestellt. Der dünne Film wird direkt nach dem Spincoating unter einem Stereomikroskop mit einer Rasierklinge in Stücke mit einer Fläche von ca. 1 mm² geschnitten (4.17a). Langsames Eintauchen des Substrat/Film Komplexes in bidestilliertes Wasser löst den Polymerfilm vom Substrat

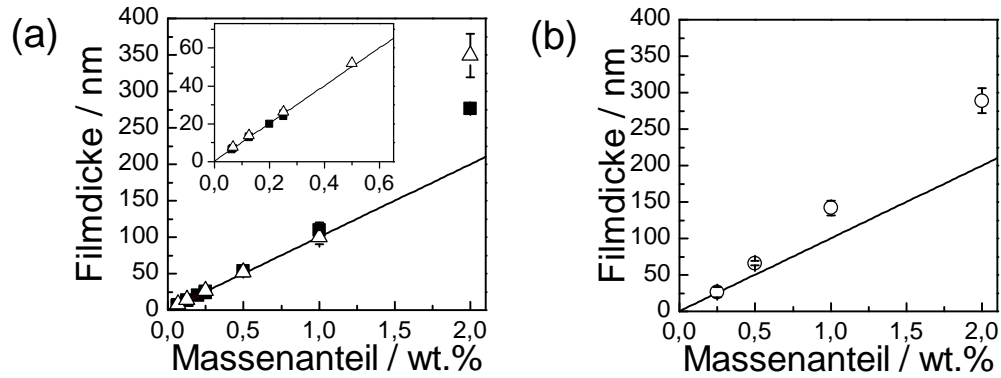


Abbildung 4.16: Mittels XRR und AFM bestimmte Filmstärken von dünnen Filmen auf (a) SiO₂/Si (schwarze Quadrate) und SiN (Dreiecke) und (b) Mica Substraten. Die Filme wurden durch Rotationsbeschichtung bei 2000 U/min hergestellt.

(4.17b). Die geschnittenen Stücke lösen sich vom Rest des Polymerfilms und können mit einem ringartigen Halter (Perfect Loop, Fa. Science Services) aufgenommen werden (4.17c). Wassertropfen und Film werden mit dem Perfect Loop auf die Probenseite des Chip Sensors gebracht. Während nun bei Raumtemperatur das Wasser langsam verdunstet, wird der auf dem Tropfen schwimmende Film mit einem dünnen Draht oder Dachshaar über die aktive Fläche der Sensormembran geschoben (4.17d-e). Die Filmfläche A wurde mit dem Lichtmikroskop BX51 (Fa. Olympus) bestimmt.

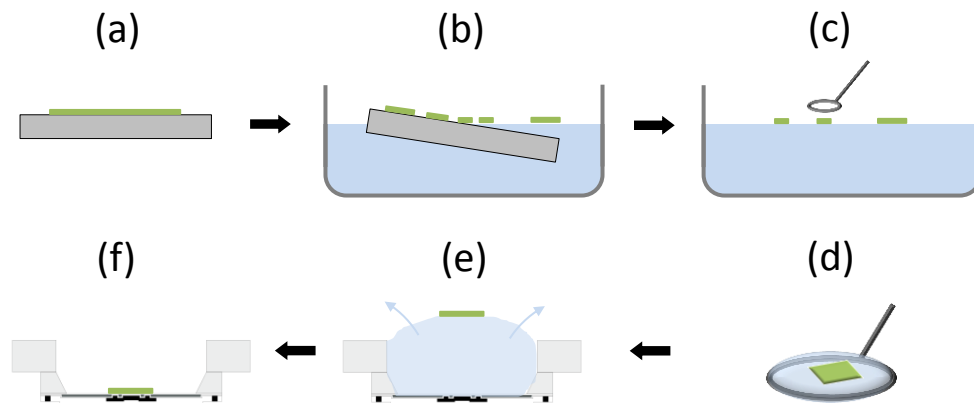


Abbildung 4.17: Herstellung dünner P3HT Filme für die Messungen mit dem Flash DSC: Spincoating auf Mica, Floating und Transfer auf die Sensormembran.

Kapitel 5

Kristallinität im Volumen

5.1 Einleitung

Die Kristallinität von P3HT ist einer der Parameter, der die Lochmobilität beim Ladungstransport parallel zum Substrat in organischen Feldeffekttransistoren bestimmt [138, 139]. Dieser Zusammenhang wurde ebenso für den Ladungstransport senkrecht zum Substrat in volumenartigen Proben gefunden [25]. In den eben genannten Arbeiten wurde jedoch die Kristallinität nur auf einer relativen Skala bestimmt.

Die beeinflussenden Parameter auf relative Änderungen in der Kristallinität sind für P3HT Proben ausgiebig untersucht worden. Snyder et al. zeigten mit DSC-Messungen, wie die Regioregularität die Kristallinität beeinflusst. *Head-to-Head* Regiodefekte wirken in dieser Hinsicht als Comonomere und werden nicht in den Kristall eingebaut. Erhöht sich die Anzahl der Regiodefekte, verringern sich die Kristallinität und die Schmelztemperatur [45]. Kohn et al. verwendeten regiodefektfreie P3HT Proben, die nur einen *Tail-to-Tail* Defekt (TT) besitzen, um die resultierende Kristallinität in Relation zur Polydispersität der Proben und einsetzender Kettenfaltung zu setzen [52]. Ihre Ergebnisse deuten an, dass der TT-Defekt in den Kristall eingebaut wird. Innerhalb der Grenzen ihres Modells können sie auch den Einfluss des Molekulargewichts auf die Kristallinität erklären und damit sich teilweise widersprechende Ergebnisse anderer Autoren verständlich machen. In einigen Arbeiten mit kalorimetrischen Methoden ist das Resultat, dass die Kristallinität mit dem Molekulargewicht ansteigt [21, 47]. Aus den Aufnahmen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) schlussfolgerten andererseits Rannou und Brinkmann, dass für höhere Molekulargewichte die Kristallinität abnimmt [48] und die Unordnung in den kristallinen Bereichen [23] zunimmt.

Es scheint bisher keine standardisierte Methode für die Bestimmung der Kristallinität von P3HT auf einer absoluten Skala zu geben. Die Leistungsdifferenzkalorimetrie (DSC) ist eine häufig verwendete, einfache, aber keine absolute Methode. Nach Gl. 4.7 bestimmt sich die Kristallinität aus dem Verhältnis der gemessenen spezifischen Schmelzwärme ΔH_m zur Schmelzwärme ΔH_m^∞ einer zu 100% kristallinen Probe. Bei der Anwendung von Gl. 4.7 werden die endliche Kristallitdicke und Defekte innerhalb des Kristalls vernachlässigt, was in einer unterschätzten DSC-Kristallinität resultiert [31, 140]. Der Referenzwert ΔH_m^∞ kann entweder durch Extrapolationsme-

thoden [31] oder unabhängig von der DSC mit Hilfe einer Absolutmethode bestimmt werden, da polymere Proben nie vollständig kristallin sind. Häufig verwendete Absolutmethoden sind zum Beispiel Röntgenstreuung oder Kernmagnetische Resonanzmessungen (NMR). Für P3HT finden sich zum Teil uneindeutige Ergebnisse. Malik und Nandi bestimmten mittels Schmelzpunkterniedrigung für in Lösung kristallisierte Proben einen Wert $\Delta H_m^\infty = 99 \text{ J/g}$. Dieser Wert wurde in der Literatur bisher häufig verwendet. Die resultierenden Kristallinitäten liegen im Bereich von 10-20%, teilweise bis zu 30% [21, 141]. Zweifel an der Richtigkeit dieses Wertes wurden laut, da aus der qualitativen Analyse von Röntgenweitwinkelmessungen Kristallinitäten von über 50% zu erwarten waren [47]. Pascui et al. verwendeten die niedermolekulare Probe P3HT3 (vgl. Tab. 4.1) mit enger Molekulargewichtsverteilung um mittels ^{13}C Festkörper NMR quantitativ die Kristallinität zu bestimmen. Innerhalb ihres Experiments separierten sie das NMR-Signal des Konformationszustandes der Seitenketten in Anteile aufgrund geordneter bzw. ungeordneter Ketten. Durch den Vergleich mit der aus der DSC-Messung erhaltenen Schmelzenthalpie bestimmten sie ΔH_m^∞ zu 37 J/g . Die Analyse beruht auf der Annahme, dass geordnete Seitenketten mit geordneten Hauptketten einhergehen. Sich dieser Annahme bewusst, erklären die Autoren diesen NMR-Kristallinitätswert als untere Abschätzung. Darüber hinaus zeigt die verwendete Probe die Besonderheit eines sehr breiten Schmelzbereiches, der die verlässliche Integration des Signals erschwert. Andererseits konnte ihr Wert für ΔH_m^∞ von Kohn et al. mit konsistenten Ergebnissen verwendet werden [52]. Erst vor kurzem synthetisierten Koch et al. $(3\text{HT})_n$ -Oligomere mit $3 \leq n \leq 36$ [54]. Die DSC-Schmelzenthalpie für das Oligomer mit $n = 36$ bestimmten sie zu $\Delta H_m = 39 \text{ J/g}$ und gaben diesen Wert als Abschätzung für ΔH_m^∞ an. In den Arbeiten von Remy et al. und Snyder et al. wurde ΔH_m^∞ für einen unendlich dicken Kristall extrapoliert, indem ΔH_m gegenüber der inversen Kristallitdicke aufgetragen wurde. Die Werte für ΔH_m^∞ betragen 42 J/g [30] und 49 J/g [31]. Auf die Ergebnisse von Koch, Remy und Snyder wird weiter unten in der Diskussion eingegangen werden.

In diesem Kapitel wird im Abschn. 5.2 eine auf temperaturabhängigen Röntgenweitwinkelmessungen beruhende Methode vorgestellt, mit der ein Wert für die absolute Kristallinität von P3HT Volumenproben mit enger Molekulargewichtsverteilung bestimmt werden kann. Insbesondere ist die Methode dafür geeignet die Kristallinität in seitenkettensubstituierten Polymeren zu bestimmen, wobei P3HT ein Modellsystem für diese Materialklasse darstellt. Die Röntgenweitwinkelmessungen wurden an dem Synchrotron ESRF durchgeführt. In Abschn. 5.3 wird in Kombination mit DSC Experimenten ein extrapoliertes Wert für die spezifische Schmelzenthalpie einer 100% kristallinen Probe, $\Delta H_m^\infty = 33 \pm 3 \text{ J/g}$, bestimmt. Anschließend wird in Abschn. 5.4 gezeigt, wie das Molekulargewicht und die Temperatur die Kristallinität beeinflussen. Insbesondere wird eine Abnahme der Kristallinität bei dem Molekulargewicht beobachtet, ab dem in die Kristallite rückgefaltete Ketten eingebaut werden. Mit dem in Abschn. 5.5 vorgestellten, auf der Ruland-Methode basierenden Ansatz, wird die Unordnung in den kristallinen Bereichen abgeschätzt. In Abschn. 5.6 wird gezeigt, dass die Methode zur Bestimmung der Kristallinität auch an einem Laborgerät angewendet werden kann. Anhand der Ausführungen in Abschn. 5.7 werden die Ergebnisse im

Lichte neuerer Arbeiten diskutiert und in Abschn. 5.8 zusammengefasst.

5.2 Die Bestimmung der Kristallinität nach Goppel

In Abb. 5.1 sind die Röntgenkleinwinkel- (SAXS) zusammen mit den Röntgenweitwinkelmessungen (WAXS) der Proben P3HT3 bis P3HT24, sowie der kommerziellen Probe RI95, im semikristallinen Zustand bei $T = 40^\circ\text{C}$ und im vollständig geschmolzenen Zustand gezeigt. Diese Messungen wurden an der Synchrotron-Beamline ID02 am ESRF an Volumenproben in Transmissionsgeometrie durchgeführt (für den experimentellen Aufbau und die Probenpräparation s. Abschn. 4.1.3 und 4.5.2). Der Unterschied des Intensitätsverlaufs zwischen dem semikristallinen und dem geschmolzenen Zustand im Bereich kleiner Streuvektoren s lässt auf relativ hohe Kristallinitäten schließen. Bei großen s sind jedoch keine Bragg-Reflexe mehr zu beobachten, was ein Anzeichen für den hohen Grad an Unordnung in den Kristallen ist. Während in allen Proben höhere Ordnungen des (100) Reflexes ($s_{100} = 0,06 \text{ \AA}^{-1}$) zu beobachten sind, ist die bei ca. $0,52 \text{ \AA}^{-1}$ erwartete höhere Ordnung des (020/002) Reflexes kaum erkennbar. Für $s \geq 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ sind die Intensitäten der Bragg-Reflexe stark vermindert. Wie in Kap. 3 Abschn. 3.3.2 ausgeführt, bewirkt dieser Umstand, dass eine direkte Anwendung der Methode Rulands zur Bestimmung der Kristallinität schwierig ist. Die Probe P3HT3 mit dem niedrigsten Molekulargewicht zeigt jenseits der (020/002) Position weitere Reflexe. Diese sind auf einen geordneten Zustand der Seitenketten zurückzuführen [47]. Nur diese Probe zeigte ein scharfes SAXS Signal bei $0,01 \text{ \AA}^{-1}$, das auf die hoch regelmäßige Anordnung kristalliner Lamellen und amorpher Zwischenbereiche schließen lässt. In Abschn. 5.4 wird dieser Bereich des Streusignals ausführlicher diskutiert.

Wie in Abschn. 3.3.1 ausgeführt, soll nun der Streubeitrag der amorphen Bereiche unter Anwendung von Gl. 3.34 genutzt werden um die Kristallinität zu bestimmen. Das amorphe Signal weist ein breites Maximum im Bereich der Position des (100) Reflexes bei $s_{100} = 0,06 \text{ \AA}^{-1}$ auf. Diese Position im reziproken Raum entspricht dem mittleren Abstand der Thiophenhauptketten, die durch die Alkylseitenketten voneinander getrennt sind. Die Intensität dieses Signals ist im semikristallinen Zustand vermindert. Stattdessen bildet sich auf dem amorphen Signal der (100)-Bragg-Reflex aus. Durch die Auswertung der Intensität an einer geeigneten Stelle s_0 (strichpunktiert in Abb. 5.1) zwischen den Bragg-Reflexen kann die Kristallinität bestimmt werden. Das Verhältnis der Intensitäten bei s_0 im semikristallinen und im amorphen Zustand ergibt den amorphen Anteil in der Probe (Gl. 3.34). Die auf diese Art bestimmten Kristallinitäten der Proben P3HT3-24 sind in Abb. 5.2 als Funktion des Molekulargewichts dargestellt. Die kommerzielle Probe RI95 wird weiter unten diskutiert.

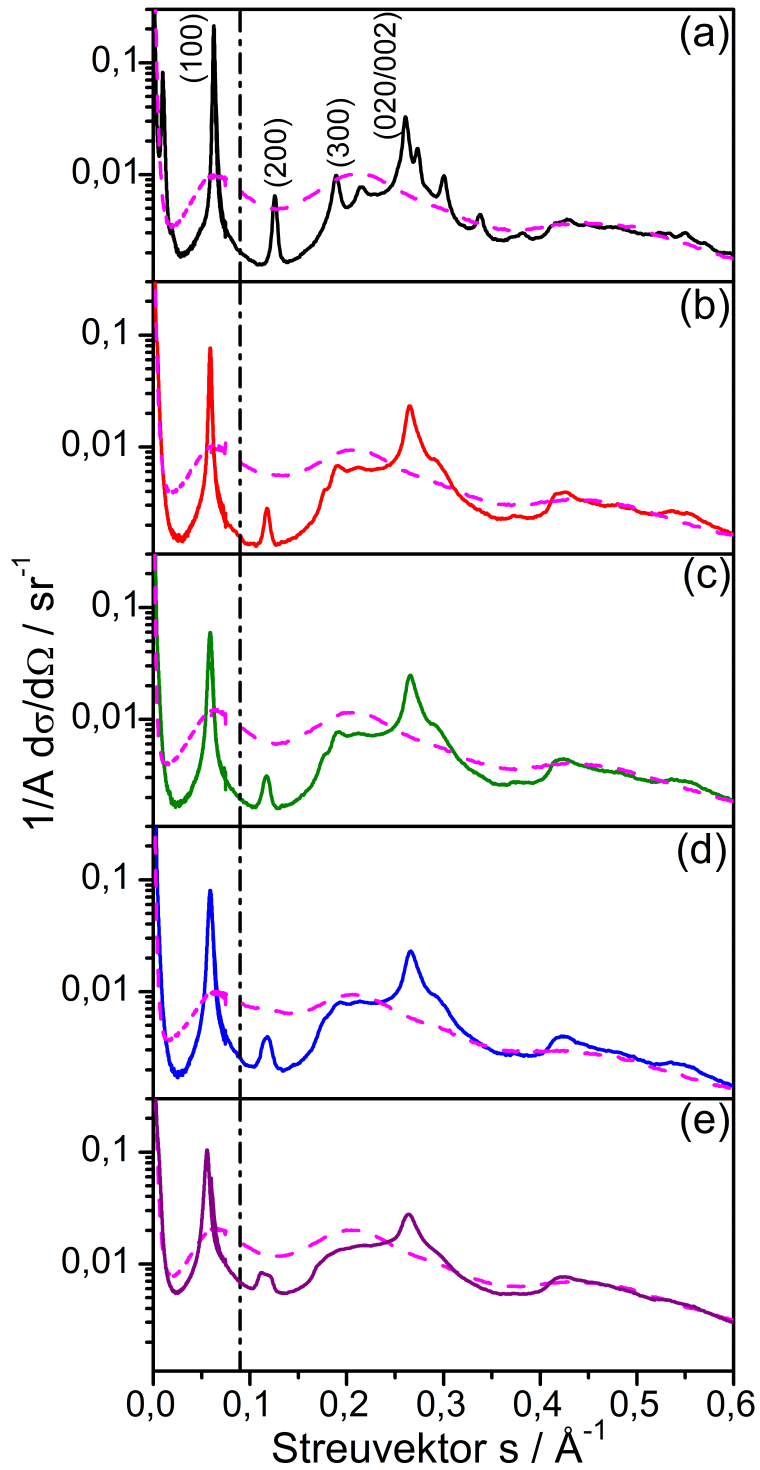


Abbildung 5.1: SAXS/WAXS Streusignale der Volumenproben (a) P3HT3, (b) P3HT12, (c) P3HT18, (d) P3HT24 und (e) RI95 im semikristallinen Zustand bei $T = 40^\circ\text{C}$ (durchgezogene Linien) und in der Schmelze (pink gestrichelt). Alle Intensitäten sind bzgl. des Untergrundes korrigiert. Die Intensität des SAXS Signals wurde vertikal derart verschoben, dass die von den unterschiedlichen Detektoren aufgenommenen Signale im Bereich $0,06 \leq s \leq 0,08 \text{ \AA}^{-1}$ in Übereinstimmung gebracht wurden. Die Strichpunktlinie gibt die Position an, bei der Gl. 3.34 angewendet wurde.

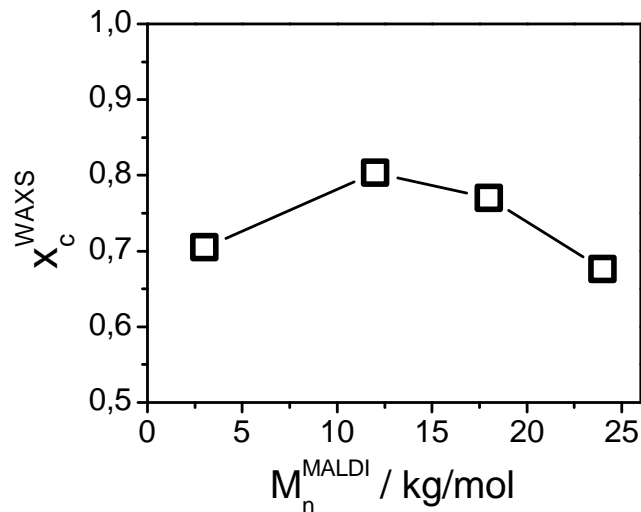


Abbildung 5.2: Die mit Gl. 3.34 bestimmte Kristallinität der synthetisierten Proben mit geringer Polydispersität bei $T = 40^\circ\text{C}$ als Funktion des Molekulargewichts, nach langsamen Abkühlen aus dem geschmolzenen Zustand (Kühlrate $\beta_K \leq 3 \text{ K/min}$).

Für den hier vorgestellten Ansatz wurden die inkohärente Streuung, der Streubeitrag aufgrund von Dichtefluktuationen und die diffuse Streuung vernachlässigt. Weiterhin wurde jegliche Änderung in Form und Position des amorphen Streusignals unberücksichtigt gelassen, die sich aufgrund der sich ändernden Packung in den amorphen Bereichen im Vergleich zum vollständig geschmolzenen Zustand zwangsläufig ergeben. Die vollständige Analyse dieser Veränderungen würde es erneut nötig machen den kristallinen vom amorphen Streubeitrag zu separieren. Der qualitative Verlauf der Streusignale lässt jedoch die getroffene Annahme gerechtfertigt erscheinen. Die stärkste Näherung ist die Vernachlässigung der diffusen Streuung. Der zugehörige Fehler kann abgeschätzt werden, wenn der Unordnungsparameter k bekannt ist. In Abschn. 5.5 wird für P3HT3 $k \approx 8 \text{ \AA}^2$ bestimmt werden. Wird die kristalline Unordnung nicht berücksichtigt, entspricht das einer Unterschätzung der Bragg-Reflexintensität, im Falle des (100) Reflexes um einen Faktor $\exp(-ks_{100}^2) \approx 0,97$. Unter Annahme des Grenzfalles, dass die amorphe Intensität bei s_0 um den entsprechenden Faktor $1/0,97$ überschätzt ist, sind die in Abb. 5.2 gezeigten Kristallinitäten um den relativen Fehler von 3% unterschätzt. Für die Proben P3HT3-24 kann der wirkliche Fehler als sicher kleiner angenommen werden. Für die kommerzielle Probe wird weiter unten gezeigt, dass der gewählte Ansatz nicht zu konsistenten Ergebnissen führt, da die Unordnung in den kristallinen Bereichen zu hoch ist.

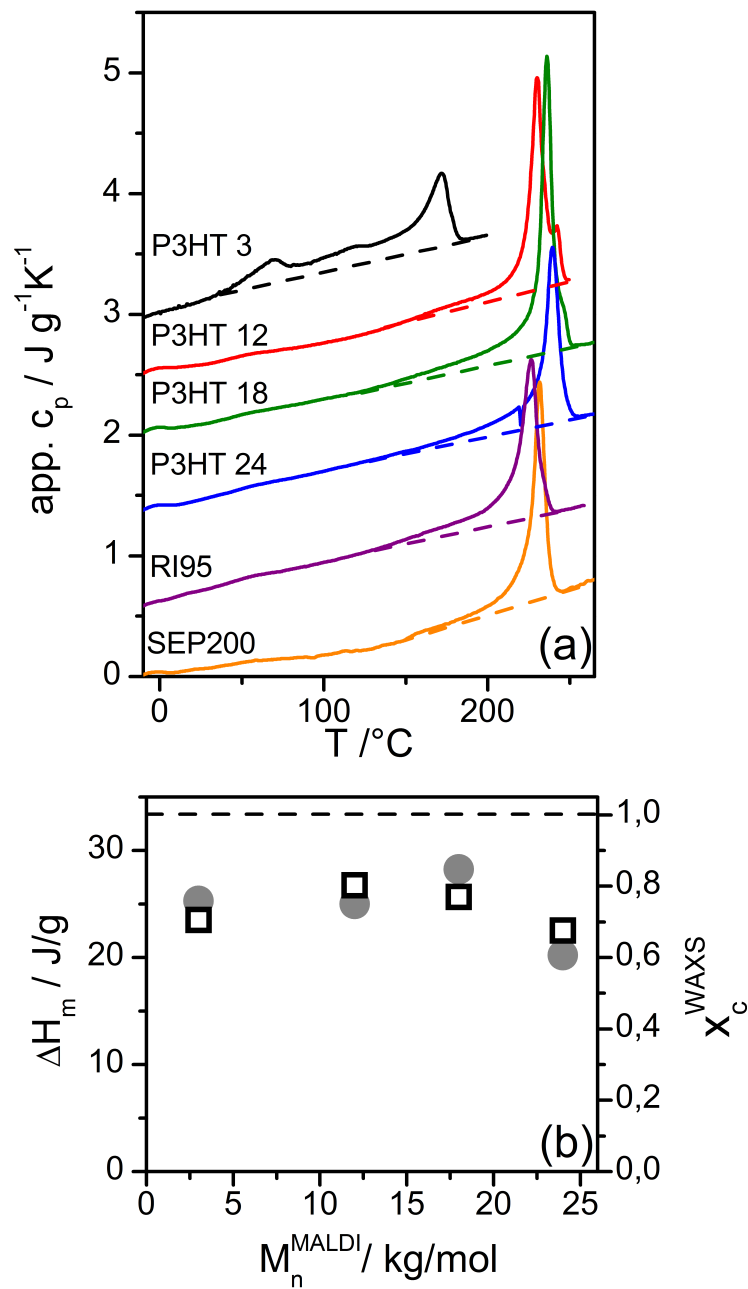


Abbildung 5.3: (a) DSC-Kurven für das 2.Heizen nach Abkühlen aus der Schmelze mit 20 K/min. Die Linien unter den Schmelzpeaks bei ca. 220°C deuten den gewählten Integrationsbereich an. (b) Aus der Integration der Schmelzpeaks erhaltene Schmelzenthalpien der wohl definierten Proben in Abhängigkeit vom Molekulargewicht zusammen mit den WAXS Kristallinitäten.

Probe	P3HT3	P3HT12	P3HT18	P3HT24	RI95	SEP200
ΔH_m in J/g	25.3	25.0	28.2	20.2	23.8	21.2
Integrationsbereich in °C	25-186	125-248	125-250	156-255	125-245	150-245
x_c^{WAXS}	0.705	0.798	0.77	0.676	0.57	-
ΔH_m^∞ in J/g	35.9	31.1	36.6	29.9	41.8	-
k in Å ²	8	9	11	7	15	-

Tabelle 5.1: Aus der Integration der DSC-Kurven bestimmte Schmelzenthalpien, die Kristallinitäten x_c^{WAXS} bei 40°C (Abb. 5.2), die berechnete Referenzschmelzenthalpie ΔH_m^∞ und der Unordnungsparameter k.

5.3 Kalorimetrische Messungen und Bestimmung der Referenzschmelzenthalpie

Die im vorherigen Abschnitt bestimmten Kristallinitäten aus den Röntgenweitwinkel-messungen können nun genutzt werden um den Wert für die Referenzschmelzenthalpie ΔH_m^∞ zu extrapolieren. In Abb. 5.3a sind DSC Messungen während des Aufheizens gezeigt. Die durch Integration des Schmelzpeaks im jeweilig angegebenden Temperaturbereich erhaltenen Schmelzenthalpien sind zusammen mit den WAXS-Kristallinitäten in Tab. 5.1 aufgelistet. Auffällig ist der besonders ausgedehnte Schmelzbereich für P3HT3. Er ist um ca. 100 K größer als für alle anderen Proben mit höherem Molekulargewicht und muss so groß gewählt werden um die korrekte Schmelzenthalpie zu erhalten. In Abschn. 5.4 wird darauf näher eingegangen werden. In Abb. 5.3b wird deutlich, dass die Schmelzenthalpie und die WAXS-Kristallinitäten eine ähnliche Molekulargewichtsabhängigkeit zeigen. Daher können die absolut bestimmten WAXS-Kristallinitäten herangezogen werden um die DSC Messung zu kalibrieren. Mit der Beziehung

$$\Delta H_m^\infty = \frac{\Delta H_m}{x_c^{WAXS}} \quad (5.1)$$

wurde ein Durchschnittswert $\Delta H_m^\infty = (33 \pm 3)$ J/g erhalten. Für die Mittelung wurde der Wert $\Delta H_m^\infty = 41,8$ J/g, der für die kommerzielle Probe RI95 bestimmt wurde, nicht berücksichtigt. In diesem Fall ist die Kristallinität x_c^{WAXS} stark unterschätzt, da der diffuse Streuanteil besonders groß und nicht mehr vernachlässigbar ist. Aus den hier gezeigten Messungen kann geschlussfolgert werden, dass der von Malik und Nandi durch Bestimmung der Schmelzpunktniedrigung in P3HT-Lösungsmittelgemischen (Acetophenon) ermittelte Wert von 99 J/g um ca. einen Faktor 3 zu groß ist [27]. Wird dieser frühere Wert für DSC Messungen benutzt, wird die Kristallinität stark unterschätzt [21, 141]. Mit dem korrigierten Wert $\Delta H_m^\infty = 33$ J/g wird für die Kristallinitäten der kommerziellen Proben 72% (RI95) bzw. 64% (SEP200) erhalten (statt 24% und 21% mit dem alten Literaturwert).

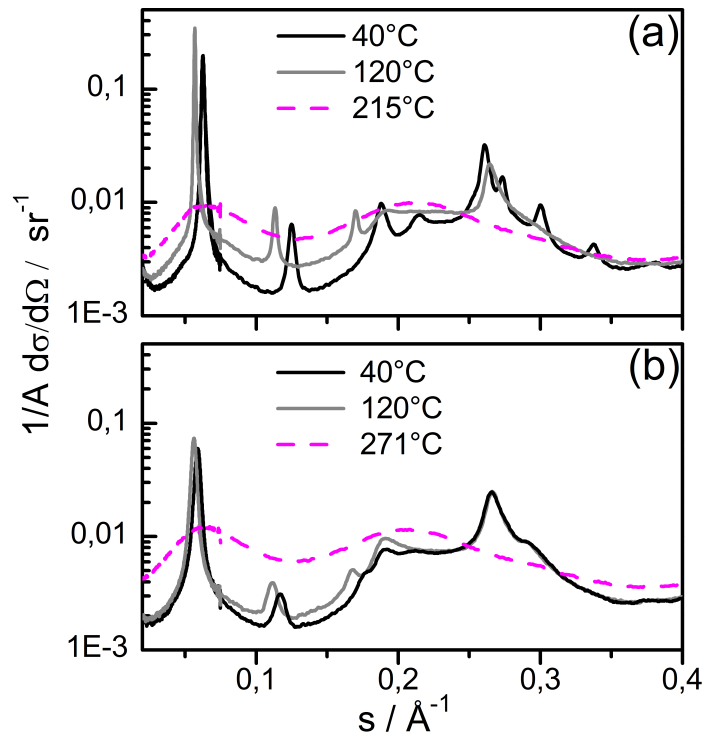


Abbildung 5.4: Temperaturabhängige WAXS-Messungen während des ersten Heizens ($\beta_H = 10 \text{ K/min}$) an den zuvor langsam aus der Schmelze abgekühlten Proben (a) P3HT3 und (b) P3HT18. Es sind exemplarisch Messungen bei 40°C (schwarz), 120°C (grau) und im geschmolzenen Zustand (pink gestrichelt) gezeigt.

5.4 Einfluss von Temperatur und Molekulargewicht

Wie im vorherigen Abschnitt schon erwähnt, sind die Änderungen der Kristallinität mit der Temperatur für niedrige und hohe Molekulargewichte sehr verschieden. In Abb. 5.4 sind temperaturabhängige Röntgenweitwinkeldiffraktogramme für die Proben P3HT3 und P3HT18 während des ersten Aufheizens nach der Präparation gezeigt. Die niedermolekulare Probe P3HT3 schmilzt über den gesamten Temperaturbereich hinweg von 40°C bis in den geschmolzenen Zustand. Während des Aufschmelzens kommt es ebenfalls zu Änderungen in der Anordnung der Ketten innerhalb der Kristallite. Die Alkylseitenketten gehen von einem bei Raumtemperatur geordneten in einen bei 120°C vollständig ungeordneten Zustand über [28, 47]. Bei 120°C ist der (020/002) Reflex schon stark reduziert, während hingegen die gestreute Intensität der amorphen Bereiche unterhalb des (100) Reflexes und bei $0,22 \text{ \AA}^{-1}$ stark zugenommen hat. Dieses Verhalten stimmt mit dem breiten Schmelzbereich der DSC Heizkurve überein (Abb. 5.3a) und legt es nahe, das DSC-Signal über den gesamten Bereich $25 \leq T \leq 186^\circ\text{C}$ zu integrieren (Tab. 5.1). Im Vergleich zu P3HT3 zeigt P3HT18 einen viel engeren Schmelzbereich. Das wird an den nahezu übereinander liegenden Streukurven bei 40°C und 120°C deutlich. Damit übereinstimmend gibt es während des Aufheizens in der

DSC-Messung nur oberhalb von 120°C ein deutlich endothermes Signal aufgrund des Schmelzens (Integrationsbereich $125 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$).

Eine direkte Schlussfolgerung dieser Ergebnisse ist, dass für die Integration des Schmelzpeaks von P3HT Proben mit niedrigem Molekulargewicht die Festlegung des Integrationsbereichs ein kritisches Unterfangen darstellt und daher mit besonderer Vorsicht geschehen sollte [53].

Die WAXS Kristallinitäten bei $T = 40^\circ\text{C}$ (Abb. 5.2) steigen mit dem Molekulargewicht zuerst auf ein Maximum für P3HT12 um die 80% an und fallen dann für höhere MW wieder ab. Um diesen Zusammenhang für P3HT3 bis P3HT24 zu verstehen wurden die mit s^2 multiplizierten Intensitäten (Lorentzkorrektur) aus dem Bereich kleiner Streuwinkel eingehender analysiert (Abb. 5.1) und in Abb. 5.5a gegen s aufgetragen. Die Proben P3HT3 bis P3HT18 weisen ein klares Intensitätsmaximum an der Stelle s_L auf, das der Langperiode d_L der teilkristallinen Morphologie entspricht. Für die Probe P3HT24 ist dieses Maximum ebenfalls vorhanden, aber kaum vom abfallenden Untergrundsignal zu unterscheiden. Um die Position des Peakmaximums zu erhalten, wurden die gemessenen Intensitäten durch eine Peakfunktion angepasst, die auf einen durch ein Potenzgesetz beschriebenen Untergrund addiert wurde. Exemplarisch ist unter Benutzung einer Gauß-Funktion die gesamte Anpassung für die Intensitäten der Probe P3HT24 in 5.5a (rot) eingezeichnet. Die so erhaltenen Langperioden $d_L = 1/s_L$ sind als Funktion des MW in Abb. 5.5b dargestellt. Die gemessenen Langperioden sind mit der Konturlänge λ (schwarze horizontale Striche, vgl. 4.1) und den abgeschätzten maximalen Kristallitdicken d_c^{max} verglichen worden um Aussagen über die Kettenkonformation innerhalb der kristallinen Bereiche treffen zu können. Nimmt man Ketten mit n scharfen Rückfaltungen zu je 7 Monomereinheiten pro Faltung an [142] an, berechnet sich eine obere Grenze der Kristallitdicke zu $d_c^{max} = (\lambda - n \times 7 \times c/2)/n + 1$ ($c \dots$ Kristallgitterparameter entlang der Hauptkette). Für das niedermolekulare P3HT3 ist die Langperiode etwas größer als die Konturlänge, was durch vollständig gestreckte Ketten innerhalb des Kristalls und nichtkristallisierbaren Endgruppen in den amorphen Bereichen zu erklären ist [47, 52]. P3HT12 zeigt ebenfalls noch völlig gestreckte Ketten und aufgrund des höheren Molekulargewichts spielt der relative Einfluss der Polydispersität eine geringere Rolle, was zu einer höheren Kristallinität als in P3HT3 führt [52]. Gleichzeitig setzt jedoch Kettenrückfaltung ab einem Molekulargewicht von $M_n \geq 12 \text{ kg/mol}$ ein, was zu einem Rückgang der Kristallinität für höhere MW führt [48]. Wie in Ref. [52] ausführlich gezeigt wird, limitiert die Polydispersität ebenfalls die Kristallinität. Möglicherweise erklärt das eine weitere Reduktion der Kristallinität für kommerzielle Proben. Allerdings kann auch deren etwas geringere Regioregularität eine Rolle spielen [45].

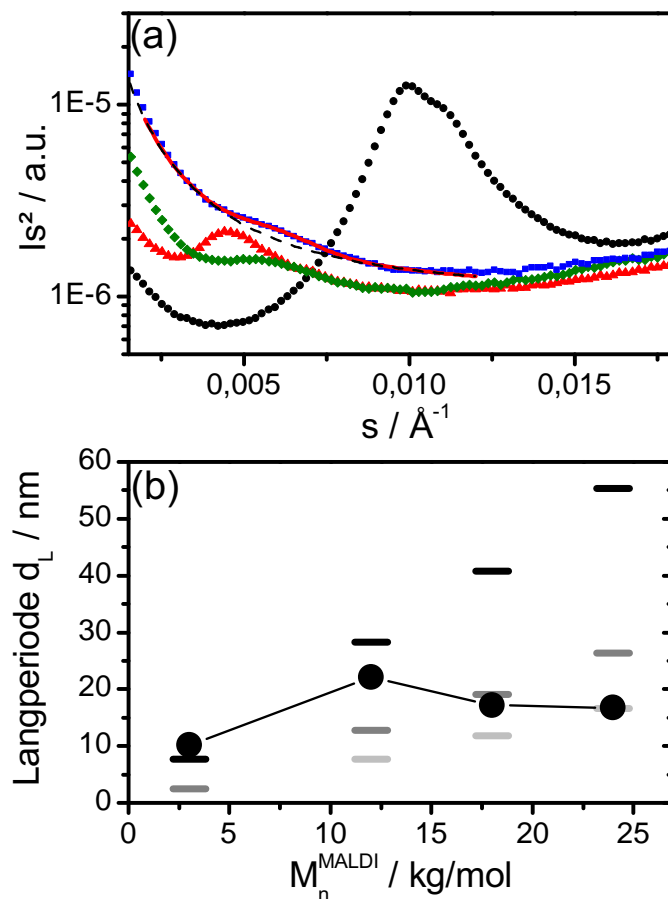


Abbildung 5.5: (a) Lorentzkorrigierte SAXS-Kurven bei $T = 40^\circ\text{C}$ für die zuvor langsam aus der Schmelze abgekühlte Proben P3HT3 (Kreise), P3HT12 (Dreiecke), P3HT18 (Raute) und P3HT24 (Quadrat). Exemplarisch ist über den Daten von P3HT24 die verwendete Fit-Funktion eingezeichnet, mit der die Langperiode bestimmt wurde (rot). Der durch ein Potenzgesetz beschriebene Untergrundsbeitrag ist ebenfalls dargestellt (schwarz gestrichelt). (b) Aus den SAXS-Messungen bestimmte Langperioden. Die schwarzen horizontalen Striche zeigen die Konturlänge λ der vollständig gestreckten Ketten. Die grauen Striche stellen die abgeschätzten Werte für die maximale Dicke der kristallinen Lamellen, d_c^{max} , die ein (dunkelgrau) oder zwei (hellgrau) direkte Rückfaltungen pro Kette aufweisen.

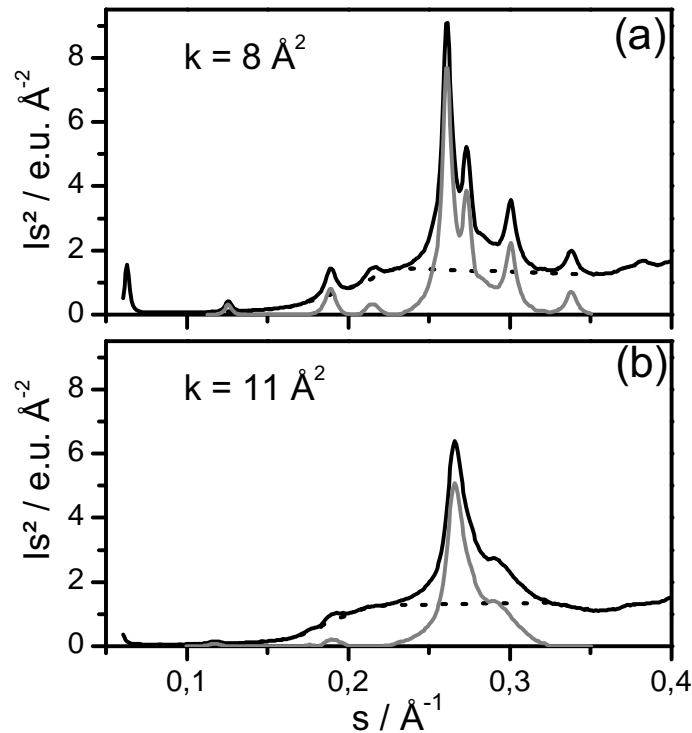


Abbildung 5.6: Kohärente Intensität $I_{coh} = I_{Bragg} + I_{diff} + I_{am}$ (schwarz) für (a) P3HT3 und (b) P3HT18 bei 40°C nach der Probenpräparation. Nach Abzug der angenommenen Untergrundintensität $I_{diff} + I_{am}$ (gestrichelt) bleibt die Intensität unter den Bragg-Reflexen I_{Bragg} (grau) übrig. Die Intensitäten sind in absoluten Einheiten dargestellt (siehe Text für Erläuterungen).

Wie schon erwähnt, sind die Intensitätsmaxima der SAXS-Kurven mit zunehmenden Molekulargewicht immer schwächer ausgeprägt und bei Raumtemperatur überhaupt nur mit Hilfe der Lorentzkorrektur sichtbar [47]. Bei Temperaturen von $T \geq 100^\circ\text{C}$ werden die Maxima jedoch deutlich stärker in der Intensität bei nahezu gleichbleibender Position. Eine mögliche Erklärung für die zwischen den verschiedenen Proben stark variierenden Intensitäten könnte das temperaturabhängige Schmelzen und Rekristallisieren sein [53]. Im Anhang C werden weiterführende Messungen unter isothermen Kristallisationsbedingungen gezeigt.

5.5 Unordnung im Kristallgitter

Wie in Abschn. 5.2 bei der Diskussion der WAXS-Streukurven angesprochen wurde, ist P3HT ein Material mit hohen Werten für die Kristallinität und Kristalliten, die durch eine hohe interne Unordnung gekennzeichnet sind. Basierend auf dem Ansatz von Ruland (Gl. 3.35 in Abschn. 3.3.2), der die Streuteile einer semikristallinen Probe erfasst, wurde ein Maß für die Unordnung bestimmt. Die Kristallinität x_c^{WAXS} wird dabei in Gl. 3.35 eingesetzt. Damit gibt Gl. 3.35 die Bedingung vor, mit der der Unord-

nungsparameter k bestimmt werden kann. In Abb. 5.6 sind die kohärenten Intensitäten $I_{coh}(s)s^2$ gezeigt. An Abschn. 3.3.2 wurde die Vorgehensweise nach Vonk dargestellt, um die gemessenen Intensitäten auf eine absolute Skala zu skalieren [74]. Danach kann die theoretisch berechnete inkohärente Compton-Streuung davon abgezogen werden. Ohne weitere Modellierung wurde die Intensität der Bragg-Reflexe $I_{Bragg}(s)$ vom Untergrund $I_{diff}(s) + I_{am}(s)$ abgetrennt, indem die Fußpunkte der Reflexe durch gerade Linien miteinander verbunden wurden. Dabei wurde angenommen, dass die Bragg-Reflexe im Bereich $0,23 \leq s \leq 0,33 \text{ \AA}^{-1}$ überlappen. Diese Annahme entspricht einer leichten Überschätzung von $I_{Bragg}(s)$. Aus Gl. 3.35 geht hervor, dass eine solche Überschätzung in unterschätzten Werten für den Unordnungsparameter k resultiert. Für die Berechnung von k wurde der Integrationsbereich $[s_1; s_p] = [0,1; 0,35] \text{ \AA}^{-1}$ gewählt. Die Analyse ergab einen Wert von k im Bereich von $7 \dots 11 \text{ \AA}^2$, was einer mittleren Verschiebung der Atome aus ihrer Ruhelage von $(\overline{\Delta u^2})^{1/2} = 0,78 \dots 0,91 \text{ \AA}$ entspricht (s. Tab. 5.1). Diese Werte machen etwa 5% des Gitterparameters a und 10% von b aus (vgl. Abb. 2.1). Der höchste Wert, $k = 15 \text{ \AA}^2$, wurde für die kommerzielle Probe RI95 bestimmt. In diesem Fall wurde $x_c^{DSC} = 0,72$ anstatt x_c^{WAXS} verwendet, da letzterer Wert die Kristallinität für diese Probe nicht richtig erfasst (vgl. Abschn. 5.3). Die großen Werte für k sind konsistent mit der Abwesenheit höherer Ordnungen des (020) Reflexes, die bei $s \approx 0,52 \text{ \AA}^{-1}$ zu erwarten sind (s. Abb. 5.1). Für die Probe P3HT3 würde der Wert $k = 8 \text{ \AA}^2$ zu einer Reduktion des (040) Reflexes um den Faktor $e^{-ks^2} = 0,12$ führen.

Solche großen Werte für k sind in polymeren Materialien ungewöhnlich. Andere bekannte synthetische Polymere weisen Werte im Bereich von 2 \AA^2 (PE) bis 5 \AA^2 (Polythiophene) [33, 64, 74, 78, 143–145] auf. Nur für Nylon 7 wurde $k = 7 \text{ \AA}^2$ bestimmt [62]. Im Gegensatz zu P3HT sind daher auch für die meisten der genannten Beispiele deutliche Beugungsreflexe für Streuvektoren jenseits von $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ zu beobachten. Vor Kurzem wurde anhand eines anderen halbleitenden, seitenkettensubstituierten Polymers im Rahmen des parakristallinen Modells der Grad der Unordnung in Richtung der π - π -Wechselwirkung untersucht [146]. Für die Analyse ist jedoch eine ausreichende Anzahl von höheren Ordnungen des entsprechenden Bragg-Reflexes benötigt. Im Prinzip wäre das für P3HT nur für die (h00) Reflexe möglich, was aber im Rahmen dieser Arbeit nicht versucht wurde.

5.6 Bestimmung der Kristallinität mit dem Laborgerät

Die in Abschn. 5.2 gezeigten und nach Goppels Methode analysierten Messungen wurden an einer Synchrotronquelle durchgeführt. Der auf der Gl. 3.34 beruhende Ansatz sollte aber von der verwendeten Strahlungsquelle unabhängig sein. Daher wurde im Rahmen eines Forschungspraktikums die Anwendbarkeit der Methode zur quantitativen Kristallinitätsbestimmung in Systemen mit seitenkettensubstituierten Polymeren an der Drehanode, einem Laborgerät, überprüft [147].

Der experimentelle Aufbau der Drehanode wurde in Abschn. 4.1.2 beschrieben.

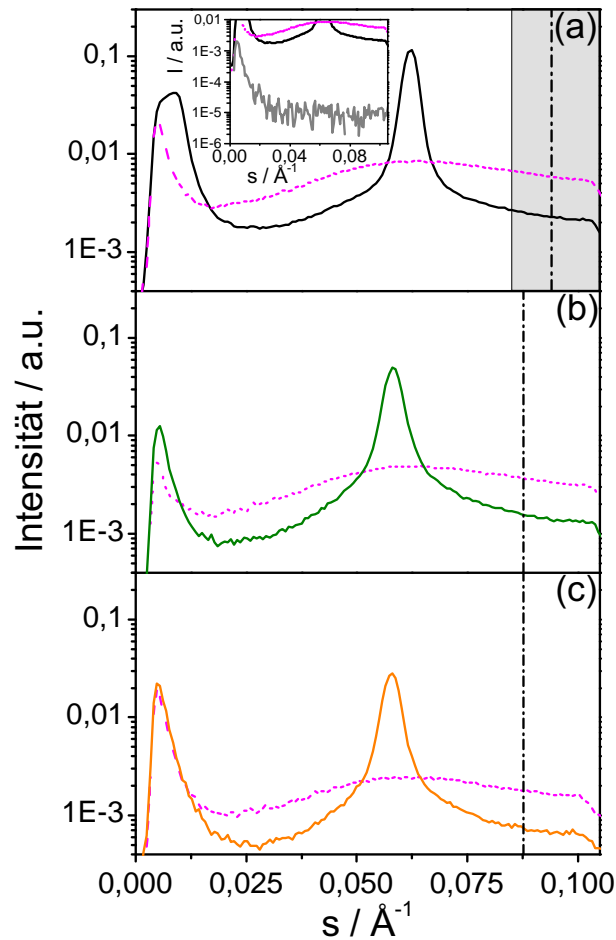


Abbildung 5.7: Temperaturabhängige Streudiagramme der Proben (a) P3HT3, (b) P3HT18 und (c) SEP200 bei $T = 40^\circ\text{C}$ (durchgezogene Linien) und im geschmolzenen Zustand (pink). In Abb. (a) ist im Einschub ergänzend eine Untergrundmessung mit leerem Probenhalter gezeigt (grau). Bei s_0 (Strichpunktlinie) wurden die Intensitäten im semikristallinen und geschmolzenen Zustand miteinander verglichen um die Kristallinität zu bestimmen. Die Kristallinität ist im grau unterlegten Bereich nahezu unabhängig von der Wahl von s_0 .

Exemplarisch wurden an den Proben P3HT3, P3HT18 und SEP200 (Tab. 4.1) temperaturabhängige Streumessungen im Vakuum durchgeführt. In Abb. 5.7a-c sind die aufgenommenen Streukurven bei $T = 40^\circ\text{C}$ und im geschmolzenen Zustand dargestellt. Da die Intensität der Untergrundmessung für einen leeren Probenhalter um mehr als zwei Größenordnungen geringer als die Intensität der Probe ist, war ein Untergrundabzug für diesen Messaufbau nicht nötig (Einschub in 5.7a). Qualitativ stimmen die temperaturabhängigen Änderungen der gestreuten Intensität mit den Ergebnissen aus Abschn. 5.2 (s. Abb. 5.1) überein. Im semikristallinen Zustand bei $T = 40^\circ\text{C}$ ist im an dieser Probenposition zugänglichen Streuvektorbereich der (100) Braggreflex bei $s_{100} = 0,06 \text{ \AA}^{-1}$ auf einem breiten amorphen Untergrund $I_{am}(s)$ zu sehen. Selbst die Intensität des amorphen Anteils ist um mehr als Größenordnungen größer als die Untergrundintensität.

	P3HT3	P3HT18	SEP200
$x_{c,roh}$	0,62	0,57	0,57
Tr_{scr}	0,21	0,16	0,09
Tr_m	0,17	0,11	0,08
$x_{c,korr}$	0,69	0,71	0,62
$x_{c,ESRF}$	0,71	0,77	-

Tabelle 5.2: Die mit dem Laborgerät bestimmte Kristallinitäten $x_{c,roh}$, die direkt aus den in Abb. 5.7 gezeigten temperaturabhängigen Streukurven bestimmt wurden, sowie die mit dem Faktor Tr im semikristallinen (scr) bei $T = 40^\circ\text{C}$ bzw. in der Schmelze (m) korrigierte Kristallinitäten: $x_{c,korr}$. Zum Vergleich sind die Kristallinitäten, $x_{c,ESRF}$, wie sie aus den Messungen am Synchrotron bestimmt wurden, aufgeführt (s. Tab. 5.1). Die Probe SEP200 wurde am Synchrotron nicht untersucht.

Nun wurde wieder, wie in Abschn. 5.2 beschrieben, die Kristallinität unter Benutzung von Gl. 3.34 bestimmt. Es wurde hier berücksichtigt, dass sich die Transmission der Proben temperaturabhängig ändert. Über

$$\frac{I_{scr}(s_0)}{I_m(s_0)} \frac{Tr_m}{Tr_{scr}} \approx x_{am,roh} \frac{Tr_m}{Tr_{scr}} \quad (5.2)$$

$$= x_{am,korr} \quad (5.3)$$

$$= 1 - x_{c,korr} \quad (5.4)$$

kann die bezüglich der Transmission Tr korrigierte Kristallinität $x_{c,korr}$ berechnet werden. Die Transmissionskorrektur wurde in Abschn. 4.1.2 erklärt. Es wurden in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen vom Synchrotron (s. Tab. 5.1), für P3HT3 und P3HT18 die Kristallinitäten bestimmt (Tab. 5.2). Die Probe SEP200 wurde am Synchrotron nicht gemessen. Der Vergleich von $x_{c,korr}^{WAXS} = 0,62$ mit dem DSC-Wert der Kristallinität $x_c^{DSC} = 21,3 \text{ J/g} / 33 \text{ J/g} = 0,64$ zeigt aber ebenfalls die Konsistenz der Methode an. Die Kristallinität ist in einem kleinen Bereich um s_0 herum (grau unterlegt in Abb. 5.7a) unabhängig von der Wahl von s_0 .

Es stellt sich die Frage, weshalb die Transmission der Probe für diesen Messaufbau eine temperaturabhängige Größe sein soll. Für die in Abschn. 5.2 gezeigten Messungen war dies nicht der Fall. Im Folgenden soll ein Erklärungsversuch gegeben werden. Wie in Abb. 4.3 angedeutet, ist der Durchmesser des Primärstrahls, $\varnothing_X = 1,7 \text{ mm}$, kleiner als der Probendurchmesser $\varnothing_S = 2 \text{ mm}$. Üblicherweise ist nicht die gesamte Öffnung des Probenhalters mit der Probe ausgefüllt. Wird die Probe nun erwärmt und vollständig aufgeschmolzen, kann es aufgrund von Kapillarkräften zu Formänderungen kommen. Die flüssige Probe entnetzt von den Innenseiten des Probenhalters, sodass sie an den Rändern dünner, in der Probenmitte jedoch dicker wird. Bei hohen Temperaturen befindet sich also mehr Probenvolumen im einfallenden Strahl. Die Transmission bei hohen Temperaturen ist folglich geringer als bei tiefen Temperaturen. Diese Dickenänderung ist mit bloßem Auge nicht wahrnehmbar. Für P3HT18 entspricht nach Gl. 3.9 die Veränderung $Tr_{scr} = 0,16$ auf $Tr_{melt} = 0,11$ einer Dickenänderung von $\Delta l = 150 \mu\text{m}$. Irreversible Formänderungen konnten hingegen ausgeschlossen werden.

5.7 Diskussion der kalorimetrischen Messungen

Der in Abschn. 5.3 bestimmte Wert für $\Delta H_m^\infty = 33 \text{ J/g}$ ist um den Faktor 3 kleiner als der in der Literatur bisher häufig verwendete Wert 99 J/g von Malik und Nandi [27]. Eine Reihe weiterer, erst kürzlich erschienener Arbeiten schlägt leicht höhere Werte für ΔH_m^∞ vor [30,31,54]. Diese sollen an dieser Stelle diskutiert werden.

Röntgenstreuuntersuchungen wiesen darauf hin, dass P3HT Kristalle niedermolekularer Proben in zwei Modifikationen auftreten können (Polymorphie) [21,55]. Die Form I enthält Kristalle mit dem charakteristischen Abstand $d_{100} = 16 \text{ \AA}$. Für die seltenere Form II wurde $d_{100} = 12 \text{ \AA}$ bestimmt. Koch et al. untersuchten anhand einer Serie von $(3\text{HT})_n$ -Oligomeren mit $3 \leq n \leq 36$ die Bedingungen, unter denen Form I oder Form II auftreten [54]. Der Übergang von Form II in die kinetisch bevorzugte Form I verläuft für Proben mit den Kettenlängen $10 \leq n \leq 18$ kontinuierlich und ist abhängig von der Kristallisationsbedingung. Ab einer Länge von $n \geq 21$ und für polymere Proben wurde ausschließlich die Form I erhalten, unabhängig von der Kristallisationsbedingung. Die Autoren extrapolierten anhand der DSC-Schmelztemperaturen, T_m , und der Broadhurst-Gleichung [148]

$$T_m = T_m^\infty \frac{n + a}{n + b} \quad (5.5)$$

die Gleichgewichtsschmelztemperatur, T_m^∞ , für die jeweilige Modifikationen, wobei a und b Parameter sind: $T_{m,I}^\infty = 298^\circ\text{C}$, $T_{m,II}^\infty = 116^\circ\text{C}$. Für die Referenzwerte der zu 100% kristallinen Proben erhielten sie $\Delta H_{m,I}^\infty = 39 \text{ J/g}$ und $\Delta H_{m,II}^\infty \approx 70 \text{ J/g}$.

Anhand einer DSC-Messung allein (Bestimmung von T_m) kann jedoch für ein Oligomer mit $n \leq 21$ nicht entschieden werden, in welcher Modifikation es vorliegt und welches ΔH_m^∞ genommen werden muss. Wie in Abschn. 5.4 gezeigt, beginnt die Probe P3HT3 schon leicht oberhalb der Raumtemperatur zu schmelzen. Sie liegt aber nicht in Form II vor, wie aus den Reflexpositionen geschlossen werden kann (vgl. Abb. 5.1a und Ref. [47]). Im Folgenden geht es nur um Proben, die in Form I vorliegen.

Koch et al. [54] bestimmten $\Delta H_m = 39 \text{ J/g}$ für das Oligomer $(3\text{HT})_{36}$ und nehmen an, dass dieser Wert auch ΔH_m^∞ entspricht. An ihren Proben bestimmten sie die Kristallinität mit keiner anderen Methode. Andererseits zeigen die Streukurven der Pulverproben schon für $(3\text{HT})_{21}$ qualitativ, dass die Kristallinität $x_c < 1$ ist. Daher muss 39 J/g eine untere Grenze für ΔH_m^∞ sein.

Die von Remy et al. und Snyder et al. verwendeten Extrapolationsmethoden [30,31] gehen auf eine Überlegung von Mandelkern zurück [140]. Demnach ist die in der DSC bestimmte Schmelzenthalpie einer polymeren Probe durch Beiträge der Lamellenoberfläche und von Kristalldefekten reduziert. Die Schmelzenthalpie ist durch

$$\Delta H_m = x_c \left(\Delta H_m^\infty + \frac{\Delta H_e}{\zeta} + \alpha \Delta H_d \right) \quad (5.6)$$

gegeben. Hierbei ist ΔH_m die gemessene Schmelzenthalpie pro Wiederholeinheit der Polymerkette, ΔH_e der enthalpische Beitrag zur freien Energie der Kristalloberflächen,

ζ die Anzahl der im Kristallit enthaltenen Monomere entlang einer Kette und ΔH_d der enthalpische Beitrag aufgrund von Defekten im Kristallgitter. Der Anteil der Monomere, die sich als Kristalldefekte innerhalb der kristallinen Sequenz befinden, wird mit α bezeichnet. Da jeweils $\Delta H_e < 0$ und $\Delta H_d = H_c - H_d < 0$ gilt ($H_c \dots$ Enthalpie eines Monomers im Kristall), wird eine im Vergleich zum unendlich dicken Kristalliten reduzierte Schmelzenthalpie gemessen. Das Argument ist ähnlich wie für die Schmelzpunktniedrigung für das Schmelzen endlich dicker Kristallite. Wird angenommen, dass der Einfluss der Kristalldefekte vernachlässigbar ist, erhält man den Zusammenhang

$$\frac{\Delta H_m}{x_c} \simeq \Delta H_m^\infty + \frac{\Delta H_e}{\zeta}, \quad (5.7)$$

der eine Extrapolation von ΔH_m^∞ für $\zeta^{-1} \rightarrow 0$ erlaubt. Snyder et al. [31] verwenden Gl. 5.7 und die Oligomer-Daten von Koch et al. [54] mit der groben Näherung, dass $\zeta \approx n$ gilt. Für $n \geq 40$ wurde von ihnen ζ aus der Broadhurst-Gleichung 5.5 bestimmt. Beide Näherungen überschätzen ζ stark. Beispielsweise erhalten die Autoren für die 15,9 kg/mol Probe ein $\zeta = 85$, was einer Kristalldicke $d_c = \zeta \times c/2 = \zeta \times 0,385 \text{ nm} = 32,7 \text{ nm}$ entsprechen würde. Da jedoch die Langperioden, d_L , aus unseren SAXS-Messungen stets kleiner als 25 nm sind (vgl. Abb. 5.5b und Ref. [47]), ist der Wert für $\zeta = 85$ deutlich zu groß. Eine weitere Näherung von Snyder et al. ist, dass für die Oligomer-Daten eine Kristallinität von 100% angenommen wird, was jedoch anhand der Röntgenmessungen von Koch et al. nicht der Fall sein kann [54]. Zusammenfassend kann man sagen, dass der Ansatz von Gl. 5.7 physikalisch gerechtfertigt ist, jedoch die Extrapolation in der Praxis ein schwieriges Unterfangen bleibt, da ζ (insbesondere kurz vor der Schmelztemperatur) nur schwer zu bestimmen ist. Ob die Kristallitdicke wiederum über die Schmelztemperatur (Broadhurst-Gleichung) abzuschätzen ist, bleibt, zumindest aus unserer Sicht, fraglich.

Ein weiterer von Snyder et al. verwendeter Korrekturterm berücksichtigt ebenfalls die zur Schmelzpunktniedrigung führende endliche Kristallitdicke [31]. Nach der Gleichung von Crist errechnet sich die Kristallinität über [149]

$$x_c \simeq \frac{\Delta H_m T_m^\infty}{\Delta H_m^\infty T_m}, \quad (5.8)$$

wenn Reorganisationsprozesse nicht berücksichtigt werden. Für P3HT Proben ist die Korrektur durch den Term T_m^∞/T_m in der Größenordnung von 8...13% ($T_m \approx 500 \text{ K}$). Angesichts der weiter bestehenden Unsicherheiten für den ersten Term in Gl. 5.8, verbessert die Korrektur durch Crist nicht zwangsläufig die Genauigkeit und wird daher für die praktische Anwendung nicht unbedingt benötigt. Darüberhinaus deutet sich aus ultraschnellen DSC-Messungen an P3HT Proben an (hier nicht gezeigt), dass gerade während des Aufheizens mannigfaltige Reorganisationsprozesse stattfinden. Das stellt die Zulässigkeit der Anwendung von Gl. 5.8 für P3HT Proben in Frage.

Es bleiben offene Punkte für die kalorimetrische Analyse von P3HT, die auch Bedeutung für die Bestimmung von ΔH_m^∞ haben. Zum einen wurden schon die Schmelz-Rekristallisationsprozesse genannt. Welche Heizraten muss man verwenden, dass diese

Reorganisationsprozesse nicht stattfinden? Darüber hinaus hängt ΔH_m^∞ von der eigentlichen Schmelztemperatur ab [42]. Eine interessante und bisher offene Frage ist, ob das semikristalline P3HT als 2-Phasen System (kristallin, mobil amorph) oder als 3-Phasensystem mit einer zusätzlichen starr-amorphen Phase korrekt beschrieben wird. Denn je nach Modell wird die für die Integration des Schmelzpeaks wichtige, aber schwer zu ermittelnde, Basislinie anders gewählt werden müssen [42]. Anhand von NMR-Messungen könnten ferner die drei Anteile analysiert und quantitativ bestimmt werden [40].

Die Bestimmung der Kristallinität von P3HT mittels DSC in der Praxis

Die Ergebnisse dieses Kapitels zusammenfassend, sollen hier für die Bestimmung der Kristallinität von P3HT einige Hinweise gegeben werden.

1. Es muss sichergestellt werden, welche Modifikation (Form I oder Form II) vorliegt, falls ein P3HT Oligomer mit $n \leq 21$ untersucht wird.
2. Für ein niedriges Molekulargewicht muss die Wahl des Integrationsbereichs beachtet werden, da fraktionierte Kristallisation stattfinden kann (s. Kap. C im Anhang und [29, 53]).
3. Weitere Korrekturen bzgl. der endlichen Kristallitdicke (Ansatz von Crist) verbessern nicht die Genauigkeit von x_c im Rahmen der bisher bekannten Unsicherheiten.

5.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Variante von Goppels ursprünglicher Methode für die Bestimmung der Kristallinität verschiedener P3HT Proben mittels Pulverröntgendiffraktometrie angewendet. Anhand von Rulands Beschreibung der Streuintensität semikristalliner Polymere wurde die interne Unordnung der kristallinen Bereiche von P3HT erfasst. Es wurden bei Raumtemperatur recht hohe Kristallinitäten zwischen 70-80% bestimmt, wobei die Unordnung in den Kristalliten ebenfalls ungewöhnlich groß ist. Das Resultat dieser Untersuchung ist der extrapolierte Wert für die Referenzschmelzenthalpie einer 100% kristallinen Probe, $\Delta H_m^\infty = 33 \text{ J/g}$. Dieser Wert kann benutzt werden um die Kristallinität einer gegebenen Probe mit einer DSC Messung zu bestimmen. Es wurde gezeigt, dass die Kristallinität einer Probe vom Molekulargewicht, der Polydispersität und der Temperatur abhängt.

Die Analyse der Röntgendaten am Modellsystem P3HT ist sehr einfach und insbesondere für die Anwendung an seitenkettensubstituierten Polymeren geeignet. Die grundlegende Annahme ist, dass die gestreute Intensität der amorphen Bereiche abgetrennt von der Intensität kristalliner Bereiche in a-Richtung genügt, um die Kristallinität zu bestimmen. Es ist weder nötig auf absolute Intensitäten zu kalibrieren, die inkohärente Streuintensität abzuziehen, noch die Daten bezüglich der Absorption zu korrigieren. Zum Vergleich wird eine Messung an der Probe im geschmolzenen Zustand

benötigt. Insbesondere ist die Methode für Proben mit hoher interner Unordnung in den kristallinen Bereichen geeignet, für die die Methode Rulands nicht verwendet werden kann. Andererseits ist die Methode in ihrer Anwendung eingeschränkt, wenn die Unordnung in den Kristalliten zu groß ist, wie das der Fall für eine kommerzielle Probe war. Es wurde gezeigt, dass Goppels Methode auch für Messungen an einem Laborgerät angewendet werden kann, hier mit dem Vorteil der Messung im Vakuum, die den Abzug der Untergrundintensität überflüssig macht.

Der Wert der Referenzschmelzenthalpie ist um den Faktor 3 kleiner als der bisher angegebene und häufig verwendete Literaturwert. Das Ergebnis stimmt mit einem kürzlich vorgeschlagenen Modell überein, das die Kristallinität von P3HT unter Berücksichtigung von Polydispersität und Molekulargewicht beschreibt [52]. Der Wert 33 J/g ist im Bereich eines mit NMR-Untersuchungen erhaltenen Resultats [28]. Allerdings ist diese Übereinstimmung auf zwei sich gegenseitig aufhebende Einflüsse bei der Bestimmung des NMR-Werts zurückzuführen. Die erst vor Kurzem von anderen Autoren erschienenen Untersuchungen an P3HT Pulverproben [31, 54] weisen auf die Wichtigkeit des Referenzwertes hin und bedienen sich anderer Extrapolationsmethoden, mit denen etwas höhere Werte für ΔH_m^∞ im Bereich von ca. 40 J/g erhalten werden.

Die Werte für die den Kristalliten inherente Unordnung in Form des Unordnungsparameters sind größer als die typischen Werte für andere synthetische Polymere. Möglicherweise ist die Seitenkettenarchitektur von P3HT ein Grund dafür. Es ist bekannt, dass die Seitenketten hochmolekularer P3HTs bei Raumtemperatur für gewöhnlich ungeordnet sind, und sogar in den kristallinen Bereichen eine hohe Mobilität besitzen [28, 47]. Molekulardynamik-Simulation zeigten den Zusammenhang von Unordnung in den kristallinen Bereichen mit dem intermolekularen Ladungstransport in Richtung des π - π -Systems [150].

Die quantitative Auswertung von UV-VIS Absorptionsspektren dünner P3HT Filme ergab etwas geringere Kristallinitäten als die in dieser Arbeit gefundenen Werte [38]. Andererseits ist bekannt, dass in dünnen Polymerfilmen die Kristallinität verringert sein kann, so dass in dieser Hinsicht ein Vergleich zwischen Messungen an dünnen Filmen und den hier gezeigten Messungen an Volumenproben nicht ohne Weiteres zielführend ist [151]. Die erhaltenen Ergebnisse stellen aber einen Startpunkt dar um systematisch die Kristallinität in dünnen Filmen zu untersuchen. Anhand von kalorimetrischen Messungen wird dieser Fragestellung in Kap. 7 nachgegangen.

Kapitel 6

Oberflächeninduzierte Orientierung und Struktur dünner schmelzkristallisierter P3HT Filme auf amorphen Substraten

6.1 Einleitung und Fragestellung

Polymerkristallisation aus der Schmelze in einer makroskopischen Probe beginnt für gewöhnlich mit der heterogenen Keimbildung und resultiert in einer gestapelten Schichtstruktur von sich abwechselnden kristallinen Lamellen mit amorphen Zwischenbereichen auf einer Längenskala von einigen zehn Nanometern. Auf der Mikrometerskala sind diese Lamellenstapel in einer Überstruktur, den Sphäroliten, eingeordnet (s. Kap. 2) [1]. Die Kristallisation in einem dünnen Film der Dicke D - typischerweise im Bereich von wenigen Nanometern bis zu einem Mikrometer - findet hingegen unter völlig anderen Bedingungen statt. Die Geometrie ist nun in einer Dimension, der senkrecht zur Filmfläche, eingeschränkt (*1D confinement*). Ein hoher Volumenanteil des kristallisierenden Materials ist in Kontakt zu einer der zwei Grenzflächen, die zusammen mit der geometrischen Einschränkung das Kristallisationsverhalten hinsichtlich der Keimbildung, Kristallisationskinetik sowie der resultierenden Morphologie beeinflussen können [14, 152].

Eine der beiden Grenzflächen ist häufig die feste, anorganische und kristalline Substratoberfläche. An der Grenzfläche zwischen Polymerschmelze und dem Substrat kann die Kristallisation durch heterogene Keimbildung oder durch Benetzung mit einer kristallinen Schicht (*prefreezing*) initialisiert werden. Während ersteres Szenario häufig angenommen wird [153], ist kürzlich gezeigt worden, dass an der kristallinen Grenzfläche oberhalb der Schmelztemperatur im Volumen, T_m , eine kristalline Benetzungsschicht entsteht, die beim Abkühlen unter T_m als Ausgangspunkt für das weitere Kristallitwachstum und die Ausbildung einer hochgeordneten semikristallinen Morphologie dient [154]. Auf anorganischen Substraten mit amorpher Struktur kann die Situation völlig anders aussehen. Zum einen beobachtet man hier sphärolitisches Wachs-

tum [154]. Zum anderen kann die Adsorption von Polymerketten an der Substratgrenzfläche je nach Substrat-Polymer-Wechselwirkung drastische Auswirkungen auf die Kettendynamik haben [155]. Für einige kristallisierbare Polymere ist die Existenz einer Schicht irreversibel adsorbierter Ketten an der Film/Festkörper-Grenzfläche gezeigt worden, deren Dynamik im Vergleich zu Polymerketten im Volumen deutlich reduziert ist [16, 151, 156, 157]. Die Schichtdicke der adsorbierten Schicht ist $d_a \approx 4\text{-}10$ nm und ist abhängig von der Verweilzeit in der Schmelze. Inwieweit diese Schicht jedoch die Kristallorientierung und semikristalline Morphologie an der Grenzfläche bestimmt, ist bisher wenig bekannt.

Die Filmoberseite stellt die zweite Grenzfläche eines dünnen Films dar. Die Moleküle an der Oberfläche der meisten Flüssigkeiten haben üblicherweise eine höhere Entropie als im Volumen. Ebenso ist der Schmelzpunkt (T_O) an der Oberfläche häufig niedriger als im Volumen (T_m). Viele Beispiele finden sich in den Materialklassen der Makromoleküle, organischen Flüssigkeiten, Metalle und auch Wasser. Es wurden jedoch auch Ausnahmen davon gefunden. Lineare n -Alkane weisen eine geordnete Monoschicht (*surface freezing*) oberhalb von T_m auf ($\Delta T = T_O - T_m \approx 3$ K) [158]. Die Stabilität der geordneten Oberflächenschicht nimmt zu ($\Delta T \approx 9\text{-}20$ K), wenn wie in Poly- n -Alkyl Acrylaten die Alkylseitenketten durch eine Acrylgruppe an eine nicht kristalline Hauptkette geknüpft werden. Mittels Summenfrequenzspektroskopie, GID und XRR beobachteten Gautam und Dhinojwala, dass die bei Raumtemperatur noch kristallinen Seitenketten erst leicht oberhalb von T_m in einen smektischen und bei noch höheren Temperaturen in den vollständig ungeordneten Zustand übergehen [159, 160]. Später konnte unter Berücksichtigung der kristallinen Seitenketten und der zusätzlichen Länge der Acrylgruppe erklärt werden, dass ΔT eine Funktion der Länge der Seitenkette ist und für $n \leq 12$ stark ansteigt [87]. Die Dicke der geordneten Oberflächenschicht betrug etwa 1-3 nm. Auch für eine ionische Flüssigkeit wurde die Kristallisation in einer dünnen Oberflächenschicht oberhalb von T_m beobachtet. Die Oberfläche induziert das anisotrope Wachstum von Nanokristallen, welches schnell in lateraler Richtung stattfindet, aber nur unvollständig die Oberfläche bedeckt. In das Filmvolumen hinein ist in diesem Fall das Wachstum durch die gegebenen Anisotropie der Kristalle eingeschränkt [161].

Für dünne P3HT Filme auf hydrophoben, amorphen Substraten (Silizium mit Siliziumdioxidschicht) werden üblicherweise die Röntgenpolfiguren aus Messungen unter streifendem Einfall (GID) so erklärt, dass eine Schicht hoch orientierter Kristallite an der Grenzfläche zum Substrat existiert [34, 35, 100]. Durch die Wechselwirkung der Alkylseitenketten mit dem Substrat ist die a -Richtung der Kristallstruktur senkrecht zur Filmebene ausgerichtet (*edge-on*-Kristallite). Mit den GID-Messungen wird aber gewöhnlich die Struktur des gesamten Filmvolumens abgetastet. Häufig nur indirekt begründet, wurden Aussagen über die Grenzfläche zum Substrat getroffen, zum Beispiel durch den Vergleich mit AFM-Messungen [34]. Um die am Substrat induzierte Ordnung zu erhöhen, werden auch selbst organisierte Monoschichten (*Self-Assembled Monolayer*, SAM) aufgebracht [34, 35, 162–165]. Nach Ablösung des Polymerfilms vom Substrat zeigten Choi et al. mittels AFM-Messungen, dass an der Grenzfläche zur SAM-Schicht ebenfalls kristalline Lamellen gewachsen waren, aber mit geringer Lamel-

lendichte als vergleichsweise an der Filmoberfläche. Die Modellierung der Reflektivitätsdaten ergab eine Schichtdicke am Substrat von ca. 4 nm [163]. Kombinierte TEM und GID-Messungen deuten aber auch auf den umgekehrten Fall hin, dass an der SAM-Schicht die P3HT Kristalle mit der b-Achse senkrecht zur Filmebene orientiert sind (*face-on*) [162]. Anglin et al. nutzten die grenzflächensensitive Summenfrequenzspektroskopie um zu zeigen, dass die Ordnung der Hauptketten im direkten Kontakt zum SiO₂/Si schon während des Tempervorgangs unterhalb T_m irreversibel abnimmt, einhergehend mit einer starken Verringerung der OFET Mobilität [165]. Dieser Effekt ist nach Kristallisation aus der Schmelze noch mehr ausgeprägt. Im Vergleich zu Ketten im Kontakt mit einer SAM-Schicht, schließen sie, dass die Wechselwirkung zwischen den P3HT Ketten und dem SiO₂/Si stärker als zur SAM-Schicht ist. Die Autoren betonen den Unterschied von Orientierung und Ordnung der Ketten direkt an der vergrabenen Grenzfläche im Vergleich zu den Ketten im Filmvolumen, bzw. an der Filmoberseite [164, 165].

Die AFM-Aufnahmen schmelzkristallisierter P3HT Filme zeigen an der Filmoberseite geordnete Lamellenstapel, die häufig auch als *edge-on*-Kristallite oder -Lamellen bezeichnet werden [21, 163]. Spektroskopische Untersuchungen mit einer Tiefensensitivität von ca. 6 nm ergaben, dass der Normalenvektor des π -konjugierten Systems der Hauptketten (die b-Achse der Kristalle) in der Filmebene liegt [166]. Wie oben ausgeführt, wird dieser Befund häufig mit der ordnungsinduzierenden Wirkung des Substrates erklärt, die dann die Orientierung des gesamten Films bestimmt [34]. Unklar blieb bisher aber, weshalb auch bis zu einige hundert Nanometer dicke Filme diese orientierten Lamellen an der Oberseite zeigten [25, 47]. Die Molekulardynamiksimulationen von Yimer et al. machten deutlich, dass für $T \geq 270^\circ\text{C}$ in freistehenden dünnen P3HT Filmen an der Flüssigkeit/Vakuum Grenzfläche sich die Hexylseitenketten in Richtung Vakuum strecken. Die temperaturabhängige Oberflächenspannung verhält sich ähnlich wie in anderen Seitenkettenpolymeren, wie den oben genannten Poly-n-Alkyl Acrylaten [167]. Dieser Befund sowie die voneinander weitestgehend unabhängigen elektronischen Mobilitäten an Filmober- und Filmunterseite legen nahe, dass selbst an der Filmoberseite die Ketten sich hochgeordnet orientieren lassen - unabhängig von der Wechselwirkung mit dem Substrat [168].

Aus dem bisher Gesagten wird klar, dass das Wissen über die vertikale Struktur dünner schmelzkristallisierter Filme unvollständig ist, auch wie die Struktur sich mit der Filmdicke ändert. Insbesondere ist eine klare Unterscheidung der Filmstruktur an der Ober- oder der Unterseite nur anhand von GID-Messungen mit Einfallswinkeln oberhalb des kritischen Winkels nicht möglich, noch weniger anhand von AFM-Messungen. In diesem Kapitel wird geklärt werden, von welcher Grenzfläche aus die P3HT Ketten orientiert werden. Darauf aufbauend wird gezeigt, wie sich die Gesamtstruktur des Films darstellt und sowohl durch Filmdicke als auch Molekulargewicht der Ketten beeinflusst wird.

Im Abschn. 6.2 wird zunächst die Kristallstruktur geklärt. Es folgen drei Abschnitte, in denen von der Filmoberseite beginnend die drei Schichten eines dünnen Films identifiziert und analysiert werden: die Schicht mit hoch orientierten Kristalliten an der

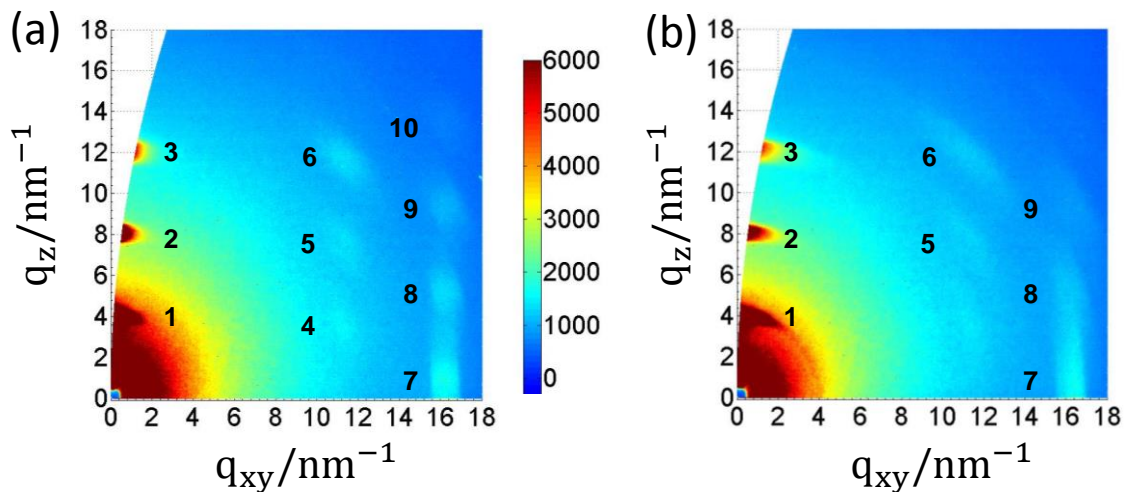


Abbildung 6.1: GID-Messungen an schmelzkristallisierten P3HT3 Filmen der Dicke (a) 211 nm und (b) 487 nm auf SiN ($\alpha_i = 0,13^\circ$, $\lambda = 1,04 \text{ \AA}$, Beamline BM26B/ESRF mit FreLon CCD Kamera) bei Raumtemperatur. Zusätzliche GID-Messungen in Abb. A.1 zeigen die Reflexe 4 bis 10 mit höherer Auflösung und besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis (Beamline ID10B/ESRF). Die indizierten Bragg-Reflexe 1 bis 10 sind in Tab. 6.1 aufgelistet.

Oberfläche (Abschn. 6.3), eine Schicht mit regellos orientierten Kristalliten im Filmvolumen (Abschn. 6.4) und eine Schicht mit adsorbierten, nicht kristallisierten Ketten an der Filmunterseite im Kontakt zum Siliziumnitrid-Substrat (SiN, Abschn. 6.5). Es wurden SiN-Substrate ausgewählt, da auch die Oberfläche des Flash DSC Chipsensors aus SiN besteht (s. Kap. 7). Zum Vergleich dienen P3HT Filme auf SiO_2/Si -Substraten. Der Einfluss des Molekulargewichts auf die Filmstruktur wird in Abschn. 6.6 diskutiert und das zusammenfassende Filmmodell in Abschn. 6.7 gegeben.

6.2 Kristallstruktur

Anhand der Probe P3HT3 mit dem niedrigen Molekulargewicht soll zunächst die Kristallstruktur, wie sie in dünnen Filmen vorgefunden wird, aufgeklärt werden. In Abb. 6.1 sind GID-Messungen mit einem Flächendetektor gezeigt (Beamline BM26B, s. Abschn. 4.1.3), die schon bzgl. des Dunkelstroms der CCD-Kamera korrigiert sind. Die Intensität wurde auf Primärstrahlintensität und Belichtungszeit normiert. Die Wahl des Einfallswinkels $\alpha_i = 0,13^\circ$ erfüllte die Anforderung $\alpha_c^{Pol} < \alpha_i < \alpha_c^{SiN}$, wobei $\alpha_c^{Pol} = 0,11^\circ$ und $\alpha_c^{SiN} = 0,14^\circ$ die kritischen Winkel des Polymerfilms und des Substrates SiN sind ($\lambda = 1,04 \text{ \AA}$). Damit war sichergestellt, dass der gesamte Film vom einfallenden Strahl durchdrungen, aber gleichzeitig die vom Substrat gestreute Intensität reduziert war. Unter Anwendung der Gl. 3.44 wurden die Intensitäten als Funktion der Pixelposition in ihre Abhängigkeit vom Streuvektor umgerechnet. Das verzerrte Bild für $q_{xy} \rightarrow 0$ entlang der q_z -Achse resultiert aus der Messbedingung unter streifendem Einfall. In diesem Bereich kann der reziproke Raum nicht abgebildet werden.

Peak	(hkl)	GID	Volumen	
		q_{obs}/nm^{-1}	q_{obs}/nm^{-1}	q_{calc}/nm^{-1}
1	1 0 0	3.9	3.97	3.99
2	2 0 0	7.9	7.93	7.98
3	3 0 0	11.9	11.93	11.97
4	1 $\bar{1}$ 1	11.9	11.93	11.97
	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$			11.97
5	2 $\bar{1}$ 1	13.5	13.59	13.60
	2 $\bar{1}$ $\bar{1}$			13.60
6	3 $\bar{1}$ 1	16.1		16.07
	3 $\bar{1}$ $\bar{1}$			16.07
7	0 2 0	16.2	16.42	16.38
	0 0 2			16.38
8	1 2 0	16.9	17.20	17.24
9	2 2 0	18.4	18.89	18.91
10	3 2 0	20.6	21.25	21.20
11	4 2 0		24.07	23.95

Tabelle 6.1: Aus den GID-Messungen und den Messungen an einer makroskopischen Probe (Volumen) in Transmission gewonnene Reflexpositionen q_{obs} für die Kristallstruktur von P3HT3 bei Raumtemperatur. Die Bragg-Reflexe 1 bis 11 sind für die GID-Messungen in Abb. 6.1 und für die Volumenprobe in Abb. 6.2 eingezeichnet. Für eine monokline Einheitszelle mit den Gitterparametern $a = 1,582$ nm, $b = c = 0,77$ nm und $\gamma = 95,5^\circ$ erhält man mit den Miller-Indices (hkl) die berechneten Reflexpositionen q_{calc} .

Auch in anderen Röntgenuntersuchungen an dünnen P3HT Filmen wurden die Reflexe 1-10 (s. Abb. 6.1) beobachtet [169, 170], ohne jedoch alle eindeutig zuzuordnen. Unter Annahme einer monoklinen Einheitszelle mit den Gitterparametern $a = 1,582$ nm, $b = c = 0,77$ nm und $\gamma = 95,5^\circ$ lassen sich hier alle gemessenen Bragg-Reflexe der P3HT3 Probe indizieren (q_{calc} in Tab. 6.1). Für die exakte Auswertung der Reflexpositionen $q_{obs} = (q_z^2 + q_{xy}^2)^{1/2}$ an der Stelle der Intensitätsmaxima wurden die hochauflösenden GID-Messungen an der Beamline ID10B/ESRF benutzt (s. Abb. A.1), da dort der Einfallswinkel im Vergleich zur BM26B präziser eingestellt werden konnte. Die aus den GID-Messungen bestimmten Positionen, q_{obs} , stimmen mit den berechneten Positionen, q_{calc} , gut überein. Es lassen sich ebenso alle Bragg-Reflexe aus dem Pulverdiffraktogramm in Abb. 6.2 zuordnen, deren Positionen in Tab. 6.1 in der Spalte „Volumen“ aufgelistet sind. Die in Abb. 6.2 gezeigte WAXS-Kurve entspricht der Kurve in Abb. 5.1a. Wu et al. beobachteten an demselben P3HT [47] und Koch et al. an einem P3HT mit vergleichbaren MW [170] ebenfalls den Reflex 5. Der Vergleich mit den GID-Messungen zeigt, dass dieser Reflex den Miller-Indices ($2\bar{1}1$) und ($2\bar{1}\bar{1}$) zugeordnet werden kann. Der Reflex 4 ist in der Messung an der Volumenprobe mit dem stärkeren Reflex 3 überlagert. Aufgrund von Kristallstrukturänderungen sind für höhere Temperaturen diese beiden Signale auflösbar (Messungen hier nicht gezeigt).

Die in Abb. 6.3 gezeigten GID-Aufnahmen schmelzkristallisierter P3HT Filme mit

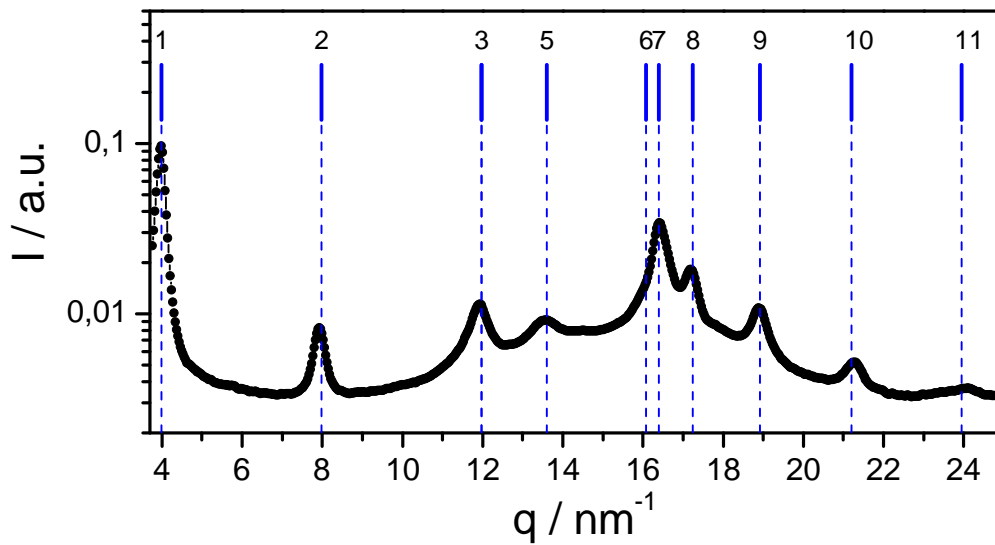


Abbildung 6.2: Diffraktogramm einer makroskopischen P3HT3 Probe bei Raumtemperatur nach langsamen Abkühlen aus dem geschmolzenen Zustand (wie in Abb. 5.1a, Beamline ID02/ESRF). Die Bragg-Reflexe wurden unter Annahme der monoklinen Einheitszelle mit den Gitterparametern $a = 1,582 \text{ nm}$, $b = c = 0,77 \text{ nm}$ und $\gamma = 95,5^\circ$ indiziert. Die bestimmten Positionen der Bragg-Reflexe befinden sich in Tab. 6.1.

hohem MW zeigen keine Bragg-Reflexe mit gemischten Miller-Indices. Die (h00) Reflexe sind geringfügig zu geringeren Streuvektoren verschoben, wie es ebenso für die makroskopischen Proben gefunden wurde (s. Abb. 5.1 und 5.7, sowie Ref. [170]). Die GID-Messungen an der ID10B bestätigen dieses Resultat (s. Abb. A.2 und A.3). Im Vergleich dazu zeigen die WAXS-Streukurven der makroskopischen Proben P3HT12-24 in Abb. 5.1 bei Raumtemperatur die Reflexe 4 und 5. Die Reflexe 8-10 sind dort überlagert und sind nur als breite Schulter jenseits des 020/002 Reflexes auszumachen.

Anhand der GID-Messungen, der Pulverdiffraktometrie und mit der Wahl einer monoklinen Einheitszelle konnte die Kristallstruktur von P3HT konsistent beschrieben werden. Mit der von Tashiro et al. vorgeschlagenen orthorhombische Struktur [50] konnten die Reflexpositionen der Pulvermessungen nicht wiedergegeben werden. Wie in den Elektronbeugungsmessungen von Kayunkid und Brinkmann [171], wurden hier mit den Röntgenmessungen nicht nur die bekannten (h00) Reflexe sondern auch die (hkl) Reflexe beobachtet. Die Gleichgewichtsstruktur eines P3HT Kristalls entspricht daher einem dreidimensionalen Gitter. Dieses Gleichgewicht wird für kleine Molekulargewichte wie P3HT3 für gewöhnlich immer erreicht. Im Vergleich dazu ist für hohe Molekulargewichte die Ordnungskinetik der Seitenketten eingeschränkt [47], und das umso mehr in der Geometrie eines dünnen Films. Die hier gezeigten Ergebnisse wurden für aus dem geschmolzenen Zustand kristallisierte Filme erhalten. Übereinstimmend mit diesem kinetischen Argument zeigen dünne aus Lösung kristallisierte P3HT-Filme mit Molekulargewichten bis zu $M_n = 130 \text{ kg/mol}$ ebenfalls die (hkl) Reflexe, und haben

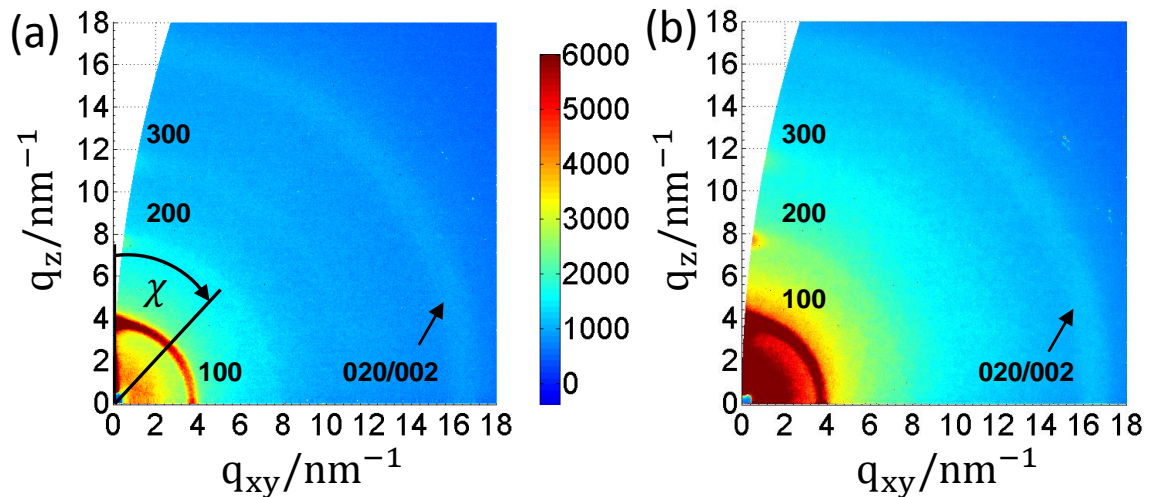


Abbildung 6.3: GID-Aufnahmen von schmelzkristallisierten P3HT Filmen auf SiN. (a) SEP200 Film der Dicke $D = 655$ nm ($\alpha_i = 0,17^\circ$). Entlang des Azimuthwinkels χ kann die (100) Intensität in Form einer Polfigur dargestellt werden (s. Abschn. 6.3.2). (b) P3HT18 Film der Dicke $D = 267$ nm ($\alpha_i = 0,13^\circ$).

damit eine dreidimensionale Kristallgitterstruktur [170].

6.3 Schicht hoch orientierter Kristallite an der Filmoberfläche

6.3.1 Topographie und semikristalline Struktur

In den Abb. 6.4 und 6.5 sind die Höhen- und Phasenbilder von AFM-Messungen an schmelzkristallisierten Filmen auf SiN und SiO₂ gezeigt. Alle Filme mit Dicken zwischen $14 \leq D \leq 642$ nm weisen, unabhängig von Substrat und Filmstärke, eine Oberfläche mit ausgeprägter und stark orientierter Lamellenstruktur auf. Zusätzliche Messungen an Filmen mit ca. 100 nm und 250 nm Filmstärke zeigten die gleichen Strukturen. In den nächsten beiden Abschnitten wird gezeigt, dass die Orientierung dieser kristallinen Lamellen von der Oberfläche her während der Kristallisation aus dem geschmolzenen Zustand geschehen ist. Für die Filme mit $D \geq 100$ nm liegt unter dieser Oberflächenschicht eine Schicht mit regellos orientierten Kristalliten. Es ist naheliegend, dass die Orientierung durch die Wechselwirkung der Alkylseitenketten mit der Luft hervorgerufen wird [167]. In diesem Sinne agiert die Luft wie ein hydrophobes Substrat. Die hochgeordneten Lamellenstapel erklären strukturell die enorm hohen Ladungsträgermobilitäten von ca. $10^{-2} - 10^{-1}$ cm²/Vs an der Filmoberseite, die von der Substratbeschaffenheit unabhängig sind. Sie sind aber vergleichbar zu den Mobilitäten, die an der Grenzfläche zu SAM behandelten Siliziumoberflächen bestimmt wurden [168,172]. Der dünnste Film auf SiO₂/Si hat wahrscheinlich entnetzt.

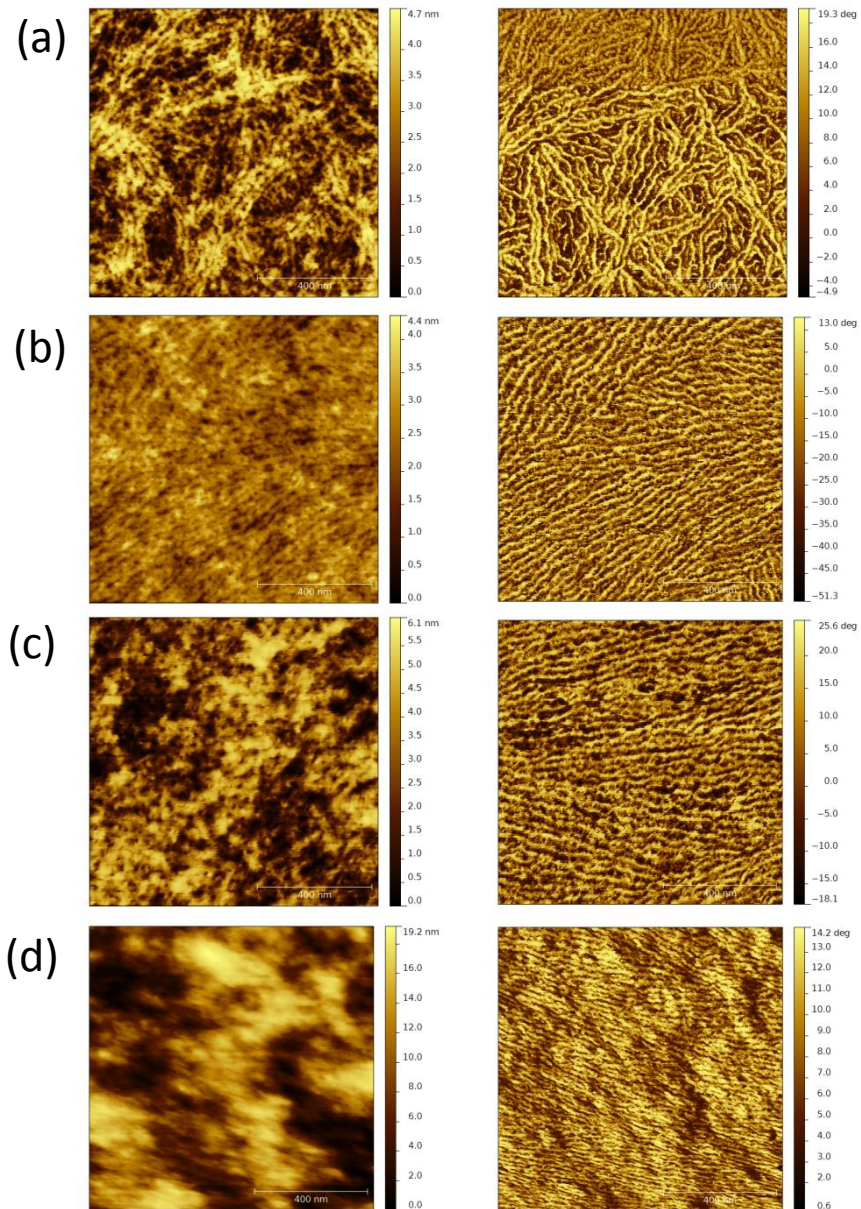


Abbildung 6.4: AFM-Höhen- (links) und AFM-Phasenbilder (rechts) von SEP200 Filmen, schmelzkristallisiert auf SiN, mit den Filmdicken (a) 8 nm, (b) 14 nm, (c) 27 nm und (d) 642 nm ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$).

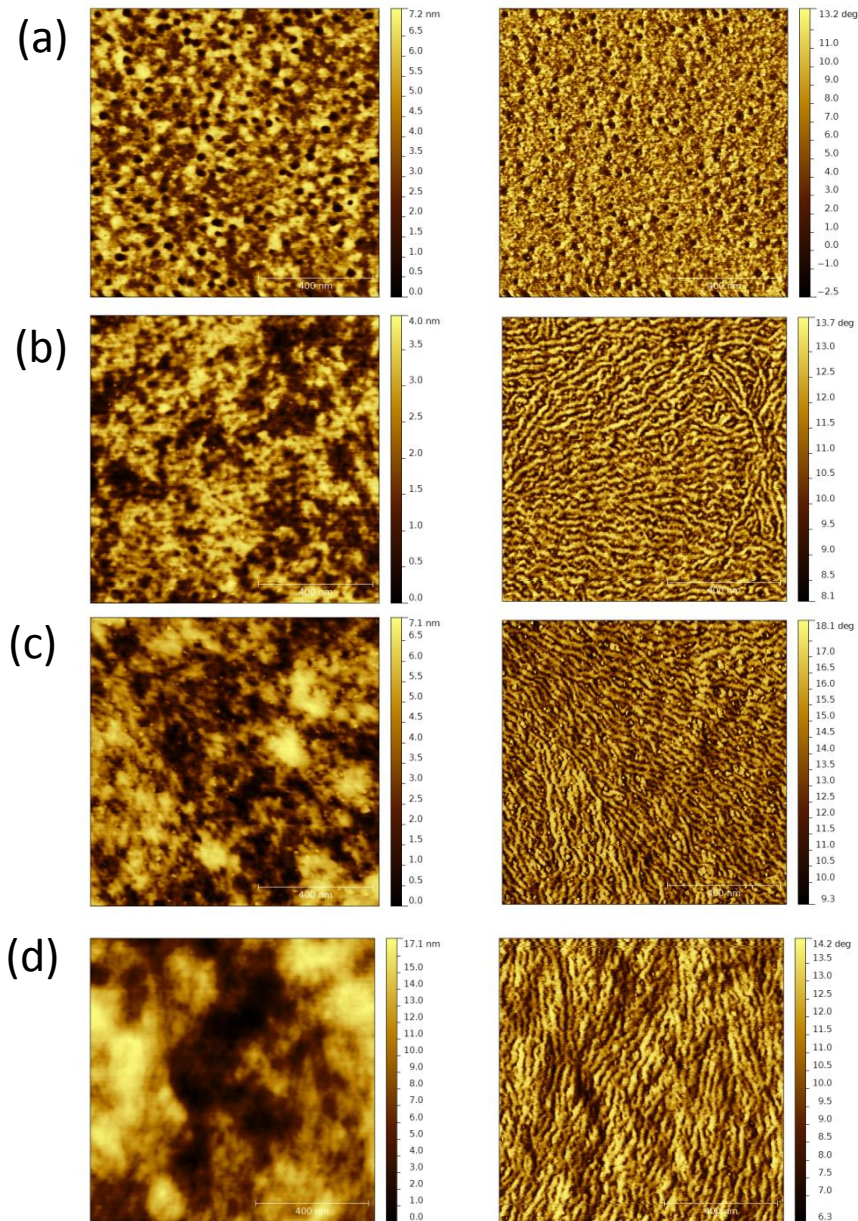


Abbildung 6.5: AFM-Höhen- (links) und AFM-Phasenbilder (rechts) von SEP200 Filmen, schmelzkristallisiert auf SiO₂/Si, mit den Filmdicken (a) 7 nm, (b) 13 nm, (c) 53 nm und (d) 639 nm (1 μm \times 1 μm).

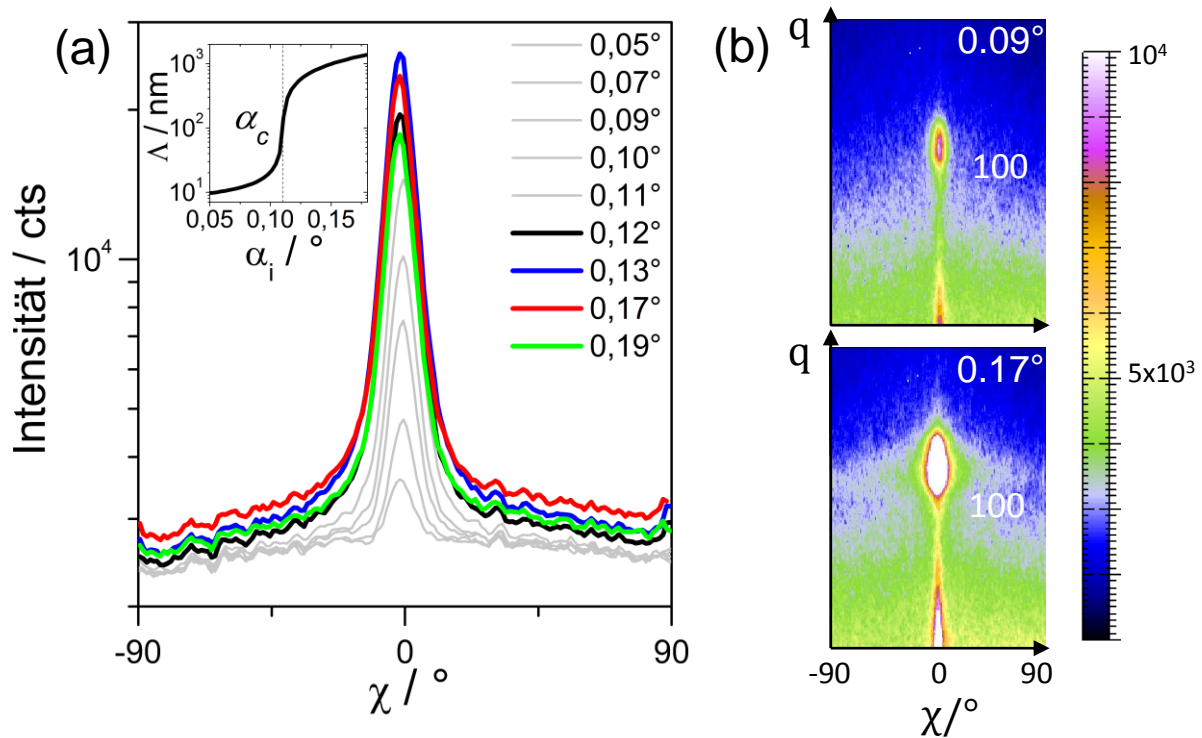


Abbildung 6.6: (a) Einfallswinkelabhängige Intensität des (100) Bragg-Reflexes als Funktion des Azimutwinkels χ für einen auf SiN schmelzkristallisierten SEP200 Film der Dicke $D = 108$ nm. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Polfiguren für einige Einfallswinkel nicht dargestellt. Die eingefügte Grafik zeigt den Verlauf der Eindringtiefe des Röntgenstrahls mit dem Einfallswinkel α_i für die Wellenlänge $\lambda = 1,04$ Å. In (b) sind die zu den Einfallswinkeln $\alpha_i = 0,09^\circ$ und $\alpha_i = 0,17^\circ$ gehörenden 2D-Streubilder im Bereich des (100) Bragg-Peaks gezeigt.

Der dünnste Film auf SiN, $D = 8$ nm (Abb. 6.4a), zeigt hingegen regellos verteilte, weniger dicht gepackt und orientierte Lamellen. Aus der Höhendifferenz im Höhenbild von ca. 5 nm kann man schließen, dass bis zu einer Schichtdicke von etwa 3 nm auf SiN kristalline Lamellen entstehen können. Es scheint, dass die Wechselwirkung der Ketten mit dem Substrat die durch die Oberfläche induzierte Ordnung einschränkt. Konsistent mit den beobachteten Lamellen auch für die dünnsten Filme von 7-8 nm Filmdicke ist der (100) Bragg-Reflex auf dem Meridian in den GID-Messungen zu sehen (s. Abb. 6.11). Demnach steht die a-Richtung der Kristalle senkrecht zur Oberfläche und in den AFM-Aufnahmen ist die b-c Ebene zu sehen.

In den beiden folgenden Abschnitten wird anhand von Röntgenmessungen mit variierendem Einfallswinkel α_i an ca. 100 nm dicken, schmelzkristallisierten P3HT Filmen nachgewiesen, dass sich dominierend an der Filmoberfläche die Schicht mit hoch orientierten Kristalliten befindet. Diese Schicht hat eine endliche Dicke d_O , die kleiner als die Filmdicke D ist.

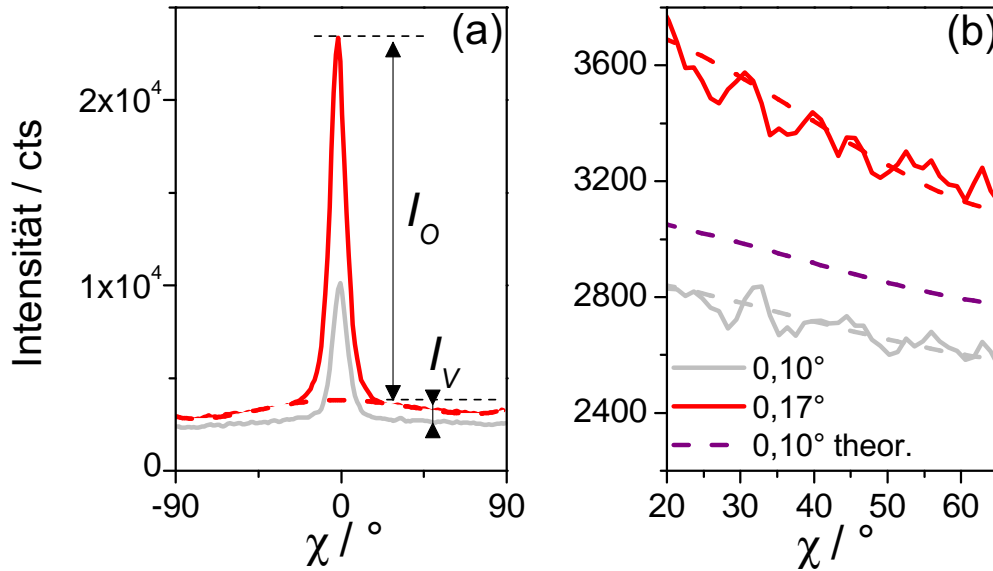


Abbildung 6.7: (a) Die von der orientierten kristallinen Schicht an der Oberseite des 108 nm dicken SEP200 Films auf SiN gestreute Intensität, $I_O(\chi)$, kann als Wert am Maximum, I_O , über einem angepassten Untergrund (rot gestrichelt) erfasst werden, oder als integrale Intensität. Die von weniger stark bis isotrop orientierten Kristalliten gestreute Intensität, $I_V(\chi)$, stammt aus dem Filmvolumen. In (b) ist ein Teil des Winkelbereichs von χ , in dem $I_V(\chi)$ erwartet wird, vergrößert dargestellt. Die rot und grau gestrichelten Linien stellen Anpassungen der Messwerte für $\alpha_i = 0,17^\circ$ und $\alpha_i = 0,10^\circ$ dar. Die lila gestrichelte Linie entspricht dem theoretisch erwarteten Intensitätsverlauf für $\alpha_i = 0,10^\circ$, falls auch in der oberflächennahen Schicht isotrop orientierte Kristallite zu finden wären.

6.3.2 Nachweis der Kristallorientierung

Im Folgenden werden die Röntgenmessungen in einer Polfigurdarstellung gezeigt. Es wird die Intensität des (100) Reflexes als Funktion des Azimuthwinkels χ dargestellt. Die Umwandlung der mit einem Flächendetektor gemessenen Intensitäten in die Polfiguren, $I(\chi)$, ist anhand von Abb. 4.6 in Abschn. 4.1.3 näher erläutert. In Abb. 6.6a sind die (100) Polfiguren, $I_{100}(\chi)$, eines 108 nm dicken SEP200 Films auf SiN als Funktion von α_i dargestellt (2D-Bilder exemplarisch in Abb. 6.6b und in Abb. A.4). Durch die Änderung des Einfallswinkels α_i kann die Eindringtiefe Λ des Röntgenstrahls unter streifendem Einfall von etwa 10 nm bis in den μm -Bereich kontrolliert werden (s. den Einschub in Abb. 6.6a). Für $\alpha_i < \alpha_c^{Pol} = 0,11^\circ$ ($\lambda = 1,04 \text{ \AA}$) wird nur das Streusignal einer Schicht von 10-30 nm Dicke an der Oberseite des Films detektiert. Für $\alpha_i > \alpha_c^{Pol}$ wird hingegen der gesamte Film für die hier untersuchten Filmdicken bestrahlt.

Für $\alpha_i \leq 0,11^\circ$ ist in Abb. 6.6a ausschließlich der Intensitätsbeitrag $I_O(\chi)$ im Bereich $-10^\circ \leq \chi \leq 10^\circ$ als Peak über einem von α_i unabhängigen Untergrundbeitrag zu erkennen (für $|\chi| \geq 30^\circ$). Da nur die Filmoberseite bis in eine Tiefe von ca. 30 nm vom einfallenden Strahl erfasst wird, stammt $I_O(\chi)$ von an der Grenzfläche zur Luft hochorientierten Kristalliten, deren a-Richtung nahezu parallel zur Substratnormalen steht.

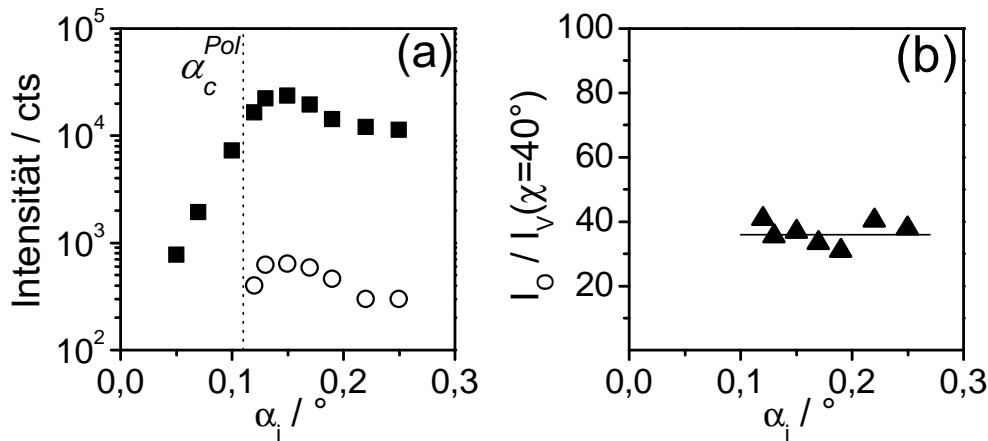


Abbildung 6.8: (a) Die Intensitätsmaxima I_O (Vierecke) und die Werte $I_V(\chi = 40^\circ)$ (Kreise) als Funktion des Einfallswinkels α_i , wie sie aus den (100) Polfiguren für den SEP200 Film der Dicke $D = 108$ nm bestimmt wurden (s. Abb. 6.6a und 6.7a). (b) Das Verhältnis beider Intensitätswerte, $I_O/I_V(\chi = 40^\circ)$, in Abhängigkeit von α_i . Der Mittelwert beträgt 36 (schwarze Linie).

Die Halbwertsbreite von $I_O(\chi)$ beträgt ca. 5° . Diese kristallinen Lamellen sind in den AFM-Bildern in Abb. 6.4 zu erkennen. Wie Leermessungen zeigten, wird die Untergrundintensität von ca. 2500 cts im Bereich des (100) Bragg-Peaks durch Luftstreuung dominiert (s. auch Abb. 6.6b).

Für $\alpha_i \geq 0,12^\circ$ sind zwei Intensitätsbeiträge in der Polfigur überlagert, $I_O(\chi)$ und zusätzlich $I_V(\chi)$. Der Anteil $I_V(\chi)$ ist im gesamten Winkelbereich $-90^\circ \leq \chi \leq 90^\circ$ beobachtbar und stammt demnach von Kristalliten ohne Vorzugsorientierung im Filmvolumen. Beide Intensitätsbeiträge sind in Abb. 6.7a erläutert. Es ist bekannt, dass die spekulär und die diffus gestreute Intensität ein Maximum bei $\alpha_i \approx \alpha_c$ durchläuft, da an dieser Position die elektrische Feldstärke maximal wird [85]. Für die aus den Polfiguren in Abb. 6.6a erhaltenen Werte, I_O (spekulär) und $I_V(\chi = 40^\circ)$ (diffus), als Funktion von α_i wurden hier ebenso Maxima gefunden, allerdings bei dem Winkel $\alpha_i \approx 0,14^\circ$, der etwas größer als α_c^{Pol} ist (s. Abb. 6.8a).

Wir wollen nun mit einer Abschätzung zeigen, dass in den oberflächensensitiven (100) Polfiguren in Abb. 6.6a mit $\alpha_i \leq 0,10^\circ$ ausschließlich der Intensitätsbeitrag $I_O(\chi)$ detektiert wurde, da die für diese α_i bestrahlte Filmschicht der Dicke ≤ 50 nm nur hoch orientierte Kristallite enthält. Anders ausgedrückt: gäbe es in dieser oberflächennahen Schicht isotrop orientierte Kristallite, wäre für große χ das Signal $I_V(\chi)$ über der Untergrundintensität zu erwarten. Das ist aber nicht der Fall und die Intensität in diesem Winkelbereich, z.B. $I_V(\chi = 40^\circ)$, enthält nur Untergrundsignal.

Wir nehmen für den 108 nm dicken SEP200 Film vorerst an, dass sowohl die Schicht mit den hoch orientieren als auch mit den regellos orientierten Kristalliten in etwa die gleiche Dicke haben, $d_O \approx d_V \approx 50$ nm (die Bestimmung von d_O und d_V in Abschn. 6.3.3 rechtfertigt diese Annahme). Nun wurden die Intensitäten im Bereich großer χ , wo $I_V(\chi)$ zu erwarten ist, jeweils für $\alpha_i = 0,17^\circ$ ($> \alpha_c^{Pol}$) und $\alpha_i = 0,10^\circ$ ($< \alpha_c^{Pol}$)

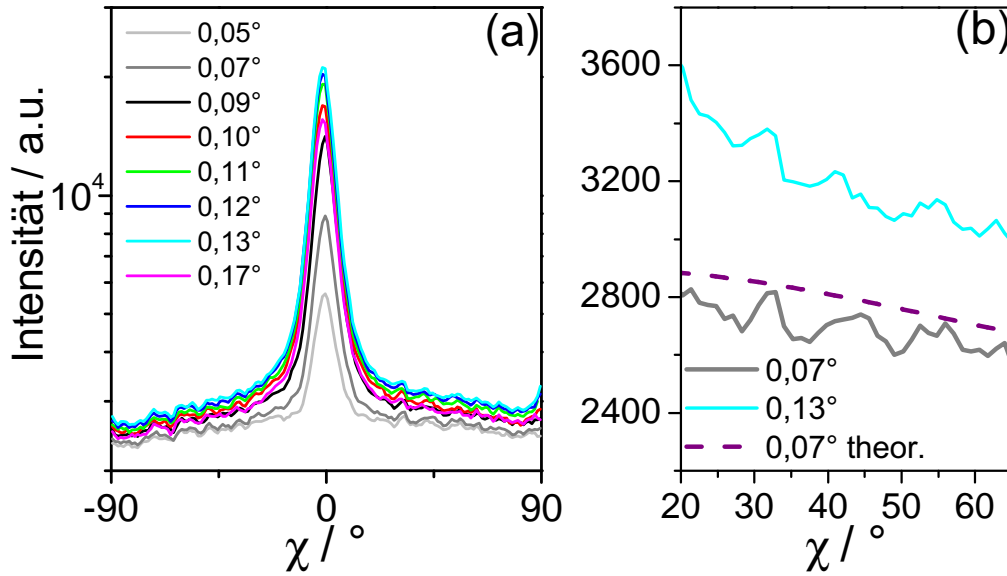


Abbildung 6.9: (a) Einfallswinkelabhängige Intensität des (100) Bragg-Reflexes als Funktion des Azimuthwinkels χ für einen auf SiO_2/Si schmelzkristallisierten SEP200 Film der Dicke $D = 125$ nm. In (b) ist ein Teil des Winkelbereichs χ , in dem $I_V(\chi)$ erwartet wird, vergrößert dargestellt. Die lila gestrichelte Linie entspricht dem erwarteten, modellierten Intensitätsverlauf für $\alpha_i = 0,07^\circ$, falls sich auch in der oberflächennahen Schicht Kristallite mit isotroper Orientierung befinden würden.

mit den zugehörigen spekulären Intensitäten, I_O , verglichen (s. Abb. 6.7b). Für $\alpha_i = 0,17^\circ$ beträgt das Intensitätsverhältnis $I_O^{0,17}/I_V^{0,17}(40^\circ) = 32$, wobei $I_j^{\alpha_i}$ der Intensitätsbeitrag j ($j = O, V$) beim Einfallswinkel α_i ist. Definition und Bestimmung von I_O und I_V sind anhand der Abb. 6.7a und 4.6b erläutert. Für $\alpha_i \geq 0,11^\circ$ ist das Verhältnis $I_O^{\alpha_i}/I_V^{\alpha_i}(40^\circ) \approx 36$ unabhängig von α_i (s. Abb. 6.8b). Wir nehmen nun an, dass das auch für $\alpha_i = 0,10^\circ$ gilt. Wenn in der oberflächennahen Schicht isotrop orientierte Kristalle vorhanden wären, würden sie an der Stelle $\chi = 40^\circ$ die theoretisch zu erwartende, gestreute Intensität, $I_V^{0,10}(40^\circ)$, hervorrufen. Diese kann daher über

$$I_O^{0,10} = 36 \cdot I_V^{0,10}(40^\circ) \quad (6.1)$$

abgeschätzt werden, was der gerade getroffenen Annahme entspricht. Die Intensität $I_V^{0,10}(40^\circ)$ ist die Differenz zwischen der erwarteten gemessenen Intensität, $I_{theo}^{0,10}(40^\circ)$, und der Untergrundintensität, $I^{0,10}(40^\circ)$. Aus Gl. 6.1 ergibt sich

$$I_O^{0,10} = 36 \cdot \frac{dO}{dV} [I_{theo}^{0,10}(40^\circ) - I^{0,10}(40^\circ)] . \quad (6.2)$$

Mit den gemessenen Werten für $I_O^{0,10}$ und $I^{0,10}(40^\circ)$ wurde $I_{theo}^{0,10}(40^\circ) = 2900$ cts berechnet. Dieser Wert und ein angepasster Verlauf für $I_V(\chi)$ (in Abb. 6.7a rot gestrichelt) wurden in Abb. 6.7b verwendet, um den erwarteten Intensitätsverlauf zu modellieren

(lila gestrichelt). Der Faktor d_O/d_V in Gl. 6.2 berücksichtigt die möglicherweise unterschiedlichen Schichtdicken. Für den SEP200 Film mit $D = 108$ nm gilt jedoch in guter Näherung $d_O/d_V \approx 1$. Der erwartete Intensitätsverlauf in Abb. 6.7b liegt höher als die statistische Unsicherheit der gemessenen Intensität. Dieser Vergleich zeigt daher, dass die oberste Schicht (ca. 50 nm dick) des Polymerfilms nur aus orientierten Kristalliten bestehen kann.

Für einen SEP200 Film der Dicke $D = 125$ nm auf SiO_2/Si wurden, wie erwartet, ähnliche Ergebnisse gefunden. In Abb. 6.9a sind die aus den 2D-Daten (vgl. Abb. A.5) erhaltenen, einfallswinkelabhängigen (100) Polfiguren dargestellt. Für $\alpha_i < 0,09^\circ < \alpha_c$ ist nur $I_O(\chi)$ auf dem Intensitätsuntergrund zu sehen. Für $\alpha_i \geq 0,09^\circ \approx \alpha_c$ besteht die Polfigur aus beiden Anteilen $I_O(\chi)$ und $I_V(\chi)$. Aufgrund der experimentellen Unsicherheit $\Delta\alpha_i \approx 0,02^\circ$ erscheint der kritische Winkel um $\Delta\alpha_i$ kleiner als der wahre Wert α_c^{Pol} . Anhand von Abb. 6.9b wird - mit ähnlichen Abschätzungen wie in den Gl. 6.1 und 6.2 - klar, dass auch für dieses Substrat die Schicht an der Filmoberfläche nur hoch orientierte Kristallite enthält ($d_O/d_V = 50$ nm/70 nm).

Die Wahl des amorphen Substrates für aus dem geschmolzenen Zustand kristallisierte Filme der Dicke $D \geq 100$ nm bestimmt demnach nicht die Strukturbildung an der Filmoberfläche. Im nächsten Abschnitt untersuchen wir mit Hilfe von Röntgenreflektivitätsmessungen (XRR), welche Dicke d_O die Schicht mit den hoch orientierten Kristalliten an der Filmoberseite hat.

6.3.3 Dicke der orientierten Schicht

Die XRR-Messungen wurden an dem Diffraktometer in θ - 2θ Geometrie durchgeführt. Über die Analyse der (100) Reflexbreite in q-Richtung ist die Kristallitdicke L_{100} und somit die Dicke der hoch orientierten kristallinen Schicht, d_O , zugänglich. In Abb. 6.10a-b sind die XRR-Kurven für ausgewählte SEP200 Filme auf SiN und SiO_2/Si gezeigt. Die (100) Reflexintensität bei $q_{100} = 0,375 \text{ \AA}^{-1}$ ist durch die Oberflächenschicht dominiert, da in den Polfiguren der ca. 100 nm dicken Filme für das Verhältnis der Intensitätsbeiträge $I_O(0^\circ) \gg I_V(0^\circ)$ gefunden wurde (s. Abb. 6.6a und 6.9a). Die (100) Reflexbreite in den XRR-Kurven ist umgekehrt proportional zur Kristallitdicke L_{100} in der (100) Richtung und man kann daher annehmen, dass $L_{100} \approx d_O$. Die Anwendung der Scherrer-Gleichung 3.24 erlaubt es L_{100} zu bestimmen. Dazu wurde über die Anpassung des gemessenen Reflexes mit einer Lorentzkurve die Reflexbreite β^{100} in Radian bestimmt. Über

$$\beta^{100} = \beta_i + \beta_P^{100} \quad (6.3)$$

wurde mit der instrumentellen Reflexverbreiterung β_i die Reflexverbreiterung aufgrund der endlichen Kristallausdehnung, β_P^{100} , errechnet [67]. Für β_i wurde die Breite des Primärstrahls, der für die XRR-Messungen verwendet wurde ($1/32^\circ$ Divergenzspalt), als Maß für die Auflösung des Instruments benutzt: $\beta_i = 0,8$ mrad. Die Ergebnisse sind für die SEP200 Filme in Tab. 6.2 zusammengefasst.

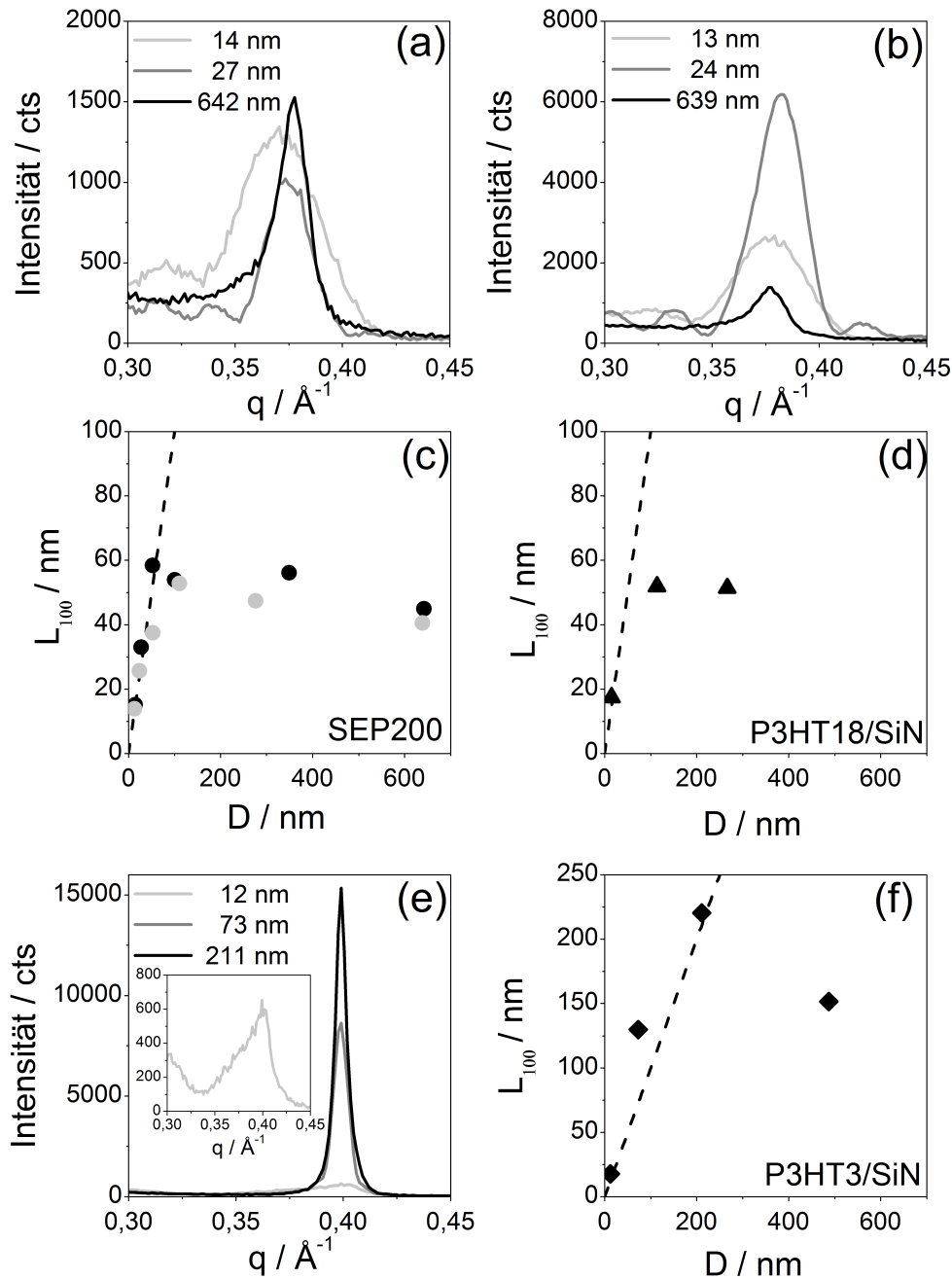


Abbildung 6.10: XRR-Messungen im Bereich des (100) Reflexes an schmelzkristallisierten P3HT Filmen. XRR-Kurven an ausgewählten Filmdicken für das kommerzielle Polymer SEP200 auf (a) SiN und (b) SiO₂/Si. Die aus der Breite des (100) Bragg-Peaks bestimmten Kristallitdicken L_{100} als Funktion der Filmdicke für (c) die SEP200 Filme auf SiN (schwarze Kreise) und auf SiO₂/Si (graue Kreise) und (d) die P3HT18 Filme auf SiN. Die Kristallitdicken sind ein Maß für die Dicke d_O der Schicht mit den hoch orientierten Kristalliten an der Grenzfläche Luft/Film (Erläuterungen siehe Text). Die gestrichelte Linie entspricht der Bedingung $L_{100} = D$. (e) XRR-Kurven an ausgewählten schmelzkristallisierten P3HT3 Filmen auf SiN im Bereich des (100) Bragg-Peaks. Die Reflexbreiten für die P3HT3 Filme mit $D = 200$ nm und $D = 487$ nm sind im Bereich der Geräteauflösung. Die Kristallitdicken sind in (e) für die P3HT3 Filme gezeigt.

Substrat	D/nm	$\theta_{100}/^\circ$	β^{100}/mrad	$\beta_P^{100}/\text{mrad}$	L_{100}/nm	d_V/nm
SiN	8	-	-	-	-	-
	14	2,61	10,35	9,55	15	-
	27	2,64	5,19	4,39	33	-
	52	2,65	3,28	2,48	58	-
	100	2,65	3,49	2,69	54	46
	349	2,64	3,38	2,58	56	293
	642	2,65	4,03	3,22	45	597
SiO ₂ /Si	7	-	-	-	-	-
	13	2,65	11,23	10,43	14	-
	24	2,68	6,46	5,65	26	-
	53	2,65	4,67	3,87	37	16
	110	2,65	3,55	2,75	53	57
	276	2,65	3,86	3,06	47	229
	639	2,65	4,38	3,58	41	598

Tabelle 6.2: Scherrer-Analyse der (100) Reflexbreite nach Gl. 3.24 ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$, $K = 0,94$) für Filme der Dicke D . Die Reflexverbreiterung β_P^{100} aufgrund der endlichen Kristallitdicke L_{100} in (100) Richtung wurde aus der gemessenen Reflexbreite β^{100} und Gl. 6.3 berechnet. Unter der Annahme $L_{100} \approx d_O$ lässt sich mit Gl. 6.4 die Dicke d_V der Volumenschicht abschätzen. Für den 7 nm und den 8 nm Film konnte mit den XRR-Messungen kein Bragg-Reflex mehr gemessen werden.

Wie Tab. 6.2 und Abb. 6.10c zu entnehmen ist, nimmt L_{100} und damit auch d_O für Filme bis etwa 50 nm Dicke auf beiden Substraten linear zu. Der gesamte Film besteht in diesem Fall aus der hochorientierten Schicht. In Übereinstimmung damit weisen die Polfiguren für $D \leq 60 \text{ nm}$ keinen Intensitätsanteil $I_V(\chi)$ auf (s. Abb. 6.11). Für dickere Filme zwischen $100 \leq D \leq 300 \text{ nm}$ bleibt $L_{100} \approx 53 \text{ nm}$ weitestgehend konstant, und nimmt für noch höhere Filmdicken leicht ab. Unter Vernachlässigung der Schicht an der Substratgrenzfläche mit adsorbierten Ketten (s. Abschn. 6.5) wurde mit

$$d_V \approx D - d_O \quad (6.4)$$

die Schichtdicke d_V im Filmvolumen mit regellos orientierten Kristalliten bestimmt (s. Tab. 6.2).

Die gleiche Analyse wurde für die auf SiN schmelzkristallisierten P3HT18 und P3HT3 Filme durchgeführt. In Abb. 6.10e sind für die P3HT3 Filme exemplarische XRR-Kurven gezeigt. Die (100) Reflexbreite der dicken P3HT3 Filme ist im Vergleich zu den SEP200 Filmen viel schmaler und im Bereich der Geräteauflösung. Das bedeutet, dass die hochorientierte Schicht entsprechend dicker als in den Filmen der P3HT Proben mit höheren MW ist. Die aus den XRR-Kurven mit der Scherrer-Analyse bestimmten Werte für L_{100} sind für die P3HT18 Filme in Abb. 6.10d und für die P3HT3 Filme in Abb. 6.10f als Funktion der Filmdicke dargestellt. Alle Ergebnisse befinden sich ebenfalls in Tab. 6.3.

Probe	D/nm	$\theta_{100}/^\circ$	β^{100}/mrad	$\beta_P^{100}/\text{mrad}$	L_{100}/nm	d_V/nm
P3HT18	8	-	-	-	-	-
	15	2,61	9,12	8,31	17	-
	114	2,65	3,60	2,79	52	62
	267	2,65	3,63	2,82	51	216
P3HT3	12	2,81	9,01	8,20	18	-
	73	2,81	1,92	1,12	130	-
	211	2,80	1,46	0,66	220	-
	487	2,80	1,76	0,96	152	27

Tabelle 6.3: Scherrer-Analyse der (100) Reflexbreite nach Gl. 3.24 ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$, $K = 0,94$) für die P3HT18 und P3HT3 Filme der Dicke D . Die Reflexverbreiterung β_P^{100} aufgrund der Kristallitdicke L_{100} in (100) Richtung wurde aus der gemessenen Reflexbreite β^{100} und Gl. 6.3 berechnet. Unter der Annahme $L_{100} = d_O$ wurde für die P3HT18 Filme mit Gl. 6.4 die Dicke d_V der Volumenschicht abgeschätzt. Für den 487 nm P3HT3 Film wurde der aus den Polfigurintensitäten abgeschätzte Wert verwendet (s. Abschn. 6.6).

6.3.4 Diskussion

Die Existenz der hoch orientierten kristallinen Schicht an der Filmoberseite und die Bestimmung ihrer Dicke ist damit für schmelzkristallisierte P3HT Filme eindeutig gezeigt worden. In P3HT hängen Alkylseitenketten an der kristallisierfähigen Thiophen-Hauptkette. Das macht es als seitenkettensubstituiertes Polymer mit den Poly-n-Alkyl Acrylaten vergleichbar, die eine amorphe Hauptkette haben [159, 160]. Aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der hydrophoben Atmosphäre orientieren sich die Seitenketten beider Systeme senkrecht zur Filmoberfläche in Richtung Luft [87, 167, 173]. Besonders kurze Seitenketten begünstigen dabei die Stabilität der orientierten Schicht [87]. Mit Röntgenspektroskopie und molekularmechnischen Berechnungen zeigten Oosterbaan et al., dass unter dieser Bedingung die Thiophenringe in einem Winkel von 67° zur Filmebene stehen, was ein Optimum für den Ladungstransport bedeutet [172]. Durch die orientierten Seitenketten ist eine Vorzugsrichtung für die Hauptketten vorgegeben. Mit Blick auf unsere Ergebnisse sind wir davon überzeugt, dass während des Abkühlens aus der Schmelze die Kristallisation von der Filmoberfläche im Sinne einer heterogenen Keimbildung beginnt. Aufgrund der π - π -Wechselwirkung zwischen den Thiophenringen wachsen die P3HT Kristallite als anisotrope Kristalle (Haarnadelkristalle) [174]. Daher findet das laterale Wachstum sehr schnell statt, sodass in kurzer Zeit die Filmoberfläche vollständig mit Lamellen gefüllt ist. Das gleichzeitige Kristallitwachstum in a-Richtung in die Filmtiefe ist begrenzt durch die hohe Keimdichte im Filmvolumen [54, 174]. Das würde die für dicke Filme gefundene maximale Schichtdicke $d_O^{max} \approx 53 \text{ nm}$ erklären. Es ist wahrscheinlich, dass die hier gezeigte Vorzugsorientierung der Ketten an der Filmoberseite gleichermaßen in gspincoateten Filmen unabhängig vom Substrat existiert und insbesondere auf unbehandelten Siliziumsubstraten die Filmstruktur sehr dünner Filme dominiert [166, 172].

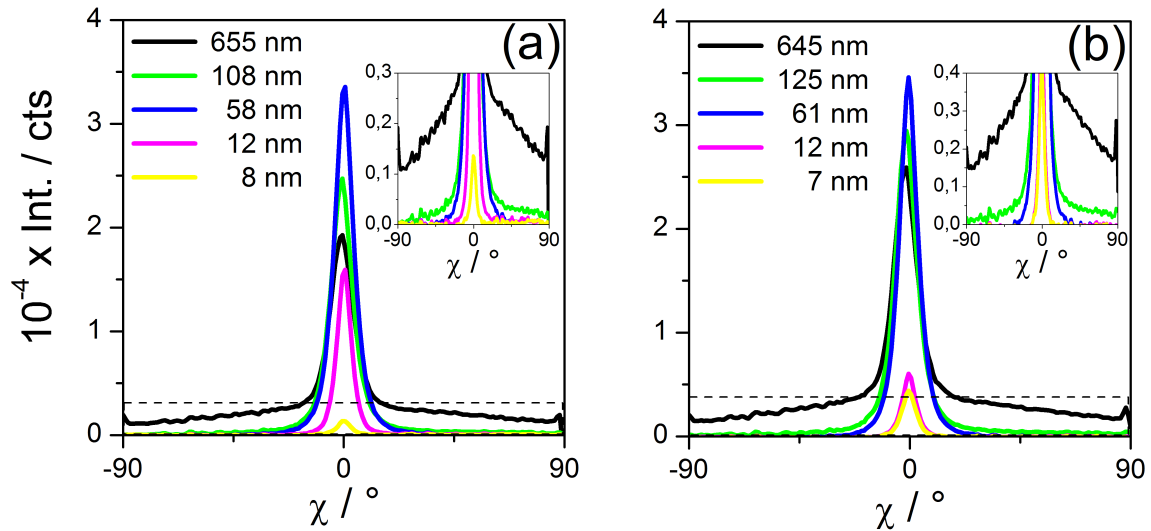


Abbildung 6.11: (100) Polfiguren für schmelzkristallisierte SEP200 Filme auf (a) SiN und (b) SiO₂/Si im Dickenbereich $7 \leq D \leq 655$ nm ($\alpha_i = 0,17^\circ$, $\lambda = 1,04$ Å). Für die Darstellung der Kurven wurde der Intensitätsuntergrund aufgrund von Luftstreuung abgezogen. Die gestrichelten Bereich sind jeweils vergrößert dargestellt.

6.4 Schicht regellos orientierter Kristallite im Filmvolumen

Die (100) Röntgenpolfiguren sind für einen weiten Dickenbereich $7 \leq D \leq 655$ nm in Abb. 6.11 gezeigt. Für die Filme mit $D \geq 100$ nm sind zwei Intensitätsverteilungen zu erkennen. Für alle Filmdicken auf beiden amorphen Substraten SiN und SiO₂/Si ist der Intensitätsbeitrag $I_O(\chi)$ bei $\chi = 0^\circ$ aufgrund der hoch orientierten kristallinen Schicht an der Filmoberseite zu sehen. Die Mosaizität der orientierten Kristallite auf beiden Substraten variiert leicht von $\pm(5 - 6)^\circ$ für die dicken Filme bis $\pm 3^\circ$ für den dünnsten Film. Für dünne Filme mit $7 \leq D \leq 61$ nm existiert ausschließlich die orientierte Schicht, da keine Intensität $I_V(\chi)$ für $|\chi| > 30^\circ$ auszumachen ist. Für die Filme mit $100 \leq D \leq 655$ nm ist hingegen in diesem Winkelbereich $I_V(\chi)$ deutlich zu erkennen. Das gleiche Ergebnis wurde für Polfigurmessungen in der Schulz-Geometrie erhalten (s. Abschn. 7.4.2).

Es wurde anhand der 2D-Polfigurmessungen überprüft, ob die zugeordneten Intensitäten $I_O(\chi)$ und $I_V(\chi)$ den in Abschn. 6.3.3 bestimmten Schichtdicken d_O und d_V entsprechen. Die integrierten Intensitäten I_i sollten somit proportional zu den Schichtdicken d_i ($i = V, O$) sein. Nach Anpassung eines Polynom fünften Grades an $I_V(\chi)$ für $|\chi| > 30^\circ$ und der Extrapolation für $\chi \rightarrow 0^\circ$, wurde $I_O(\chi)$ abgetrennt. Über

$$I_O = \int_{\chi_1}^{\chi_2} I_O(\chi) \sin \chi d\chi \quad (6.5)$$

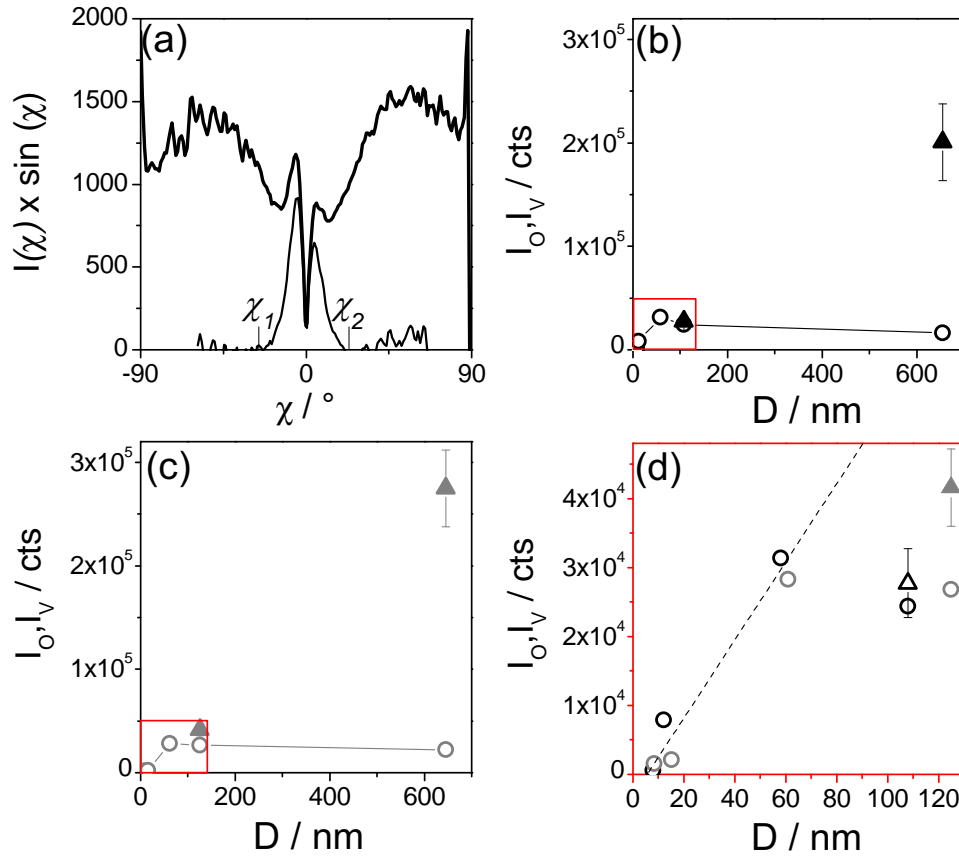


Abbildung 6.12: (a) Mit $\sin \chi$ multiplizierte (100) Polfigurintensitäten der hoch orientierten Schicht an der Filmoberseite, $I_O(\chi) \sin \chi$ (dünne Linie), und des gesamten SEP200 Films auf SiN mit der Dicke $D = 655$ nm, $I(\chi) \sin \chi$ (dicke Linie, vgl. die (100) Polfigur in Abb. 6.11a). Über die Integration beider Beiträge (Gl. 6.5 und 6.6) wurden die in (b)-(d) dargestellten Intensitäten, I_O und I_V , als Funktion der Filmdicke für die Filme (b) auf SiN und (c) auf SiO₂/Si erhalten. Der jeweils rot markierte Bereich ist in (d) für die Daten beider Substrate vergrößert dargestellt (SiN - schwarz, SiO₂/Si - grau).

und

$$I_V = \int_{-90^\circ}^{90^\circ} I(\chi) \sin \chi d\chi - I_O \quad (6.6)$$

wurden die integralen Intensitäten der beiden Schichten erhalten. Beispielhaft sind die Integranden der Gl. 6.5 und 6.6 für den SEP200 Film der Dicke $D = 655$ nm in Abb. 6.12a dargestellt. Die integralen Intensitäten I_O (Kreise) und I_V (Dreiecke) sind in Abb. 6.12b-d für die Filme auf SiN und SiO₂/Si als Funktion von D aufgetragen. Für die Analyse wurde auf die Polarisations- und Absorptionskorrektur verzichtet. Die Vernachlässigung der Absorption für Filme der Dicke $D \geq 600$ nm resultiert in einem relativen Fehler von weniger als $<8\%$. Hinzu kommen für alle Filmdicken die Fehler in den Intensitäten aufgrund der Unsicherheit in der Einstellung von α_i , dem Abzug

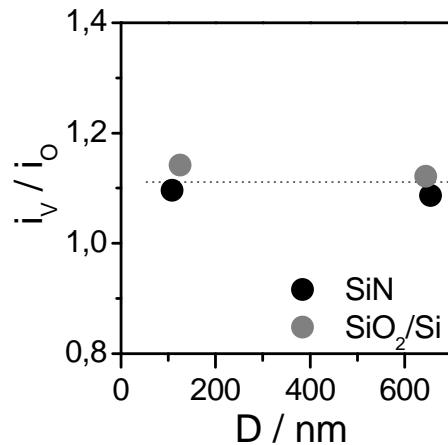


Abbildung 6.13: Das Verhältnis der auf die Schichtdicke normierten Intensitäten i_V und i_O zeigt die Konsistenz des Strukturmodells für die schmelzkristallisierten P3HT Filme.

der Untergrundintensität und der Abtrennung von $I_O(\chi)$ von $I_V(\chi)$. Für die Werte I_V wurde ein relativer Fehler von 13-18% abgeschätzt. Er basiert auf dem Vergleich der Werte von I_V der beiden dicksten Filme auf SiN und SiO₂/Si mit $D = 655$ nm und $D = 645$ nm. Aufgrund ihrer fast übereinstimmenden Dicke sollten hier gleiche Werte für I_V zu erwarten sein. Die Differenz in den Intensitäten beträgt aber $\Delta I_V \approx 74000$. Für den Film auf SiN ($I_V \approx 200000$) ergibt damit der relative Fehler $\Delta I_V / 2I_V \approx 0,18$.

Auf beiden Substraten steigt I_O für Filme bis 60 nm Filmdicke linear mit D an, wie es die gestrichelte Linie in Abb. 6.12d andeutet. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit dem Zusammenhang $d_O = f(D)$ in Abb. 6.10c für diesen Dickenbereich. Für die dickeren Filme bleibt I_O daher auch annähernd konstant, da hier die Dicke d_O nicht mehr mit der Filmdicke skaliert. Wie zu erwarten war, nimmt jedoch für $D \geq 100$ nm I_V mit D zu. Diese Filme haben sowohl die Schicht hoch orientierter, als auch die Schicht regellos orientierter Kristallite. Beispielsweise gilt $d_O \approx d_V$ für den 108 nm Film auf SiN und den 125 nm Film auf SiO₂/Si. Konsistent damit ist das Ergebnis $I_O \approx I_V$ für diese Filme. Es wurden weiterhin über i_V/i_O und

$$i_O = \frac{I_O}{d_O} \quad (6.7)$$

$$i_V = \frac{I_V}{d_V} \quad (6.8)$$

die auf die streuende Schichtdicke normierten Intensitäten für die dicken Filme verglichen. Das Verhältnis i_V/i_O (Abb. 6.13) ändert sich nicht merklich mit D . Die Schichtdicken sind also richtig abgeschätzt.

6.5 Adsorbierte Polymerschicht an der SiN/Film Grenzfläche

Aus den bisher gezeigten Messungen gibt es Hinweise, dass an der SiN/Film Grenzfläche eine Schicht adsorbierter Ketten existiert:

- Der dünnste Film auf SiN ($D = 8$ nm) zeigt eine deutlich veränderte lamellare Struktur (Abb. 6.4a), die eine durch die Wechselwirkung mit dem Substrat veränderte Morphologie vermuten lässt.
- Extrapoliert man die integrierte Intensität I_O (vgl. die gestrichelte Linie in Abb. 6.12d) für $I_O \rightarrow 0$, erhält man den Wert $d_a \approx 6-7$ nm.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden AFM-Messungen an der Oberseite und der Unterseite eines schmelzkristallisierten Films durchgeführt. Ein ca. 650 nm dicker SEP200 Film auf SiN wurde teilweise mit einem weiteren SiN-Substrat abgedeckt. Dieses Paket wurde mit Auflage von Gewichten in Stickstoffatmosphäre wie üblich aus der Schmelze kristallisiert. Nach Eintauchen in flüssigen Stickstoff wurde das obere SiN-Plättchen abgespalten. In Abb. 6.14a ist ein Ausschnitt des vom oberen SiN-Substrates unbedeckten Bereichs zu sehen, der die bekannte lamellare Struktur zeigt (vgl. Abb. 6.4d). Im Gegensatz dazu sind in Abb. 6.14b-d Filmgrenzflächen gezeigt, die während dem Kristallisieren aus der Schmelze teilweise im Kontakt mit SiN waren. Es sind deutlich Bereiche ohne und mit kristallinen Lamellen zu erkennen (durch weiß gestrichelte Linien abgegrenzt). In den amorphen Bereichen scheint die Kristallisation vollständig unterdrückt worden zu sein. Im Höhenbild sind sie um ca. 50 nm höher als die Bereiche mit Lamellen. In diesen höheren Bereichen war der Kontakt mit SiN gewährleistet. Im Vergleich dazu zeigten die an Luft kristallisierten Grenzflächen Rauigkeiten von ca. 16-20 nm (Abb. 6.14a und 6.4d). Möglicherweise verhinderte die durch die Substratverarbeitung bedingte Topographie, dass der Polymerfilm großflächig im Kontakt mit dem oberen SiN kommen konnte (s. Abb. 4.14b). Andererseits belegen die teilweise amorphen Oberflächenbereiche eine starke Polymer-Substrat-Wechselwirkung, die zu adsorbierten und immobilisierten Ketten auf SiN führt und daher ihre Fähigkeit zu kristallisieren stark einschränken.

Ähnliche Ergebnisse erhielten Oosterbaan et al. für auf SiO₂/Si gespincoatete P3HT Filme. Während an der Oberseite schwach ausgeprägte lamellare Strukturen beobachtet wurden, war die Filmunterseite im Kontakt zu SiO₂/Si der Morphologie nach amorph [175]. Selbst für schmelzkristallisierte P3HT Filme auf mit SAM beschichteten SiO₂/Si Substraten wurde ein ähnlich bemerkenswerter Unterschied gefunden: Während die Filmoberseite vollständig von kristallinen Lamellen bedeckt war, wies die Filmunterseite im Kontakt zur hydrophoben Monolage ungeordnete Lamellen mit stark reduzierter Dichte auf [163]. Diese Ergebnisse im Zusammenhang mit den hier gezeigten Messungen scheinen im Widerspruch zu der Annahme zu stehen, dass die Substrat-Grenzfläche durch eine hoch orientierte Kristallschicht dominiert wird [35].

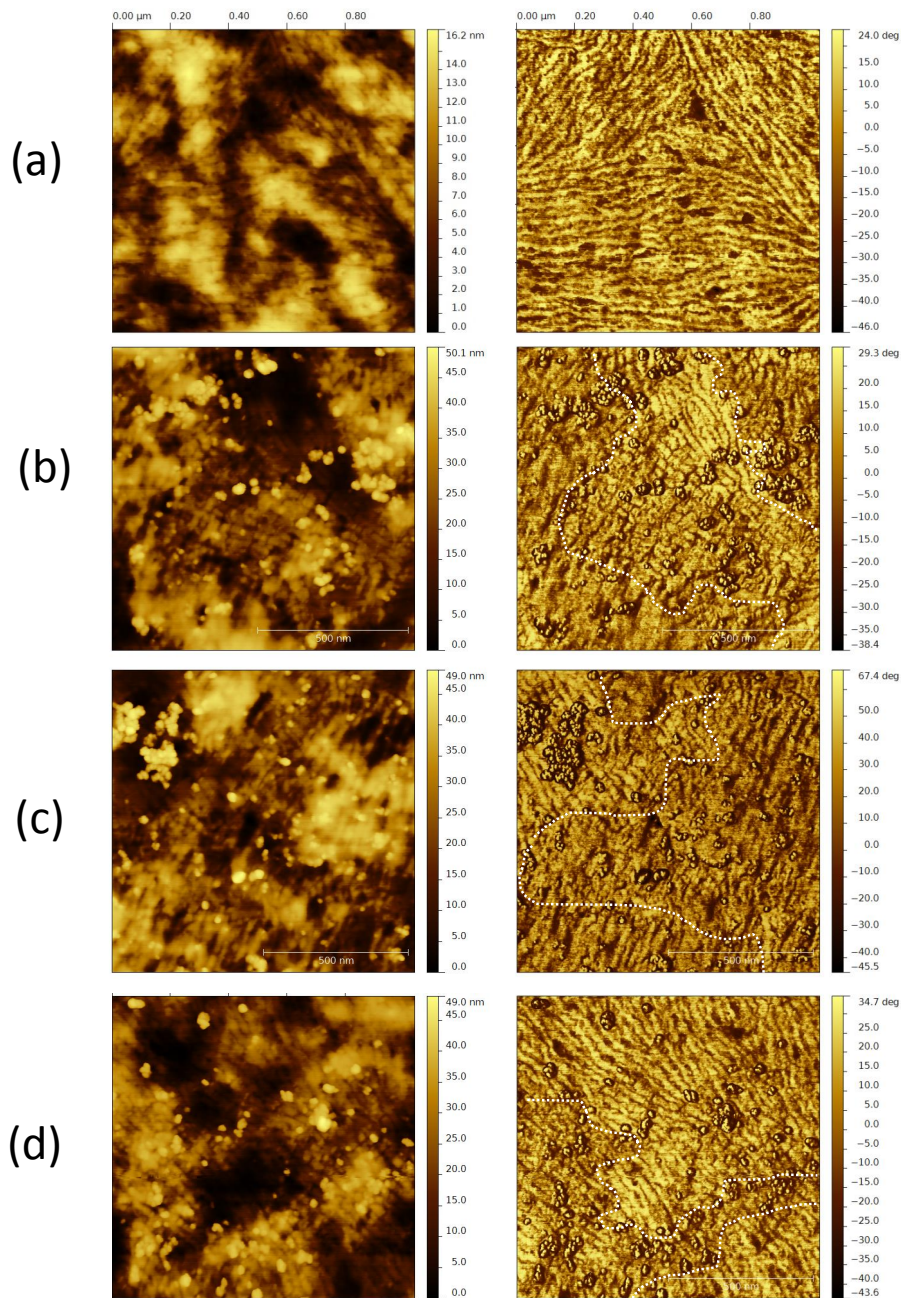


Abbildung 6.14: AFM-Höhen- (links) und AFM-Phasenbilder (rechts) eines schmelzkristallisierten SEP200 Films ($D \approx 650$ nm) auf SiN. In (a) ist die Filmoberfläche zu sehen, die ausschließlich Kontakt zum umgebenden Stickstoff während der Kristallisation hatte. Es wird die typische Lamellenstruktur aufgrund der Kristallitorientierung an dieser Grenzfläche gefunden. In (b)-(d) sind Oberflächenstrukturen gezeigt, die teilweise in direktem Kontakt mit SiN waren. Wo das geschehen ist, sind keine lamellaren Strukturen zu erkennen. Durch weiß gestrichelte Linien sind diese Bereiche von den Bereichen abgetrennt, in denen der Kontakt zu SiN nicht vollständig war. (Bildgrößen: $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)

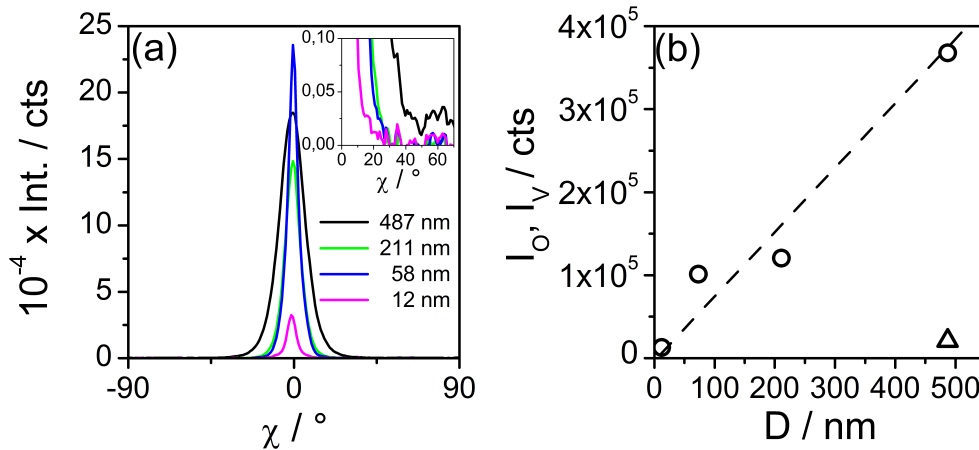


Abbildung 6.15: (a) (100) Polfiguren schmelzkristallisierter P3HT3 Filme aus GID-Messungen bei $\alpha_i = 0,17^\circ$. Der vergrößerte Bereich zeigt für den dicksten Film mit 487 nm Filmdicke abseits der Intensität $I_O(\chi)$ den Intensitätsbeitrag $I_V(\chi)$ von Kristalliten mit regelloser Orientierung. (b) Die über den Azimutwinkel integrierten (100) Reflexintensitäten der hochorientierten Schicht (I_O) und der Schicht mit regellos orientierten Kristallen (I_V) als Funktion von D .

6.6 Der Einfluss des Molekulargewichts auf die geschichtete Dünnschichtstruktur

Die in den Abschn. 6.3 bis 6.5 gezeigten Untersuchungen wurden anhand von Filmen der SEP200 Probe, einem kommerziellen Polymer mit breiter Molekulargewichtsverteilung (PDI = 1,91, $M_n = 19,5$ kg/mol), diskutiert. Ergänzende Strukturuntersuchungen von auf SiN schmelzkristallisierten P3HT3 und P3HT18 Filmen wurden durchgeführt (s. Tab. 4.1). Die Probe P3HT18 hat ein ähnlich hohes Molekulargewicht wie SEP200 aber eine enge Molekulargewichtsverteilung (PDI = 1,15, $M_n = 27,2$ kg/mol). Die P3HT3 Probe ist dagegen ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht (PDI = 1,15, $M_n = 5,2$ kg/mol), deren kristalline Struktur schon in Abschn. 6.2 analysiert wurde.

Die P3HT18 Filme mit Filmdicken zwischen $8 \leq D \leq 267$ nm zeigten das gleiche strukturelle Verhalten wie die SEP200 Filme. In Abb. 6.3b ist exemplarisch die GID-Messung an einem 267 nm dicken P3HT18 Film gezeigt. In den einfallswinkelabhängigen Messungen an diesem Film ist für $\alpha_i = 0,05^\circ$ nur der Intensitätsbeitrag $I_O(\chi)$ zu beobachten, für $\alpha_i = 0,17^\circ$ zusätzlich $I_V(\chi)$ (s. Abb. A.6a). Die GID-Messungen der dünnen Filme mit $D < 100$ nm wiesen nur $I_O(\chi)$ auf. Die in Abb. 6.10d gezeigten Kristallitdicken L_{100} , also die Dicken d_O , zeigen die gleiche Abhängigkeit von D wie in Abb. 6.10c für die SEP200 Filme.

Alle P3HT3 Filme mit Filmdicken zwischen $12 \leq D \leq 487$ nm wiesen eine Filmstruktur auf, die nur aus stark orientierten Kristalliten besteht. Die (100) Polfiguren in Abb. 6.15a zeigen alle den enorm starken Intensitätsbeitrag $I_O(\chi)$ (vgl. Abb. A.6b).

Nur der dickste Film ($D = 487$ nm) hat ein schwaches Signal $I_V(\chi)$ aufgrund isotrop orientierter Kristallite. Für $D \leq 211$ nm ist nur $I_O(\chi)$ zu erkennen. Wie zu erwarten war, hängt die integrale Intensität I_O linear mit der Filmdicke zusammen (s. Abb. 6.15b und Gl. 6.5). Aus dem Vergleich von I_V und I_O wurde $d_O \approx 460$ nm für diesen Film abgeschätzt.

Die Dicke d_O der orientierten Schicht und damit die gesamte vertikale Filmstruktur wird demnach durch das Molekulargewicht bestimmt. Für P3HT3 wurde in Abschn. 6.2 gezeigt, dass auch im dünnen Film selbst die Seitenketten kristallisieren. Vermutlich erhöht dieser Umstand die Kristallwachstumsgeschwindigkeit in a-Richtung, hier in vertikaler Richtung des Films, so dass stets der gesamte Film von der orientierten Struktur durchdrungen ist.

6.7 Zusammenfassung, Strukturmodell und Ausblick

In diesem Kapitel wurde ein vollständiges Strukturmodell für die vertikale Schichtung innerhalb eines schmelzkristallisierten P3HT Films auf SiN abgeleitet, das in Abb. 6.16 skizziert ist. Dünne Filme mit Filmdicken zwischen $7 \leq D \leq 60$ nm werden im Rahmen des Modells mit zwei Schichten (s. Abb. 6.16a), dicke Filme mit $D \geq 100$ nm durch drei Schichten beschrieben (s. Abb. 6.16b). An der Filmoberfläche befindet sich immer eine Schicht hoch orientierter Kristallite (mit der Schichtdicke d_O), an der Substratgrenzfläche eine Schicht mit adsorbierten Ketten (d_a). In den dicken Filmen befindet sich dazwischen eine Schicht mit volumenartigen Eigenschaften, d.h. einer isotropen Kristallitorientierung (d_V).

Anhand von einfallswinkelabhängigen Röntgenmessungen (GID) ist gezeigt worden, dass nach langsamen Abkühlen aus dem geschmolzenen Zustand an der freien Oberfläche die kristallinen Bereiche stark orientiert sind. Die a-Richtung der Kristallstruktur steht senkrecht zur Filmebene, und der Grad der Orientierung - die Mosaizität - bewegt sich im Bereich weniger Grad ($< 10^\circ$). Dementsprechend wurden in den AFM-Aufnahmen von der Filmoberseite stets hochgeordnete Lamellen beobachtet. Über die durch Analyse der Röntgenreflexbreiten erhaltenen Kristallitdicken in a-Richtung wurde d_O bestimmt. Dadurch konnten ebenso Werte für d_V abgeschätzt werden. Der Grad der Orientierung und ebenso die Dicke d_O sind durch das Molekulargewicht bestimmt. Für das niedermolekulare P3HT3 enthält nahezu der gesamte Film im hier untersuchten Dickenbereich stark orientierte Kristallite. Die Dicke der durch adsorbierte Polymerketten weitesgehend amorphen Schicht beträgt näherungsweise $d_a \approx 5-7$ nm. Ihre Existenz wurde durch AFM-Messungen an der Unterseite eines Films auf SiN nachgewiesen. Das Strukturmodell für Filme auf SiN kann als Ausgangspunkt dienen, um die in Kap. 7 vorgestellten kalorimetrischen Messungen an den dünnen Filmen zu verstehen. Die Oberfläche der aktiven Fläche des Chip Sensors besteht nämlich aus SiN.

Als Vergleichssubstrat diente SiO_2/Si . In dieser Arbeit wurde auch auf SiO_2/Si die Existenz der hochorientierten und der volumenartigen Schicht gezeigt. Im Gegensatz zum Modell von Jimison et al. [35] ist zu vermuten, dass wie auch für SiN

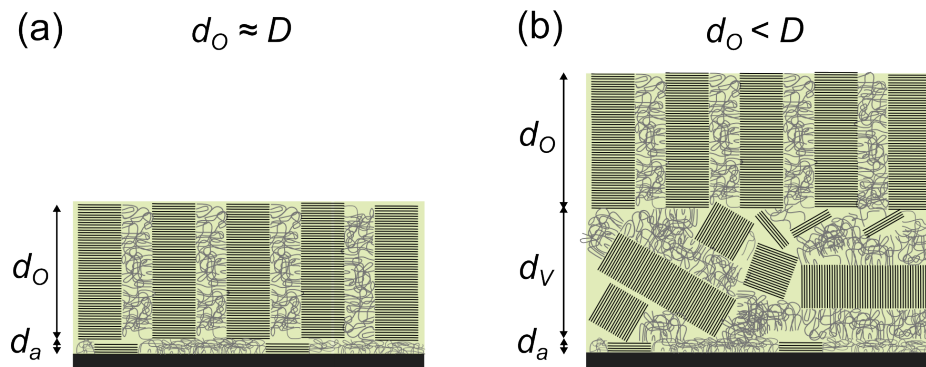


Abbildung 6.16: Auf SiN schmelzkristallisierte P3HT Filme hoher Molekulargewichte mit Filmdicken zwischen $7 \leq D < 100$ nm weisen eine Schicht aus hoch orientierten Kristalliten an der Film/Luft Grenzfläche auf (Schichtdicke d_O). Dicke Filme ($D \geq 100$ nm in (b)) haben zusätzlich eine darunter liegende Schicht der Dicke d_V mit isotrop orientierten Kristalliten. In diesem Fall ist d_O nicht mehr stark von der Filmdicke abhängig. An der Grenzfläche zum Substrat sind die Polymerketten innerhalb einer Schicht der Dicke d_a teilweise irreversibel adsorbiert, so dass dort die Kristallisation nur eingeschränkt stattfindet.

an der Filmunterseite eher adsorbierte und nicht kristallisierte Ketten dominieren, anstatt einer hoch orientierten kristallinen Schicht.

Die detaillierte Strukturbildung *in-situ* während der nichtisothermen Kristallisation aus dem geschmolzenen Zustand bleibt an dieser Stelle offen. Wir vermuten, dass die Kristallisation an der Filmoberseite beginnt und sich in das Filmvolumen hinein fortsetzt. Das naheliegende Experiment sind temperaturabhängige GID-Messungen mit variierendem Einfallswinkel. Somit könnte nachgewiesen werden, dass an der Oberfläche schon Kristallite bestehen, während das Filmvolumen noch im amorphen Zustand ist. Um das Filmmodell weiter zu verifizieren, könnte mittels eines fokussierten Ionenstrahls (*focused ion beam*) die Oberflächenschicht um mehr als d_O abgetragen werden. Die darunter liegende Schicht mit isotrop orientierten Kristalliten dürfte eine völlig andere Struktur in den AFM-Aufnahmen liefern. Zusätzlich könnte die vertikale Schichtstruktur auch durch Transmissionselektronenmikroskopie an Filmquerschnitten gezeigt werden.

Kapitel 7

Kristallinität und Kristallisationskinetik dünner P3HT Filme

7.1 Einleitung und Fragestellung

Im Kapitel 5 wurde die Kristallinität in makroskopisch großen P3HT Proben auf einer absoluten Skala bestimmt und in Abhängigkeit verschiedener Parameter näher untersucht. Um die Kristallinität in dünnen Polymerfilmen mit Filmdicken D in der Größenordnung von ca. 100 nm bestimmen zu können, steht man grundsätzlich vor denselben Herausforderungen wie dort dargestellt. Gerade die Längenskala von 100 nm ist für den Anwendungsbereich der P3HT Filme äußerst interessant. Daher ist es wünschenswert eine einfache Methode für die Kristallinitätsbestimmung in dünnen P3HT Filmen, aber auch für andere polymere Materialien verfügbar zu haben. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die ultraschnelle Kalorimetrie eine attraktive und anwendbare Methode für diese Aufgabe ist. Röntgenmessungen mit einer quantitativen Auswertung sind im Vergleich dazu aufwendig und schwierig durchzuführen.

Es können spektroskopische Methoden zur Bestimmung der Kristallinität verwendet werden. In der UV-VIS Absorptionsspektroskopie wurden kettenkonformationsabhängige Absorptionsbanden, die entweder zu vollständig gestreckten (*all-trans*) oder zu knäuelartigen Kettensegmenten gehören, separiert um anhand ihrer Intensitätsverhältnisse die Kristallinität zu bestimmen [5, 36, 176]. Die Intensität der zur *all-trans*-Konformation gehörenden Absorptionsbande kann aber durch die Orientierung der gestreckten Ketten im dünnen Film beeinflusst sein [176]. Die quantitative Analyse der UV-VIS Absorptionsspektren, die auf dem durch Spano vorgeschlagenen Modell beruht [38, 177, 178], bestimmt neben Aussagen über elektronische und morphologische Eigenschaften der Probe auch den Anteil hochgeordneter Aggregate, der als Maß für die Kristallinität interpretiert werden kann. Die Analyse von Banden in IR-Spektren ist durch die gleichen Bedingungen limitiert (Separation der Banden, Orientierung der Ketten hinsichtlich des \vec{E} -Feld Vektors) [37, 179].

Röntgenbeugungsmessungen an dünnen Filmen unter streifendem Einfall erlauben hingegen alle Kristallitorientierungen in einem dünnen Film zu erfassen, wenn eine vollständige oder näherungsweise vollständige Polfigur gemessen werden kann (s. Abschn. 3.4.2 und Ref. [35]). Aus Messungen in verschiedenen Röntgengeometrien wurde auf diese Weise eine vollständige Polfigur und über die Integration dieser die Kristallinität auf einer relativen Skala für dünne gespincoatete P3HT Filme auf hydrophoben amorphen Substraten bestimmt [35, 138]. Hierfür muss jedoch ein bestimmtes Strukturmodell für die vertikale Morphologie des Films angenommen werden um die Intensitäten der unterschiedlich orientierten Kristallitanteile normieren zu können. Von denselben Autoren wird darüber hinaus in Frage gestellt, ob der aus den UV-VIS Absorptionsspektren bestimmte Anteil der Aggregate direkt mit der Kristallinität vergleichbar ist [35].

Eine Sonderstellung nimmt die Herstellung dünner Polymerfilme mittels Mehrschichtextrusion (*Multilayer Coextrusion*) und deren Untersuchung ein [15, 180–182]. Die resultierende Probe ist ein Schichtsystem, das sich aus zwei oder drei abwechselnden Polymermaterialien in bis zu 1000 Schichten aufbaut, deren einzelne Schichtdicken bis hinunter auf 10 nm eingestellt werden können. Damit kann letztlich die Polymerkristallisation unter eingeschränkten Bedingungen untersucht werden, wobei die Probe selber makroskopische Dimensionen hat und daher zum Beispiel mit konventioneller DSC oder Röntgenstreumethoden untersucht werden kann. Der direkte Vergleich dieser Ergebnisse zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Filmen mit einer Grenzfläche zu einem festen anorganischen Substrat und einer zur Luft scheint jedoch nur teilweise möglich.

Eine einfache, quantitative Methode zur Bestimmung der Kristallinität in einem dünnen Film auf einem festen Substrat, für die die Kristallitorientierung nicht berücksichtigt werden muss, scheint es bisher nicht zu geben.

Mit den eben beschriebenen Methoden wurde die Kristallinität verschiedener Polymere in Abhängigkeit der Film- oder Schichtdicke untersucht. Filme aus Poly(di-n-hexylsilan) auf amorphen Substraten zeigten für verschiedene Molekulargewichte eine deutliche Reduktion der Kristallinität im Bereich von $D = 30\text{-}50\text{ nm}$ [5, 36, 176]. Für isotherm kristallisierte Polyethylenoxid (PEO) Filme auf SiO_2/Si -Substraten wurde dies schon bei $D = 200\text{ nm}$ beobachtet. Für 25 nm dicke Filme ist die Kristallinität um den Faktor 2 gegenüber den 200 nm dicken Proben reduziert [37]. Diese Beobachtung wurde auch für dünne in glasiges Polystyrol eingebettete PEO Schichten gemacht [180], sowie für die Kristallinität von Poly- ϵ -Caprolacton (PCL) innerhalb von PCL/PMMA Mehrschichtsystemen [181]. Andererseits wurde für PCL in PCL/PS Mehrschichtsystemen keine reduzierte Kristallinität gefunden [181]. Versteht man die Schichtdicke D als die Kristallisation einschränkende geometrische Größe, lassen sich diese Ergebnisse auch mit der Polymerkristallisation in zylindrischen Nanoporen mit Wänden aus Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom Porendurchmesser d_P vergleichen. Mittels DSC-Experimenten an linearem Polyethylen [183], isotaktischem Polypropylen (i-PP) [184] und PEO [185] zeigte sich, dass auch deren Kristallinität durch die Einschränkung in den zylindrischen Nanoporen mit Durchmessern $15 \leq d_P \leq 400\text{ nm}$ drastisch reduziert ist.

Durch die quantitative Analyse von UV-VIS Spektren wurde ein Aggregatanteil von ca. 50% in 100 nm dicken bei hohen Temperaturen getemperten - aber nicht schmelzkristallierten - P3HT Filmen ermittelt [38], ohne jedoch eine mögliche anisotrope Aggregat- (Kristallit-) Orientierung zu berücksichtigen. Die Kristallinität gespincoateter P3HT Filme auf hydrophoben Substraten wurde durch Röntgenmessungen untersucht, allerdings nur für Filmdicken im Bereich $5 \leq D \leq 100$ nm. Ab ca. 30 nm und darunter wurde für Filme auf SiO₂/Si oder auf durch selbstorganisierte Monoschichten (SAM) modifizierte Substrate eine reduzierte Kristallinität bestimmt [35].

Eine Untersuchung der Kristallinität schmelzkristallisierter P3HT Filme über einen weiten Filmdickenbereich existiert bisher nicht.

Der Grund für die verringerten Kristallinitäten in geometrisch eingeschränkten Systemen wie den dünnen Filmen wird in der aktuellen Literatur aus unterschiedlichen Sichtweisen diskutiert. Eine häufige Beobachtung ist, dass die Kristallisationsrate in dünnen Filmen gegenüber Volumenproben stark reduziert ist [14]. Experimentell wird das in der steigenden Kristallisationszeit $t_{1/2}$ [16, 156] und an verlangsamt linearen (lamellaren) Wachstumsgeschwindigkeiten festgestellt [37, 186, 187]. Drei mögliche Ansätze werden zur Erklärung für diese Beobachtungen herangezogen:

1. Die beobachtete Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_g für dünner werdende Filme wird einer verringerten Kettenmobilität auf der Längenskala der Kettensegmente und damit einer reduzierten Wachstumsrate zugeordnet [37, 186]. Für die Mehrzahl polymerer Systeme wurde jedoch eine T_g -Reduktion beobachtet. Die veränderte Kettendynamik in dünnen Filmen wird aktuell noch kontrovers diskutiert [188].
2. Es wurde eine Schicht irreversibel adsorbierter Moleküle an der Film/Substrat Grenzfläche vorgeschlagen, die zu reduzierter Kettenmobilität (Diffusion) und entsprechend reduzierter Kristallisationsrate führt [16, 151, 156]. Die Reduktion der segmentellen und der diffusiven Kettenmobilität an der Grenzfläche sei ausreichend, um die Kettendiffusion bis weit in das Filmvolumen hinein zu beeinflussen. Damit wird die unter 1. implizit vorangestellten Annahme in Frage gestellt, dass auch in dünnen Filmen die molekulare Diffusion an die segmentelle Beweglichkeit gekoppelt sei. Die Messung der Diffusivität langer PS-Ketten in dünnen Filmen auf Silizium als Funktion des Abstands vom Substrat scheinen dieses Bild zu bestätigen. Um eine Größenordnung kleinere Diffusionskoeffizienten als im Vergleich zu Volumenproben wurden selbst für Polymerketten beobachtet, die weit genug vom Substrat entfernt waren, als dass einzelne Monomere der Kette mit der Oberfläche wechselwirken konnten ($10 \times R_g!$) [189].
3. Die durch das kleine Volumen verringerte Keimbildung und die geometrischen Einschränkungen auf das sphärolitische Wachstum resultieren in einer veränderten Kinetik [156, 180, 187, 190].

In diesem Kapitel soll zunächst mittels ultraschneller Kalorimetrie die Kristallinität dünner P3HT Filme auf festen Substraten mit amorpher Struktur bestimmt werden.

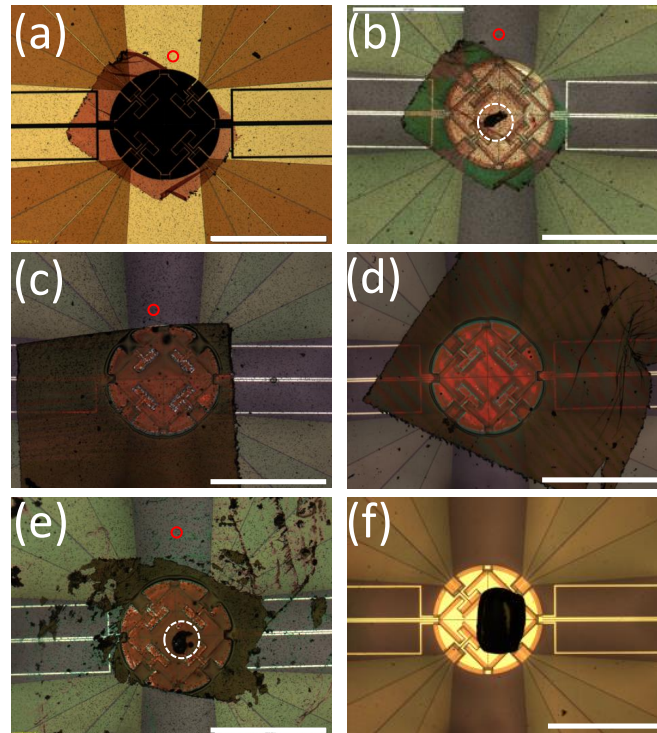


Abbildung 7.1: Mikroskopiebilder von dünnen SEP200 Filmen auf den Flash DSC Sensoren. Ein Film der Dicke $D = 66$ nm (a) nach der Präparation und (b) nach der Messung. Nach wiederholtem Aufschmelzen und Abkühlen sind die (c) 142 nm, (d) 105 nm, (e) 287 nm und (f) 10 μm dicken Filme im Bereich der aktiven Sensorfläche deutlich verändert. Die weiß gestrichelten Kreise zeigen Indiumstücke an, die nach den erfolgten Messungen auf die Filme gelegt wurden. Die punktierten, lateral wenige μm großen Partikel (rote Kreise) auf der Oberfläche der meisten Sensoren sind bis zu 300 nm hohe Erhebungen über der SiN Oberfläche (s. Abb. 4.9 und 4.10). Skala: 500 μm .

Dafür wird in Abschn. 7.2 auf Aspekte eingegangen, die die Anwendbarkeit der Methode zeigen. Die Kristallinität ist eine filmdickenabhängige Größe, wenn die Proben langsam unterhalb die Glasübergangstemperatur T_g abgekühlt werden. In Abschn. 7.3 werden die Kristallisationskinetik beeinflussende Parameter untersucht. Durch die Polfiguranalysen von Synchrotron- und Diffraktometermessungen in Abschn. 7.4 wird herausgearbeitet, ob die Kristallinität auch auf diese Art bestimmt werden kann. Es zeigt sich, dass das prinzipiell möglich, aber auch je nach Methode limitiert ist. Ein direkter Vergleich zu den kalorimetrischen Messungen ist aber wegen den unterschiedlichen kinetischen Bedingungen nicht möglich.

7.2 Flash DSC Messungen

Wie in Abschn. 4.5.2 beschrieben, wurden mittels einer Transfermethode dünne P3HT Filme mit Filmdicken von $26 \text{ nm} \leq D \leq 10 \mu\text{m}$ auf die aktive Fläche A_a des Flash DSC Sensors gebracht (Abb. 7.1). Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür die kommerziell

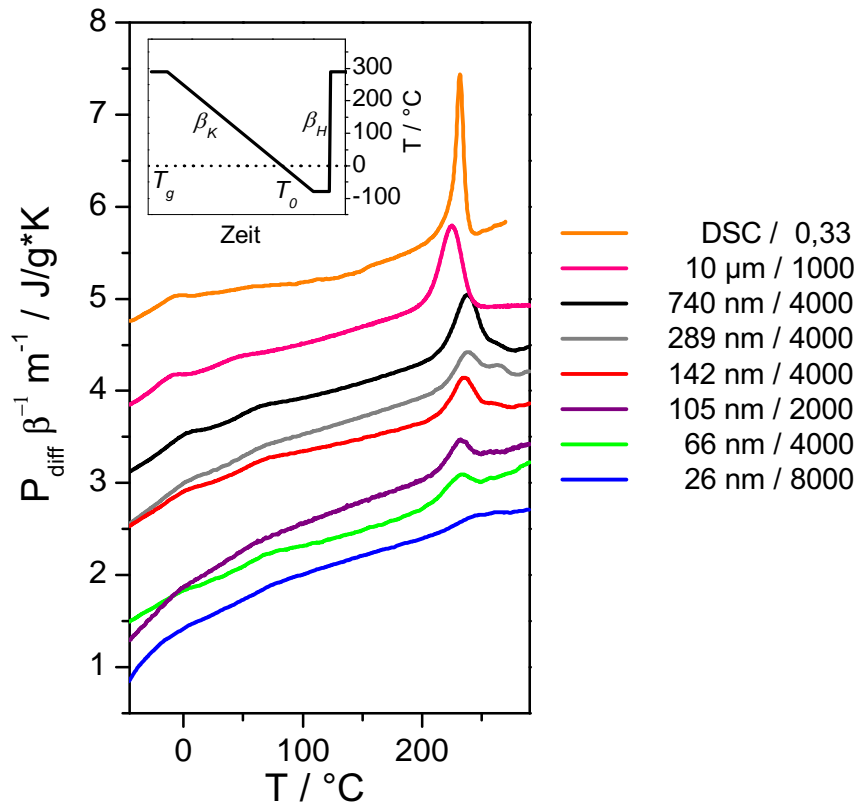


Abbildung 7.2: (a) Auf Heizrate und Probenmasse normierte Heizkurven nach langsamen Abkühlen der SEP200 Filme ($\beta_K = 0,33 \text{ K/s} = 20 \text{ K/min}$). Zum Vergleich ist auch die konventionelle DSC-Messung gezeigt (orange). Die Kurven sind aus Gründen der Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben. Zur Filmdicke sind noch die verwendeten Heizraten β_H in K/s angegeben. Einschub: Schematischer Temperaturverlauf. Aus dem geschmolzenen Zustand bei $T = 290^\circ\text{C}$ wurden die SEP200 Filme mit der Kühlrate $\beta_K = 0,33 \text{ K/s}$ auf $T_0 = -80^\circ\text{C}$ unterhalb die Glasübergangstemperatur T_g abgekühlt und dann mit der Heizrate β_H aufgeheizt.

erhältliche Probe SEP200 verwendet (Tab. 4.1). Zusätzlich wurden innerhalb einer Bachelorarbeit von Andreas Rinscheid die speziell synthetisierten Proben P3HT3 und P3HT18 untersucht [191]. Durch die aktive Fläche des Sensors ist Siliziumnitrid (SiN) mit amorpher Oberflächenstruktur als Substrat für diese Proben vorgegeben (Abschn. 4.3.1). In Abb. 7.2 sind Flash DSC Heizkurven für aus der Schmelze von $T = 290^\circ\text{C}$ langsam abgekühlte SEP200 Filme dargestellt. Die Kühlrate betrug $\beta_K = 0,33 \text{ K/s} = 20 \text{ K/min}$ und die Heizrate $1000 \leq \beta_H \leq 8000 \text{ K/s}$ je nach Probenmasse. Das Messsignal P_{diff} wurde auf Heizrate und Probenmasse normiert, um die Kurven untereinander vergleichen zu können. Zusätzlich ist auch eine herkömmliche DSC-Messung gezeigt ($\beta_K = \beta_H = 20 \text{ K/min}$). Unabhängig von der Filmdicke besitzen alle Kurven ähnliche Charakteristika: den als Stufe erkennbaren Glasübergang bei $T_g \approx 0^\circ\text{C}$, den ausgeprägten Schmelzpeak im

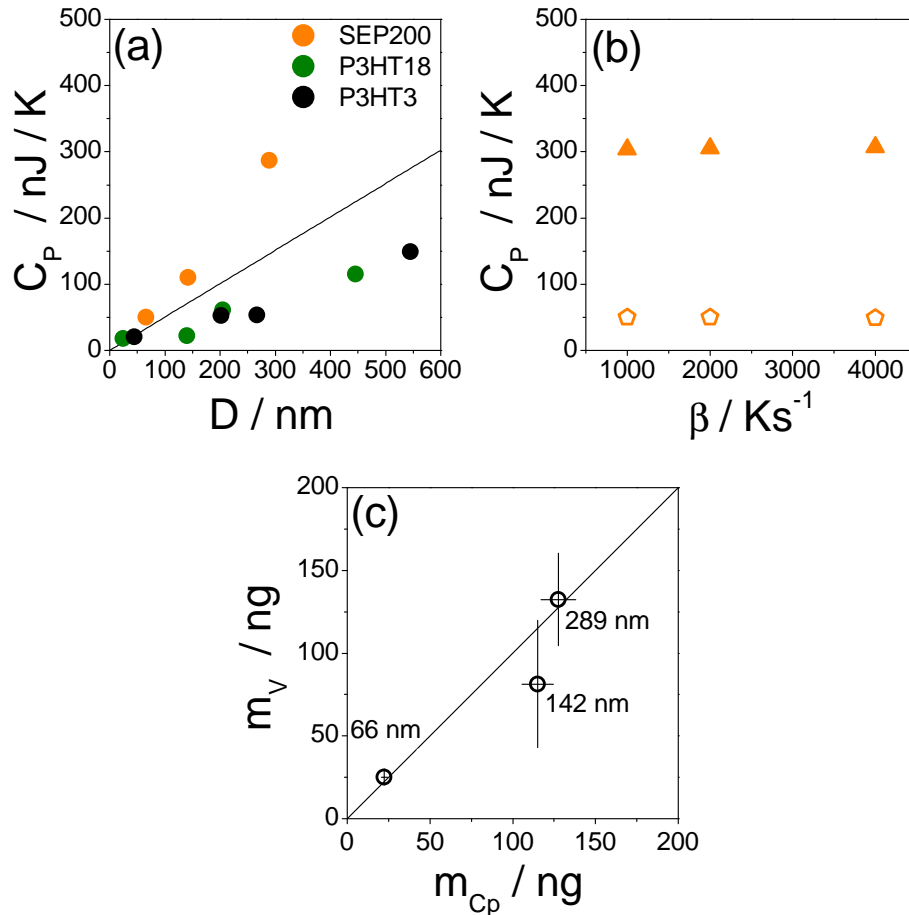


Abbildung 7.3: Mit Gl. 4.14 bestimmte (a) Wärmekapazitäten $C_p = mc_p$ als Funktion der Filmdicke D für dünne P3HT Filme der Proben SEP200 (orange), P3HT3 (schwarz) und P3HT18 (grün). Die Gerade entspricht der Wärmekapazität $C_P = A_a \rho c_p D$ für einen dünnen Film der Dicke D , der exakt die aktive Fläche A_a bedeckt. Der Anstieg beträgt $A_a \rho c_p = 0,504 \text{ nJ}/(\text{K nm})$ [$\rho = 1,14 \text{ g}/\text{cm}^3$, $c_p = 2,25 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, $A_a = 196350 \mu\text{m}^2$] (b) Die Wärmekapazität C_p als Funktion der Heiz- und Kühlraten β für P3HT Filme (SEP200) mit 66 nm (Fünfecke) und 289 nm (Dreiecke) Filmdicke. (c) Die Masse der SEP200 Dünnschichtproben m_V aus dem abgeschätzten Probenvolumen (Filmdicke mit Hilfe von AFM, Fläche aus den Mikroskopiebildern) im Vergleich zu den aus der Wärmekapazität bestimmten Massen m_{c_p} .

Temperaturbereich $150 \leq T \leq 270^\circ\text{C}$ und einen weiteren endothermen Beitrag zwischen $50 \leq T \leq 70^\circ\text{C}$, der dem Schmelzen der Seitenketten in den Kristalliten zugeordnet werden kann [47]. Ist die Filmfläche A deutlich größer als die aktive Fläche des Sensors, kann es ein weiteres schwaches Schmelzsignal an der Hochtemperaturflanke der Schmelzpeaks geben. Ab einer Filmdicke von $D = 289\text{ nm}$ wird der Hauptschmelzpeak graduell mit der Filmdicke kleiner. Aus der Fläche unter dem Schmelzpeak wurde die Schmelzenthalpie ΔH durch Integration über den Temperaturbereich ΔT gewonnen (s. Tab. 7.1).

Für die Bestimmung der spezifischen Schmelzenthalpie ΔH_m - oder der Kristallinität - muss die Probenmasse bekannt sein, die im Fall der Dünnschichtproben über eine Wägung nicht mehr zugänglich ist. Durch eine Messung bei gleicher Heiz- und Kühlrate (s. Abb. 4.12) wurde mit Anwendung von Gl. 4.14 die Wärmekapazität $C_p(T') = m c_p(T')$ bei der Temperatur T' , und mit bekannter spezifischer Wärmekapazität $c_p(T')$ auch die Probenmasse bestimmt [122, 124]. Im Folgenden wird gezeigt, dass das eine verlässliche und reproduzierbare Vorgehensweise ist.

Die Wärmekapazitäten $C_p(T')$ ($T' > T_m$) sind als Funktion der Filmdicke D in Abb. 7.3a für die verschiedenen Materialien aufgetragen. Alle Wärmekapazitäten liegen im Bereich der eingezeichneten Geraden $C_P = \rho c_p A_a D$, die die Wärmekapazität dünner Filme beschreibt, die exakt die aktive Fläche A_a bedecken würden. Die Wärmekapazitäten der exemplarisch ausgewählten SEP200 Proben liegen oberhalb der Geraden. Aus den Mikroskopieaufnahmen in Abb. 7.1a,c,e geht damit übereinstimmend hervor, dass deren Filmfläche A größer als die aktive Fläche ist, $A \geq A_a$. Im Vergleich dazu liegen die Wärmekapazitäten der P3HT3 und P3HT18 Proben unterhalb der Geraden, da für diese Filmflächen $A \leq A_a$ gilt [191]. Einerseits sollte die Filmfläche $A < A_a$ gewählt werden, da nur A_a verlässlich das Temperaturprogramm über den Widerstandsheizler erfährt und jenseits von A_a die Temperatur exponentiell mit dem Abstand zum Zentrum abfällt [124]. Andererseits ist das Messsignal proportional zur Probenfläche, $P_{diff} \sim m \sim A$, daher sollte A möglichst maximiert werden, idealerweise auf $A \approx A_a$.

Wie in Abschn. 4.3.4 angesprochen, wurde für die verwendete Methode zur Bestimmung der Wärmekapazität keine Leermessung abgezogen, da sich die thermische Verlustfunktion $P_{diff}^{loss}(T)$ mit einer Probe auf dem Sensor drastisch ändert. Es wurde diskutiert, dass oberhalb einer kritischen Rate β_c die Verlustfunktion von der Rate β abhängt, jedoch für die in dieser Arbeit verwendeten Proben nur maximal 7% zur Höhe des Messsignals beiträgt. Um einen Einfluss von $P_{diff}^{loss}(T) = f(\beta)$ auszuschließen, wurde für zwei ausgewählte Filme C_p als Funktion von β ($\beta > 1000\text{ K/s}$) bestimmt und in Abb. 7.3b aufgetragen. Die bestimmte Wärmekapazität ist demnach unabhängig von β und daher ist es eine vernünftige Näherung $P_{diff}^{loss}(T)$ zu vernachlässigen.

Aus der DSC-Messung (s. Abb. 4.12b) ist die spezifische Wärmekapazität der Probe SEP200 bekannt: $c_p(T') = 2,25\text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ für $T' = 260^\circ\text{C}$. Mit diesem Wert wurde über

$$m_{c_p} = \frac{C_p(T')}{c_p(T')} \quad (7.1)$$

die Probenmasse der dünnen Filme berechnet. In Tab. 7.1 sind die Probenmassen m_{c_p} aufgeführt. Zusätzlich wurde an einigen Proben (66 nm, 142 nm und 289 nm in Abb.

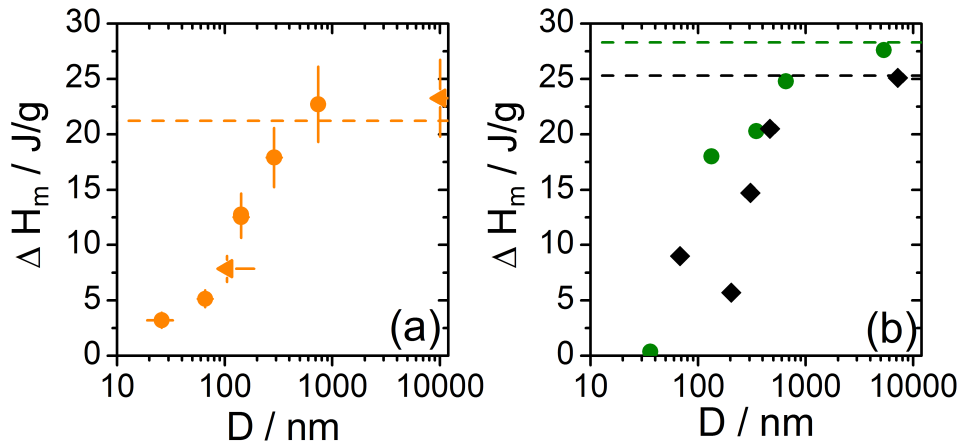


Abbildung 7.4: Schmelzenthalpien als Funktion der Filmdicke, gewonnen aus der Integration der Fläche unter dem Schmelzpeak und der Probenmasse m_{c_p} für (a) SEP200 Filme und für (b) P3HT18 (Kreise) und P3HT3 Filme (Rauten). Alle Filme wurden aus der Schmelze mit der Rate $\beta_K = 0,33 \text{ K/s}$ auf $T_0 = -80^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die gestrichelten Linien geben die in der gewöhnlichen DSC bestimmten Schmelzenthalpien ΔH_m^V für die jeweiligen makroskopischen Proben an. In (a) stehen die unterschiedlichen Symbole für verschiedene Qualitäten der Sensoroberflächen. Die meisten Sensoren (Kreise) wiesen starke Unebenheiten auf (s. Abb. 7.1a-c und e), während zwei Sensoren (Dreiecke) eine sehr glatte Oberfläche hatten (s. Abb. 7.1d und f). Die Fehlerbalken für ΔH_m resultieren aus der Fehlerabschätzung für m_{c_p} . Die in (b) gezeigten Daten sind im Rahmen der Bachelorarbeit von A. Rinscheid erhoben worden [191].

7.1) die Masse $m_V = \rho A D_{AFM}$ über das Volumen der Probe abgeschätzt. Dabei wurde die Filmfläche A aus den Mikroskopieaufnahmen durch Anpassung eines Polygons an den Filmumriss und anschließender Integration der Fläche durch die Bildbearbeitungssoftware (OLYMPUS Stream Version 1.7) bestimmt. Für den 142 nm Film ist die Filmfläche deutlich größer als die aktive Fläche. Daher wurde hier eine effektiv beheizte Filmfläche von $A \approx \pi r_{eff}^2$ mit $r_{eff} = r_0 + 150 \mu\text{m}$ ($r_0 = 250 \mu\text{m}$) angenommen [117]. Die Filmdicken D_{AFM} wurden mit dem AFM gemessen. In Abb. 7.3c ist m_V als Funktion von m_{c_p} dargestellt. Im Rahmen ihrer Fehler liegen die Werte für m_V auf der Linie $m_V = m_{c_p}$. Diese Korrelation zeigt, dass über die durch die Flash DSC Messung zugängliche Wärmekapazität C_p die Probenmasse verlässlich bestimmt werden kann. Für m_V wurde der Größtfehler $\Delta m_V/m_V = \Delta A/A + \Delta D_{AFM}/D_{AFM} + \Delta \rho/\rho$ angenommen, mit typischen Werten für den Fehler in der Fläche $\Delta A/A \approx 0,05 \dots 0,20$, in der AFM-Dickenmessung $\Delta D_{AFM}/D_{AFM} \approx 0,05 \dots 0,20$ und in der Dichte $\Delta \rho/\rho = 0,10$. Auch für die Proben P3HT3 und P3HT18 mit kleinerer lateraler Ausdehnung, $A < A_a$ (s. Abb. 7.3a), stimmten m_V und m_{c_p} miteinander überein.

Die Messung der Wärmekapazität $C_p(T')$ der dünnen Filme kann daher auf einfache Weise für die Bestimmung ihrer Masse verwendet werden. Für dieses Vorgehen ist es unerheblich ob die Filmfläche größer oder kleiner als die aktive Fläche des Sensors ist.

Kristallinität als Funktion der Filmdicke Wie sich schon qualitativ aus den Heizkurven der SEP200 Filme in Abb. 7.2 angedeutet hat, nimmt die spezifische Schmel-

D/nm	m_{cp}/ng	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\mu\text{J}$	$\Delta H_m/\text{J/g}$	x_c
26	32,1	160-280	0,103	3,2	0,10
66	22,4	170-270	0,114	5,1	0,15
105	60,3	170-280	0,473	7,8	0,24
142	115	150-270	1,440	12,5	0,38
289	127,6	160-280	2,284	17,9	0,54
740	135,1	160-280	3,067	22,7	0,69
10110	749,0	170-260	17,450	23,3	0,71

Tabelle 7.1: Flash DSC Ergebnisse der dünnen SEP200 Filme, für die in Abb. 7.2 gezeigten Heizmessungen.

zenthalpie für Filmdicken $D \leq 300$ nm ab (s. Abb. 7.4a und Tab. 7.1). Wie zu erwarten war, stimmen die Werte für ΔH_m der dicksten Filme ($D \geq 740$ nm) mit dem Wert aus der DSC-Messung $\Delta H_m = \Delta H_m^V = 21,2$ J/g überein. Dieses Ergebnis bestätigt auch die korrekte Kalibrierung des Flash DSC Geräts. Für den 105 nm dicken Film ist die Enthalpie um einen Faktor 3 kleiner als ΔH_m^V , für den 26 nm dicken Film sogar um Faktor 5. Die in Abschn. 4.3.1 näher charakterisierten Unebenheiten auf der aktiven Fläche erheben sich zum Teil deutlich höher als die Filmdicke D über der aktiven Sensorfläche. Aber der Vergleich von Proben auf Sensoren mit und ohne diese Unebenheiten zeigt, dass das den Hauptbefund der reduzierten Schmelzenthalpie nicht zu beeinflussen scheint. Der Vergleich der Proben mit $D = 749$ nm (rauh Sensor) und $10 \mu\text{m}$ (glatter Sensor) ergibt im Rahmen der Fehler übereinstimmende Werte für ΔH_m . Ein ähnlicher Vergleich der Proben mit $D = 142$ nm (rauh Sensor) und 105 nm (glatter Sensor, s. Abb. 7.1c und d) zeigt, dass in beiden Fällen die Schmelzenthalpie im Vergleich zum Volumenwert drastisch reduziert ist.

Im Rahmen einer Bachelorarbeit wurden die spezifischen Schmelzenthalpien für die Proben P3HT3 und P3HT18 in Abhängigkeit von der Filmdicke D bestimmt (Abb. 7.4b [191]). Für beide Materialien wurde für hinreichend dicke Filme ($D > 5 \mu\text{m}$) Werte in Übereinstimmung mit dem Volumenwert ΔH_m^V (DSC-Messungen) erhalten. Analog zum Verlauf der spezifischen Schmelzenthalpie von SEP200 in Abb. 7.4a ist die Kristallinität von P3HT18 Filmen ab Filmdicken $D \leq 350$ nm deutlich reduziert. Die Verringerung von ΔH_m setzt für die P3HT3 Filme etwas eher, ab Filmdicken $D \leq 464$ nm, ein. Für den dünnsten P3HT3 Film ($D = 68$ nm) ist die Kristallinität nicht vollständig unterdrückt, ähnlich zu den 66 nm und 26 nm dicken SEP200 Filmen. Für den 36 nm dicken P3HT18 Film wurde nur ein schwacher Schmelzpeak im Bereich von ca. 250°C ($\Delta H_m \approx 0$) beobachtet, dafür aber ein stärkerer endothermer Peak im Bereich von ca. 100°C .

Bisher ergibt sich folgender Befund: Aus der Schmelze langsam ($\beta_K = 0,33$ K/s) auf eine Temperatur $T_0 < T_g$ abgekühlte, dünne P3HT Filme auf amorphem SiN kristallisieren zwar, die Schmelzenthalpie (die Kristallinität) ist jedoch gegenüber sehr dicken Proben verringert. Diese Beobachtung ist unabhängig vom Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung für die hier untersuchten Bereiche $3 \leq M_n^{MALDI} \leq$

20 kg/mol bzw. $1,15 \leq PDI \leq 1,91$. Im nächsten Abschnitt wird anhand der SEP200 Proben die Kristallisationskinetik als mögliche Ursache für dieses Ergebnis untersucht.

7.3 Kristallisationskinetik in dünnen Filmen

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Kristallinität für langsam, d.h. mit einer Rate von 20 K/min, abgekühlte P3HT Filme als Funktion der Filmdicke abnimmt. Nun soll der Ursache für diesen Befund nachgegangen werden. Es soll gezeigt werden, dass die Kristallisationskinetik für Filmdicken $D \leq 300$ nm im Vergleich zu Volumenproben verlangsamt ist (s. Abschn. 7.1).

Die Filme verschiedener Dicken, wie sie im vorherigen Abschnitt untersucht worden sind, wurden nun mit unterschiedlichen Kühlraten abgekühlt und anschließend mit konstanter Rate aufgeheizt. Im Einschub in Abb. 7.2 ist das Temperaturprogramm gezeigt. Messungen während des Abkühlens sind in Abb. 7.5a-c für eine DSC-Messung und am Flash DSC exemplarisch für die SEP200 Proben mit den Dicken $D = 10$ μ m und $D = 142$ nm dargestellt. Zunächst sollen die Ergebnisse für die 10 μ m Probe erläutert werden. Für Kühlraten $\beta_K \geq 5$ K/s ist ein exothermes Signal bei $T \leq 150^\circ\text{C}$ auf einem mit der Kühlrate variierendem Untergrundsignal zu erkennen. Für die Raten $\beta_K \leq 100$ K/s war ein heizratenunabhängiges Signal P_{diff} für die Leermessungen beobachtet worden (s. Abschn. 4.3.3 und Abb. B.1). Wenn daher für Messungen innerhalb dieses Ratenbereichs das Messignal P_{diff} mit der Rate normiert wird, ist ein sich ändernder Untergrundbeitrag zu erwarten. Das exotherme Signal auf dem Untergrundsignal ist dem Kristallisieren der Probe zuzuordnen. Im Vergleich zur Kühlmessung in der Standard-DSC, wie in Abb. 7.5a gezeigt, ist die für den Beginn der Kristallisation benötigte Unterkühlung um mehr als 30 K zu tieferen Temperaturen verschoben. Die Kristallisationstemperatur T_c (Temperatur am Signalmaximum) verschiebt sich kontinuierlich zu kleineren Temperaturen mit wachsender Kühlrate: $T_c = 162^\circ\text{C}$ für $\beta_K = 5$ K/s im Vergleich zu $T_c = 89^\circ\text{C}$ für $\beta_K = 2000$ K/s. Wie erwartet, wächst die Unterkühlung also mit der Abkühlgeschwindigkeit [42, 192–194].

Die Kristallisation der Probe ist bis zu den höchsten mit dem Flash DSC zugänglichen Kühlraten nachweisbar. In Abb. 7.5c ist für den 142 nm Film auch noch ein Kristallisationssignal für $\beta_K = 5000$ K/s zu beobachten. Für die 10 μ m Probe gab es bei dieser Rate Regelungsprobleme, weshalb die Messung hier nicht gezeigt wird.

Die Kühlmessungen wurden hier nur verwendet um die spezifische Kristallisationsenthalpie zu bestimmen. Für die Proben mit hinreichender Probenmasse $m > 130$ ng (s. Tab. 7.1) und Kühlraten $\beta_K \geq 50$ K/s konnte eine vernünftige Abtrennung des Kristallisationspeaks gewährleistet werden. Die bestimmten Kristallisationsenthalpien ΔH_c sind in Abb. 7.6a als Funktion von β_K aufgetragen. Für die dicksten Filme mit $D = 10$ μ m und 740 nm und sehr kleine Kühlraten wurde $\Delta H_c \rightarrow \Delta H_c^V$ erhalten, was der spezifischen Kristallisationsenthalpie in der DSC-Messung entspricht: $\Delta H_c^V = 20,8$ J/g (s. Abb. 7.5a). Ab ca. $\beta_K = 100$ K/s bleibt die Kristallisation von P3HT unvollständig, da das Probensystem der Abkühlgeschwindigkeit nicht mehr folgen kann.

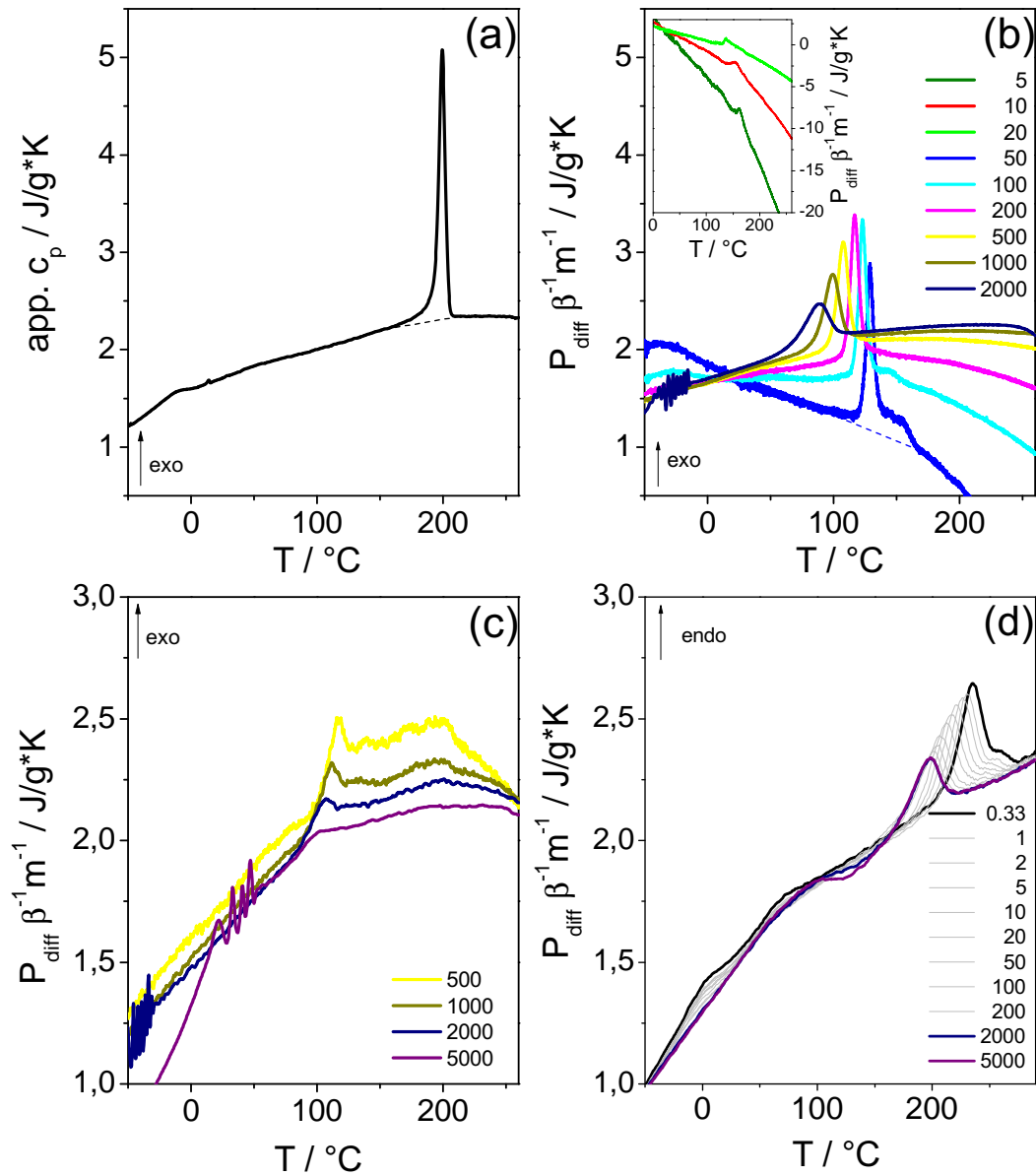


Abbildung 7.5: (a) DSC-Kühlkurve einer Volumenprobe SEP200 für die Kühlrate $\beta_K = 20 \text{ K/min} = 0,33 \text{ K/s}$. Die gestrichelte Linie deutet den Integrationsbereich $\Delta T = 160 \dots 210^\circ\text{C}$ an. Flash DSC Kühlkurven (b) des SEP200 Films der Dicke $D = 10 \mu\text{m}$ für unterschiedliche Kühlraten im Bereich $5 \leq \beta_K \leq 2000 \text{ K/s}$ und (c) eines 142 nm dicken SEP200 Films für Kühlraten im Bereich $500 \leq \beta_K \leq 5000 \text{ K/s}$. In (d) sind die Heizkurven mit der Heizrate $\beta_H = 4000 \text{ K/s}$ nach dem Abkühlen mit variierter Kühlrate für den 142 nm Film gezeigt. Die gemessenen Leistungsdifferenzen wurden bezüglich der Rate und der Probenmasse in den Abb. (b)-(d) normiert. Damit sind die Flächen der exothermen (endothermen) Signale der Kristallisation (des Schmelzens) für die unterschiedlichen Filme und Raten miteinander vergleichbar. Die bestimmten spezifischen Kristallisationsenthalpien ΔH_c und Schmelzenthalpien ΔH_m sind in Abb. 7.6a und b als Funktion von β_K zusammengefasst.

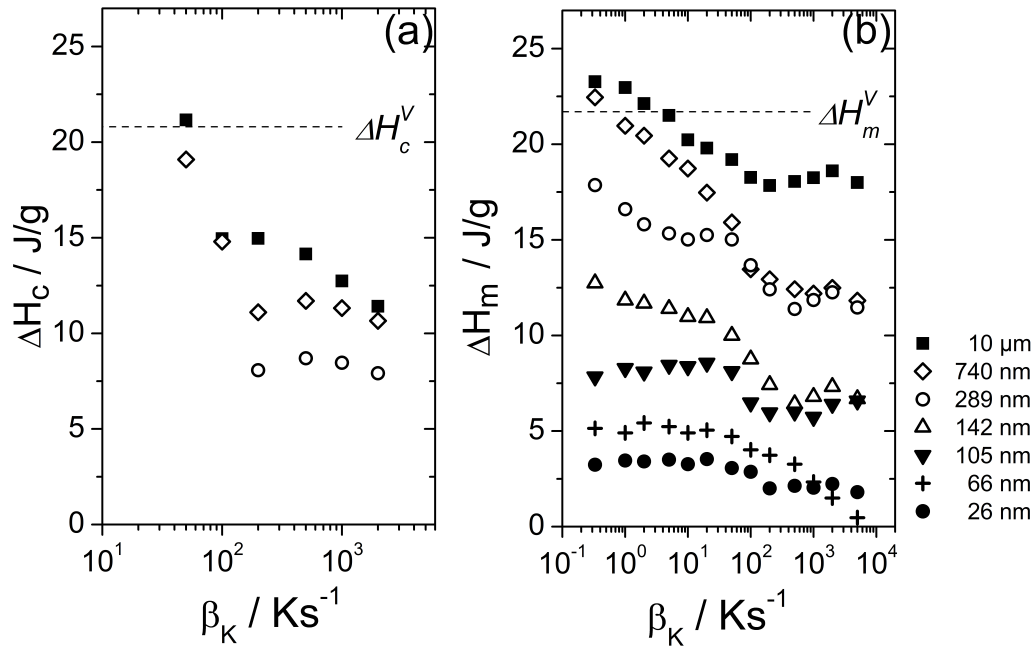


Abbildung 7.6: (a) Spezifische Kristallisationsenthalpien ΔH_c dünner SEP200 Filme mit unterschiedlicher Dicke als Funktion der Kühlrate β_K . Die Proben wurden aus dem geschmolzenen Zustand bei 290°C auf $T_0 = -80^\circ\text{C}$ mit β_K abgekühlt. (b) Die nach Aufheizen mit konstanter Heizrate erhaltenen spezifischen Schmelzenthalpien ΔH_m als Funktion von β_K . Wenn die Heizkurven nach entsprechend hohen Kühlraten Kaltkristallisation zeigten, wurde das in der Auswertung (dem Integrationsbereich) von ΔH_m berücksichtigt. Für den Film mit $D = 142\text{ nm}$ und $\beta_K \geq 2000\text{ K/s}$ ist dies beispielsweise der Fall (s. Abb. 7.5d). Dementsprechend wurde für diese Messung der Integrationsbereich mit $100 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$ gewählt.

Der Vergleich der Kristallisationsenthalpien von unterschiedlichen Filmen bei der gleichen Kühlrate, z. Bsp. $\beta_K = 200\text{ K/s}$, zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von der Filmdicke. Das bedeutet, dass auch die Geometrie des dünnen Films die Kristallisation beeinflusst.

Nach dem Abkühlen der Filme mit variierender Kühlrate β_K auf $T_0 = -80^\circ\text{C}$, wurde der Zustand nach dieser Kristallisationsbedingung mit gleichbleibender Heizrate β_H abgefragt. Solche Heizmessungen sind exemplarisch für den 142 nm Film in Abb. 7.5d gezeigt. Um die Schlussfolgerungen zu verstehen, ist an dieser Stelle noch einmal wichtig anzumerken, dass die Endtemperatur nach dem Abkühlen, T_0 , weit unterhalb der Glastemperatur T_g liegt, $T_0 \ll T_g$. Das bedeutet, dass die amorphen Bereiche der Probe bei T_0 im glasartigen Zustand sind und daher weder auf der experimentell zugänglichen Zeitskala relaxieren können, noch für eine weitere Kristallisation zur Verfügung stehen. Wie schon in Abschn. 7.2 gezeigt, ist die Kristallinität des 142 nm Films schon für die langsamste Abkühlrate, $\beta_K = 0,33\text{ K/s}$, im Vergleich zu einer makroskopischen Probe reduziert. Nach dieser Abkühlbedingung findet während des Aufheizens mit $\beta_H = 4000\text{ K/s}$ keine messbare Kaltkristallisation des verfügbaren amorphen Anteils statt. Mit schnellerer Kühlrate verschiebt sich jedoch das Maximum des Schmelzpeaks von

$T_m = 240^\circ\text{C}$ um ca. 40 K zu niedrigeren Temperaturen und die Kristallinität verringert sich (s. Abb. 7.5d und 7.6b) [194]. Für $\beta_K = 2000\text{ K/s}$ und höhere Raten ist dann in Abb. 7.5d die einsetzende Kaltkristallisation auch als exothermes Signal zwischen $90 \leq T \leq 160^\circ\text{C}$ zu erkennen. Eine eventuelle Kaltkristallisation, das Nachkristallisieren von noch amorphen Material während des Aufheizens, ist also von der vorausgehenden Kühlrate abhängig.

Die spezifischen Schmelzenhalpien ΔH_m sind in Abb. 7.6b als Funktion von β_K für die verschiedenen Filmdicken dargestellt. Im Vergleich zu ΔH_c sind es durchgängig größere Werte. Die Wahl des Integrationsbereichs für die Bestimmung von ΔH_c ist dafür die wichtigste Fehlerquelle. Insgesamt für alle Filmdicken gültig, nimmt die Schmelzenthalpie (die Kristallinität) mit steigender Kühlrate ab [193]. Für die Filme mit $D \geq 142\text{ nm}$ ist diese Abnahme am stärksten im Bereich geringer Kühlraten bis $\beta_K \approx 100\text{ K/s}$, wie es auch für die Kühlmessungen gefunden wurde. Ab $\beta_K \approx 200\text{ K/s}$ wird für diese Filmdicken die Kristallisation nicht mehr weiter durch die Kühlrate eingeschränkt. Vollständig amorphe Proben konnten jedoch für solch dicke Filme nicht gewonnen werden. Für die beiden dünnsten Filme mit $D \leq 66\text{ nm}$ wurde ebenfalls eine Reduzierung der Kristallinität mit steigender Kühlrate gefunden. Im Gegensatz zu den dicken Filmen waren die dünnsten Filme nach den höchsten Kühlraten jedoch wahrscheinlich nicht mehr kristallisiert.

Die kühlratenabhängigen Messungen zusammenfassend stellen wir zwei Parameter fest, die die Kristallisationskinetik und damit die erreichte Kristallinität beeinflussen, Kühlrate und Filmdicke. Die Abhängigkeit von der Kühlrate wurde sowohl für Volumenproben als auch für die dünnen Filme beobachtet. Dieser Zusammenhang ist auch von anderen polymeren Materialien wie i-PP [192, 194] und PCL bekannt [193]. Für die hier zugänglichen maximalen Kühlraten $\beta_K = 2000 \dots 5000\text{ K/s}$ konnte die Kristallisation von P3HT nicht vollständig unterdrückt werden. Für i-PP und PCL genügen Kühlraten zwischen 1000 K/s und 2000 K/s um eine amorphe Probe zu erhalten [192, 193], für PE hingegen erst 10^6 K/s [42].

Die Filmdicke D beeinflusst ebenfalls die Kristallisationskinetik. Einerseits ist durch den dünnen Film eine geometrische Einschränkung für das kristallisierbare Material vorgegeben. Andererseits spielen die Grenzflächen für zunehmend dünner werdende Filme eine entscheidende Rolle. Ob die Keimbildung eingeschränkt oder die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle herabgesetzt ist, wurde im Rahmen der gezeigten Experimente nicht untersucht. Ist jedoch nur die Kristallisationsrate im Vergleich zu makroskopischen Proben herabgesetzt, sollte es möglich sein auch für Filme mit $D \ll 1\text{ }\mu\text{m}$ die Kristallinität durch eine geeignete Wahl der Kristallisationsbedingung zu steigern.

Temperung

Im Folgenden soll mittels Temperexperimenten am 142 nm dicken SEP200 Film exemplarisch gezeigt werden, dass die Kristallinität durch die Wahl der Kristallisationsbedingung, deutlich gesteigert werden kann. Dabei wurde diese Probe gewählt, da deren Kristallinität nach langsamen Abkühlen mit $\beta_K = 0,33\text{ K/s}$ auf $T_0 \ll T_g$ im Vergleich

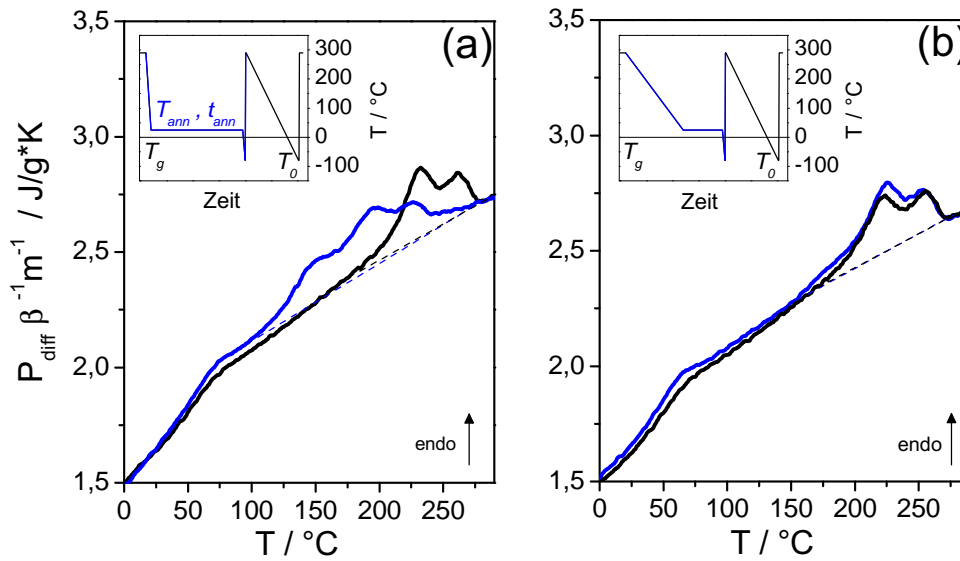


Abbildung 7.7: Messungen während des Aufheizens des 142 nm dicken SEP200 Films ($\beta_H = 4000 \text{ K/s}$), der bei unterschiedlichen Abkühl- und Temperbedingungen kristallisiert wurde. Die Messungen nach der gewählten Temperbedingung bei $T_{ann} > T_g$ sind mit blau dargestellt. Das langsame Abkühlen mit $\beta_K = 0,33 \text{ K/s}$ auf $T_0 = -80^\circ\text{C}$ mit sofortigem Aufheizen (schwarz) entspricht den in Abb. 7.5d gezeigten Messungen. In (a) ist das Aufheizen der Probe gezeigt, die auf Raumtemperatur abgeschreckt und für sechs Monate (t_{ann}) gelagert wurde. In (b) wurde die Probe mit $0,33 \text{ K/s}$ auf Raumtemperatur abgekühlt und für einen Monat getempert. Die Integrationsbereiche sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Die spezifischen Schmelzenthalpien sind in Tab. 7.2 aufgelistet.

zur makroskopischen Probe schon deutlich um einen Faktor 2 reduziert ist (s. Abb. 7.4). Andererseits ist bei dieser Filmdicke noch eine Filmschicht vorhanden, in der die Kristallite regellos orientiert sind, der Einfluss der Grenzflächen also noch nicht die gesamte Filmstruktur dominiert (s. Kap. 6).

Für die Temperung wurde nun die Raumtemperatur $T_{ann} = 24^\circ\text{C}$ oberhalb von T_g gewählt um ein Nachkristallisieren zu gewährleisten. Die Probe wurde mit zwei verschiedenen Geschwindigkeiten abgekühlt und dann für die Zeit t_{ann} gelagert. Die aus dem Aufheizen bestimmte Schmelzenthalpie nach der Temperung wurde mit der Schmelzenthalpie nach langsamen Abkühlen mit $\beta_K = 0,33 \text{ K/s}$ auf $T_0 = -80^\circ\text{C}$ und sofortigem Aufheizen verglichen. Die Heizmessungen und die zugehörigen

β_K/Ks^{-1}	t_{ann}/Monate	getempert $\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$	Kontrolle $\Delta H_m(0,33)/\text{Jg}^{-1}$
n.a.	6	22,1	13,8
0,33	1	17,8	11,7

Tabelle 7.2: Schmelzenthalpien nach Temperung des 142 nm dicken SEP200 Films, der mit der Kühlrate β_K auf Raumtemperatur abgekühlt und dort für die Zeit t_{ann} gelagert wurde.

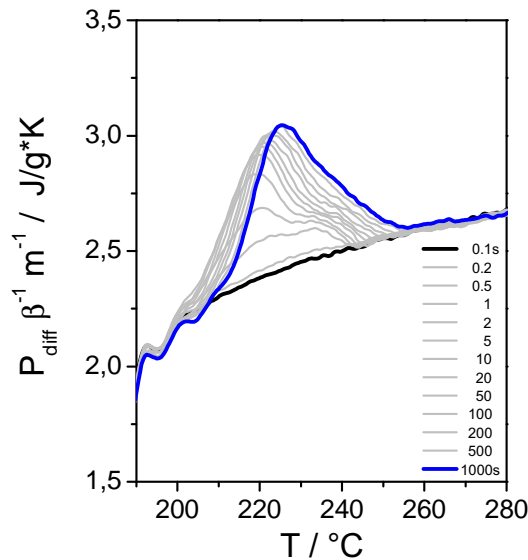


Abbildung 7.8: (a) Heizkurven ($\beta_H = 4000 \text{ K/s}$) des 142 nm dicken SEP200 Films nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 180^\circ\text{C}$ für unterschiedliche Verweilzeiten $0,1 \leq t_c \leq 1000 \text{ s}$.

Temperaturprogramme sind in Abb. 7.7 gezeigt, die spezifischen Schmelzenthalpien nach dem Tempern und den Kontrollmessungen in Tab. 7.2. Durch beide Temperbedingungen konnte eine Steigerung der Kristallinität im Vergleich zu den Kontrollmessungen erreicht werden.

Isotherme Kristallisation

Isotherme Kristallisationsexperimente wurden explorativ an zwei SEP200 Filmen ($D = 142 \text{ nm}$ und $D = 105 \text{ nm}$) und einem 133 nm dicken P3HT18 Film durchgeführt. Dazu wurde aus der Schmelze auf die Kristallisationstemperatur T_c schnell abgekühlt, dort für die Zeit t_c gehalten und wieder aufgeheizt.

Solche Heizmessungen sind für den 142 nm dicken SEP200 Film für $T_c = 180^\circ\text{C}$ in Abb. 7.8 gezeigt. Für länger werdende Verweilzeiten t_c wächst das Schmelzsignal an. Die bestimmten spezifischen Schmelzenthalpien sind in Abb. 7.9a für diese Probe als Funktion von t_c aufgetragen. Es konnte eine klare Erhöhung der Kristallinität im Vergleich zur langsam auf $T_0 = -80^\circ\text{C}$ abgekühlten Probe für alle hier gewählten Kristallisationstemperaturen bei hinreichend langem t_c erreicht werden. Für $T_c = 170^\circ\text{C}$ und $T_c = 180^\circ\text{C}$ wurde sogar die Kristallinität der makroskopischen Probe erhalten. Auch für den 105 nm SEP200 Film konnte bei $T_c = 180^\circ\text{C}$ dieses Ergebnis erzielt werden. Damit werden die Ergebnisse der Temperung bestätigt.

Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse isothermer Kristallisationsexperimente des 133 nm dicken P3HT18 Films (Abb. 7.9b). Hier wurde höchstens der Wert $\Delta H_m(0,33)$ erreicht, die Schmelzenthalpie nach langsamen Abkühlen mit $\beta_K = 0,33 \text{ K/s}$

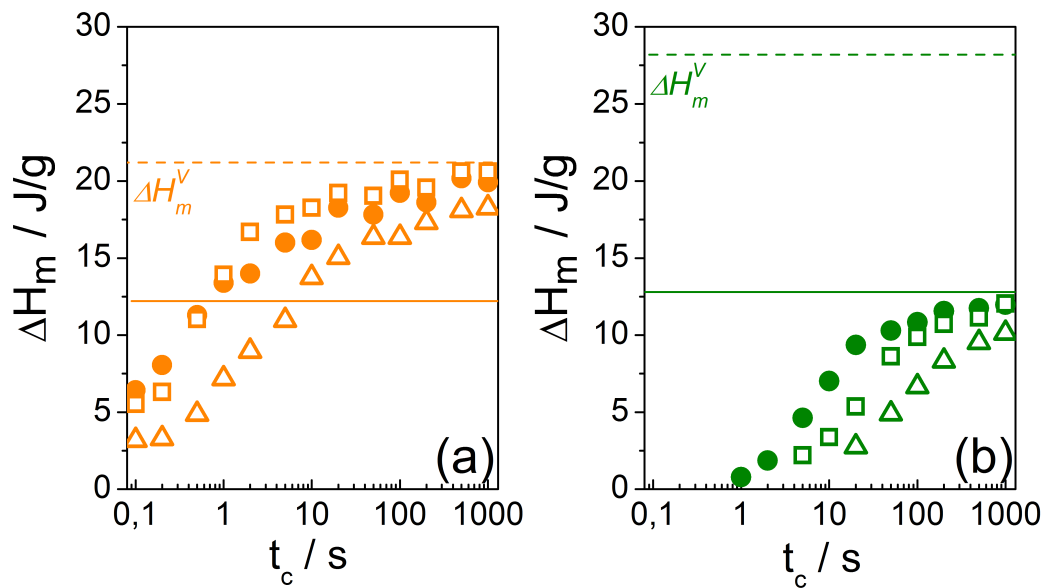


Abbildung 7.9: Spezifische Schmelzenthalpien ΔH_m in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit t_c für den (a) 142 nm dicken SEP200 Film ($m = 115$ ng, $A \gg A_a$) und einen (b) 133 nm dicken P3HT18 Film ($m = 9,5$ ng, $A < A_a$). Die Kristallisationstemperaturen betragen 170°C (Kreise), 180°C (Quadrate) und 190°C (Dreiecke). Eingezeichnet sind zusätzlich jeweils $\Delta H_m(0,33)$ (durchgezogen) für die Abkühlbedingung $\beta_K = 0,33$ K/s auf die Temperatur $T_0 = -80^\circ\text{C}$ (vgl. Abb. 7.4a und b), sowie ΔH_m^V (gestrichelt), repräsentativ für die Kristallinität einer makroskopischen Probe.

auf $T_0 = -80^\circ\text{C}$. Zusätzlich ist die Induktionszeit von ca. 1 bis 10 s, nach der die Kristallisation beginnt, im Vergleich zum SEP200 Film höher (Abb. 7.8a).

Letzterer Befund ließe sich evtl. noch mit dem um den Faktor 12 kleinerem Volumen der P3HT18 Probe ($m = 9,5$ ng) im Vergleich zur SEP200 Probe ($m = 115$ ng) erklären. Der wahrscheinliche Grund für die unterschiedlichen erreichbaren Kristallinitäten liegt jedoch darin, ob die Filmfläche größer oder kleiner als die aktive Fläche des Sensors ist. Wie in Abb. 7.1c und d ersichtlich, sind die hier untersuchten SEP200 Filme alle größer als die aktive Fläche. Um die während der Messung beheizte Fläche bleibt selbst für $T > T_m$ Probenmaterial kristallin. Von dort aus beginnt dann während des Abkühlens die Kristallisation lateral in das Filmvolumen hinein (Selbstnukleierung). Die Fläche des 133 nm dicken P3HT18 Films ist hingegen kleiner als die aktive Sensorfläche (S. 18 in [191]). Somit war die gesamte Probe vor dem Abkühlen aufgeschmolzen. Die Ergebnisse andauernder Experimente an SEP200 Filmen mit ebenfalls kleiner Fläche deuten in dieselbe Richtung.

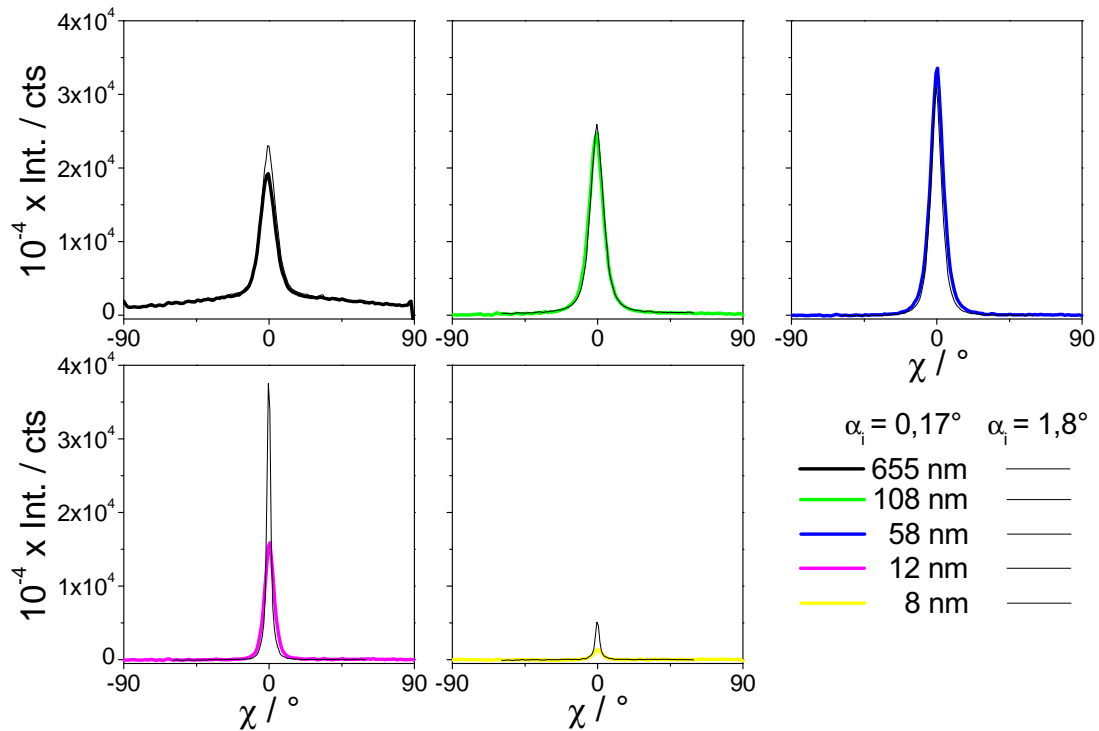


Abbildung 7.10: (100) Polfiguren, gemessen unter $\alpha_i = 0,17^\circ$ (farbig) für auf SiN schmelzkristallisierte SEP200 Filme mit Filmdicken im Bereich von $8 \leq D \leq 655$ nm. In allen Bildern ist die Messung in der spekulären Bedingung $\alpha_i = \alpha_{100} = 1,8^\circ$ ($\lambda = 1,04$ Å) ergänzt (dünne Linie).

7.4 Röntgenpolfigurmessungen

In diesem Abschnitt wird darauf eingegangen, inwieweit Röntgenpolfigurmessungen geeignet sind um die Kristallinität dünner P3HT Filme auszuwerten. Detailliert werden dazu die (genäherten) Polfiguren von Synchrotron-Messungen und Labormessungen verglichen. Für die Synchrotron-Messungen wird sich dabei auf die schon in Kap. 6 diskutierten Daten bezogen. Es zeigt sich im Folgenden, dass die unter streifendem Einfall gemessenen Polfiguren ausreichend sind um die Kristallinität zu bestimmen. Die sogenannte spekuläre Position führt unter Umständen zu störenden Interferenzeffekten aufgrund der Dünnschichtgeometrie. Für den Laboraufbau (Schulz-Geometrie in Reflexionsstellung) ist hingegen das Auflösungsvermögen des Diffraktometers ein limitierender Faktor, außerdem die grundsätzliche geometrische Einschränkung. Mit Hilfe einer detaillierten Auswertung lassen sich dennoch zumindest qualitative Aussagen über den Verlauf der Kristallinität mit der Filmdicke ableiten. In den hier durchgeführten Messungen konnten wir nicht dieselbe Kristallinitätsänderung mit der Filmdicke feststellen

wie im vorangegangenen Abschnitt. Aufgrund der Ergebnisse zur Kristallisationskinetik und der komplizierten Datenauswertung war dies allerdings auch nicht zu erwarten.

7.4.1 Polfigurmessungen mittels 2D GIWAXS Aufnahmen

Jimison et al. schlugen vor die Kristallinität dünner P3HT Filme durch vollständig erfasste Röntgenpolfiguren zu bestimmen [35]. Vollständig heißt in diesem Zusammenhang, die Konstruktion der Polfigur aus Röntgenmessungen in verschiedenen Geometrien, so dass der gesamte azimuthale Winkelbereich und damit alle möglichen Kristallitorientierungen erfasst und korrekt gewichtet werden können. Diese Methode soll hier für schmelzkristallisierte P3HT Filme (SEP200) angewendet und überprüft werden.

In Abb. 7.10 sind erneut die aus den Messungen unter streifendem Einfall ($\alpha_i = 0,17^\circ$) erhaltenen (100) Polfiguren schmelzkristallisierter SEP200 Filme auf SiN aus Abb. 6.11a gezeigt, nun zusammen mit der Polfigur, wie sie unter der spekulären Bedingung erhalten wurde. Die spekuläre Bedingung für den (100) Braggreflex von P3HT mit hohem Molekulargewicht wurde mit einem Einfallswinkel $\alpha_i = 1,8^\circ$ ($q_{100} = 3,8 \text{ nm}^{-1}$, $\lambda = 1,04 \text{ \AA}$) realisiert. Für die Filme mit $D \geq 58 \text{ nm}$ liegen die Polfiguren für beide Messbedingungen im Rahmen der Genauigkeit des Experiments übereinander. Für die dünneren Filme mit 12 nm und 8 nm Filmdicke ist die Verteilung bei $\chi = 0^\circ$ in der spekulären Bedingung deutlich schärfer und die Intensität höher als für die GID-Messung. Ähnlich fällt der Vergleich der beiden Einstrahlbedingungen für die P3HT Filme auf Silizium aus (hier nicht gezeigt).

Wir stellen an dieser Stelle die Hypothese auf, dass diese Diskrepanz für die dünnsten Filme durch die Position in der spekulären Bedingung - nicht jedoch durch eine engere Kristallitorientierung (die mit der Messung unter streifendem Einfall nicht erfasst würde) - zu erklären ist. Dazu sind in Abb. 7.11 die Reflektivitätskurven schmelzkristallisierter SEP200 Filme auf SiN und auf SiO₂/Si für den gleichen Dickenbereich gezeigt. Auf beiden Substraten ist die Intensität des (100)-Reflexes für $D > 50 \text{ nm}$ in etwa gleich groß. Da in symmetrischer Stellung, wird nur die gestreute Intensität der Kristallite erfasst, deren a-Richtung parallel zur Substratnormalen orientiert ist. Das sind aber gerade die hoch orientierten Kristallite an der Filmoberseite, deren Anteil für diese Filmdicken unabhängig von der Filmdicke ist. Dieser Befund ist konsistent mit den Ergebnissen aus Abschn. 6.3.3. Für die dünneren Filme mit $D \leq 50 \text{ nm}$ verringert sich jedoch die Intensität des Reflexes zunächst nicht, wie es zu erwarten gewesen wäre. Dafür sind Kiessig-Oszillationen zu beobachten. Für die 13 nm und 24 nm dicken Filme auf SiO₂/Si ist sogar eine enorme Steigerung der (100) Intensität zu verzeichnen, verbunden mit Nebenmaxima. An der Stelle q_{100} kommt es demnach durch die periodische Struktur und die Orientierung der P3HT Kristallite zu einer Verstärkung der Reflektivitätsinterferenzen. Das bedeutet aber, dass die Intensität bei $\chi = 0^\circ$ in der Messung unter der spekulären Bedingung mit dem 2D-Detektor keine Aussagekraft für den Anteil der Kristallite am Gesamtvolumen des Films mehr hat und daher auch nicht benutzt werden sollte. Für die Bestimmung der Kristallinität aus den 2D-Daten genügt es also die Polfigur, gemessen unter dem streifendem Einfall mit $\alpha_i = 0,17^\circ$, auszuwerten.

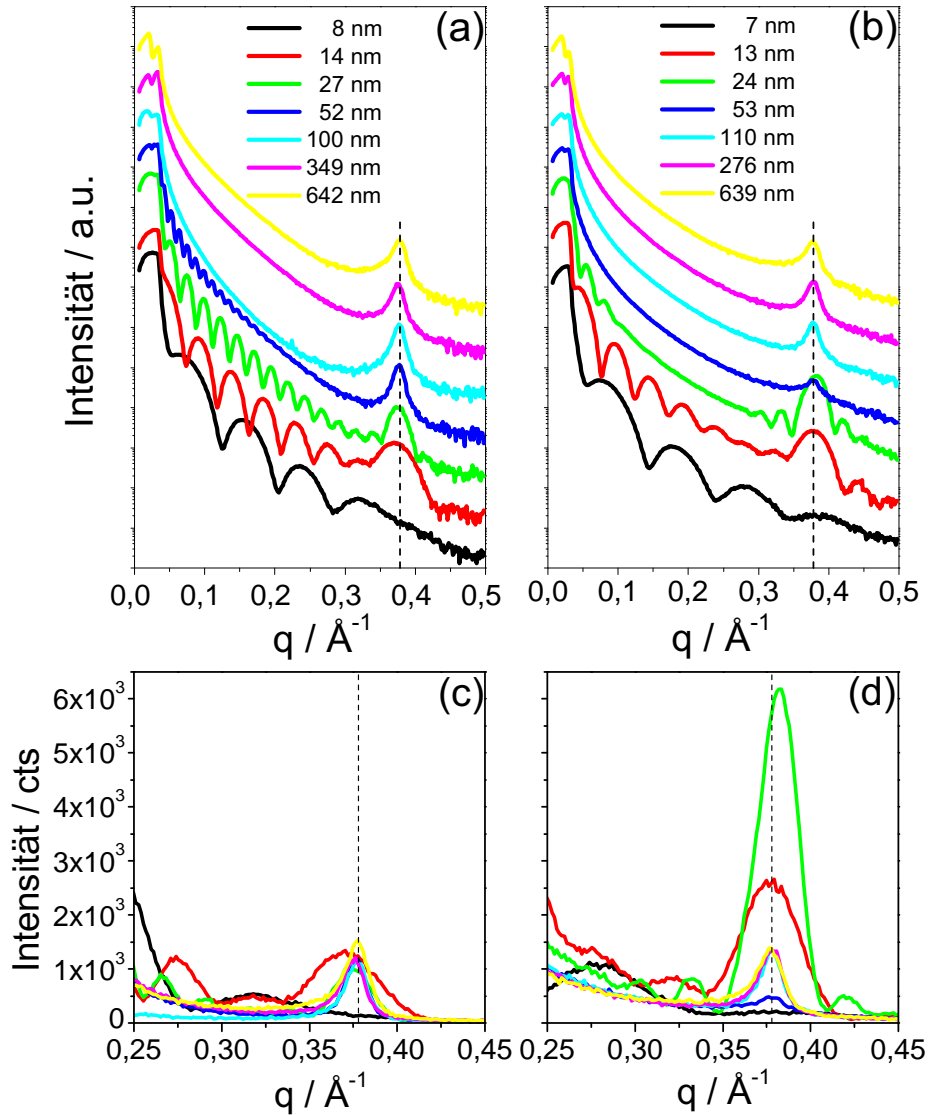


Abbildung 7.11: XRR-Kurven (Diffraktometer) an schmelzkristallisierten SEP200 Filmen unterschiedlicher Filmdicke auf (a)/(c) SiN und auf (b)/(d) SiO₂/Si in semilogarithmischer Auftragung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kurven in (a) und (b) vertikal zueinander verschoben. In (c) und (d) sind die Kurven im Bereich des (100) Bragg-Peaks bei $q_{100} = 0,38 \text{\AA}^{-1}$ (gestrichelte Linie) auf einer linearen Skala und ohne vertikale Verschiebung zueinander dargestellt.

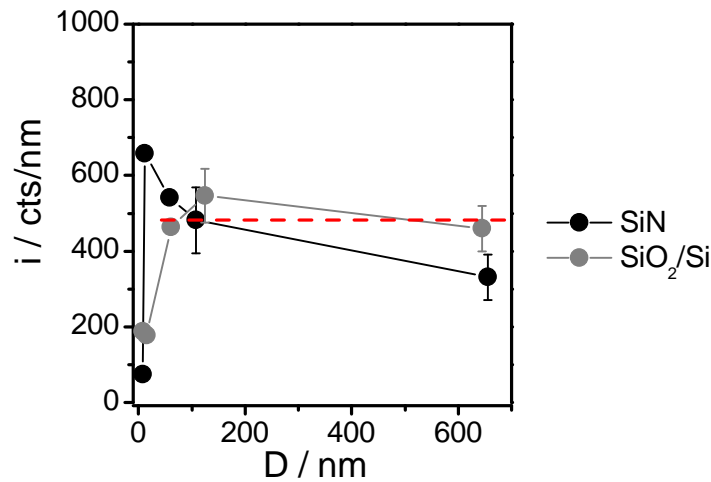


Abbildung 7.12: Die auf die Filmdicke D normierte, integrierte (100) Polfigur, gemessen unter streifendem Einfall, ist ein Maß für die Kristallinität der dünnen SEP200 Filme auf SiN und SiO₂/Si. Die gestrichelte Linie deutet den Filmdickenbereich an, für den die Kristallinität konstant ist.

Im Abschn. 6.4 wurden die Intensitätsbeiträge $I_O(\chi)$ der Schicht der an der Grenzfläche zur Luft hoch orientierten Kristallite und $I_V(\chi)$ der regellos orientierten Kristallite (im Filmvolumen) separiert und über χ integriert. Die auf die Schichtdicke d_i normierten Intensitäten I_i ($i = O, V$) (s. Gl. 6.8) erlauben es über

$$i = w_O i_O + w_V i_V = \frac{I_O + I_V}{D} \quad (7.2)$$

den Kristallinitätsgrad

$$DoC \sim i \quad (7.3)$$

für Filme unterschiedlicher Dicken zu vergleichen, wobei $w_i = d_i/D$ gilt und I_i die integrierten Intensitäten sind (s. Gl. 6.5, 6.6 und Abb. 6.12). Die Gl. 7.2 ist equivalent zu Gl. 3.68 in Abschn. 3.6.2

$$DoC \sim \frac{1}{D} \int_0^{\pi/2} (I_{100}^{int}(\chi) - B) \sin \chi \, d\chi, \quad (7.4)$$

mit der nach Abzug der Untergrundintensität B über der vollständigen (100) Polfigur, $I_{100}^{int}(\chi)$, integriert wird um die Kristallinität zu erhalten. In Abb. 7.12 ist der Kristallinitätsgrad als Funktion der Filmdicke D für die SiN- und SiO₂/Si-Substrate dargestellt. Die angegebenen Fehler von 18% für die dicken Filme auf SiN und 13% für die Filme auf auf SiO₂/Si wurden in Abschn. 6.4 abgeschätzt.

Über den weiten Dickenbereich $D \geq 50$ nm ist der Kristallinitätsgrad in erster Näherung konstant und substratunabhängig (rot gestrichelt). Dies ist nur ein scheinbarer

Widerspruch zu den kalorimetrischen Messungen, die eine Reduktion der Kristallinität um den Faktor 3 beim Übergang von ca. 600 nm dicken zu 100 nm Filmen erwarten ließ (s. Abb. 7.4a). In Abschn. 7.3 wurde gezeigt, dass die Kristallisationsrate für die Dünnschichtproben eingeschränkt ist. Für die kalorimetrischen Messungen wurden die Filme auf eine Temperatur $T_0 \ll T_g$ abgekühlt, was eine Nachkristallisation unmöglich werden ließ (s. Abb. 7.2). Die für die Röntgenmessungen vorbereiteten Filme wurden jedoch zwischen Präparation und Messung am Synchrotron bei Raumtemperatur oberhalb von T_g gelagert/getempert und konnten in dieser Zeit nachkristallisieren. Diese Situation entspricht eher den in Abb. 7.7 gezeigten Experimenten. Zusätzlich weisen die Proben für die Röntgenmessung ein um mehr als 3 Größenordnungen höheres Probenvolumen auf (Grundfläche: $\approx 900 \text{ mm}^2$ für die Röntgenmessungen im Vergleich zu $\approx 0,25 \text{ mm}^2$ zu den Flash DSC Filmen), was sich auf das Keimbildungsverhalten auswirken kann. Möglicherweise waren während der Präparation auch nicht alle Kristalle aufgeschmolzen.

Die beiden dünnsten Filme mit $D = 8 \text{ nm}$ (SiN) und $D = 7 \text{ nm}$ (SiO₂/Si) weisen hingegen im Vergleich zu den dicken Filmen eine stark reduzierte Kristallinität auf. Da diese Filmdicken schon im Bereich der Größe einer einzelnen Kette sind, ist das auch zu erwarten. Die Werte i im Filmdickenbereich von $10 < D \leq 60 \text{ nm}$ sind im Moment noch schwierig zu verstehen. Während die Filme auf SiO₂/Si den erwarteten Verlauf der Kristallinität zeigen, steigt für die Filme auf SiN die Kristallinität erst an, um dann drastisch abzufallen. Möglicherweise hängt dieses Verhalten auch für die GID-Messungen mit den zusätzlichen Interferenzeffekten der Grenzflächen des Films zusammen, die die quantitative Auswertung der Intensitäten erschwert. An dieser Stelle steht eine quantitative Beschreibung der gemessenen Intensität des (100) Bragg-Peaks unter dieser Bedingung noch aus.

7.4.2 Polfigurmessungen mit dem Diffraktometer

Polfiguren können auch mit einem Laborgerät, typischerweise mit einer Eulerwiege ausgestattet, durchgeführt werden um die Vorzugsorientierung kristalliner Domänen zu erfassen. Hier sollen, basierend auf den Überlegungen in den Abschn. 3.6.2 und 3.6.4, die unterschiedlich orientierten Schichten dünner schmelzkristallisierter P3HT Filme verifiziert und die Kristallinität als Funktion der Filmdicke abgeschätzt werden.

In Abb. 7.13 sind zunächst θ - 2θ Röntgenmessungen an zwei verschiedenen Filmdicken mit variierendem Kippwinkel χ gezeigt, die mit einem wie in Abb. 4.1b gezeigten Aufbau realisiert wurden ($h = w = 0,2 \text{ mm}$, $L_{PASS} = 1,045 \text{ mm}$, $\tau = 44 \text{ s}$, $\phi = \text{const}$). Der gezeigte Streuvektorbereich entspricht dem Winkelbereich $4,2 \leq 2\theta \leq 6,3^\circ$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Sichtbar ist in diesem q -Bereich der (100) Reflex von P3HT bei $q_{100} = 0,38 \text{ nm}^{-1}$ ($2\theta_{100} = 5,3^\circ$). Für den dünnen 27 nm dicken SEP200 Film ist der (100) Bragg-Reflex nur bis zu $\chi = 20^\circ$ sichtbar, für den dicken Film mit $D = 349 \text{ nm}$ stattdessen bis $\chi = 80^\circ$. Qualitativ kann man schon an diesem Vergleich sehen, dass für Filmdicken mit $D \geq 100 \text{ nm}$ zwei Intensitätsanteile zu erwarten sind. Einer aufgrund der hoch orientierten Kristallite an der Filmoberseite, $I_O(\chi)$, für $0 \leq \chi \leq 30^\circ$ und

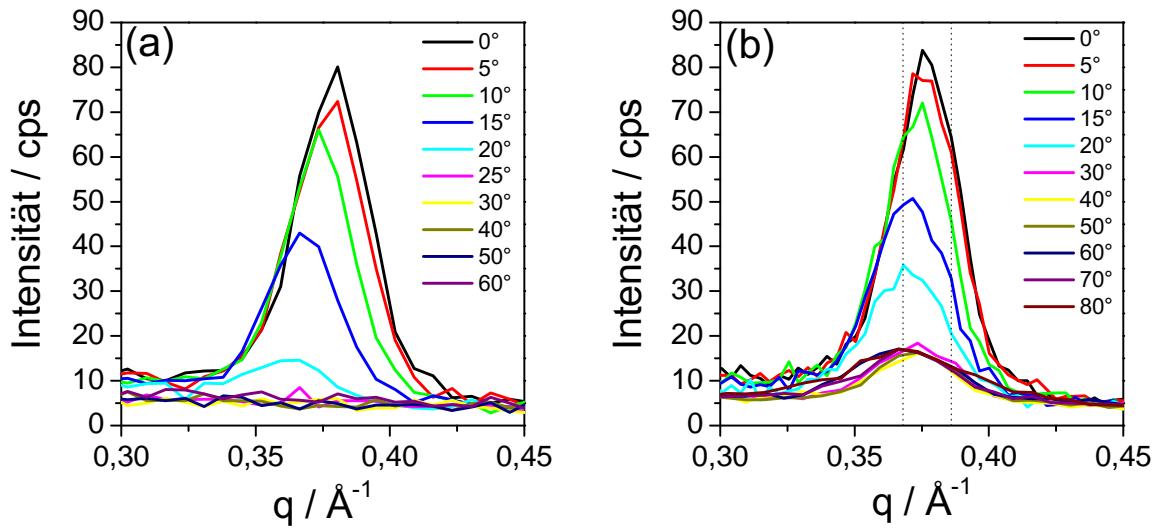


Abbildung 7.13: θ - 2θ Röntgenmessungen mit variierendem Kippwinkel χ für schmelzkristallisierte SEP200 Filme der Dicke (a) $D = 27$ nm und (b) $D = 349$ nm auf SiN. Der durch die gestrichelten Linien angedeutete q -Bereich entspricht der Öffnung des Punktdetektors.

einer aufgrund der isotrop orientierten Kristallite im Volumen des Films, $I_V(\chi)$, für $0 \leq \chi \leq 90^\circ$. Für dünne Filme mit $D \leq 60$ nm besteht der Film hingegen nur aus dem orientierten Anteil.

Für die Messung der Polfigur in der Schulz-Geometrie wurde nun $2\theta_{100} = 5,3^\circ$ fixiert und χ variiert (s. Abb. 3.13). Die gemessene Polfigur (gemittelt bzgl. ϕ entsprechend Gl. 3.77) ist in Abb. 7.14 exemplarisch für den 642 nm dicken schmelzkristallisierten Film auf SiN dargestellt. Die Untergrundintensität, $I_{bg} = \tau I_{bg,2\theta}$, bestimmt sich aus dem unter dem (100) Reflex extrapolierten Untergrund, $I_{bg,2\theta}$, der θ - 2θ Scans und der Zählzeit τ . In den in Abb. 7.15 gezeigten Polfiguren wurde I_{bg} schon abgezogen. In Übereinstimmung mit dem in Kap. 6 gezeigten Messungen und dem daraus abgeleiteten Strukturmodell (s. Abb. 6.16) besteht die Intensitätsverteilung aus den zwei Beiträgen $I_O(\chi)$ und $I_V(\chi)$. Der auf die Schichtdicke d_O normierte Anteil $I_O(\chi)$ ist bis zu einer Filmdicke $D \approx 50$ nm unabhängig von D , für die dünneren Filme führen die in Abschn. 7.4.1 erwähnten Interferenzeffekte evtl. zu einer Überhöhung der Intensität (vgl. Abb. 7.16b und Abb. 7.11c und d).

Die Analyse der beiden Anteile zeigt jedoch, dass für diese Messung die Kristallinität nur semiquantitativ bestimmt werden kann. Die Halbwertsbreite $2\Delta\chi_O^{Schulz}$ der Messung in der Schulz-Geometrie ist um den Faktor zwei bis vier größer als $\Delta\chi_O^{GID}$ aus der Messung unter streifendem Einfall (Abb. 6.11a): $2\Delta\chi_O^{Schulz} \approx 2 \cdot 13^\circ = 26^\circ$ für alle Filmdicken (Abb. 7.14 und 7.15), $2\Delta\chi_O^{GID} \approx 6$ - 12° in Abhängigkeit von der Filmdicke. Grund hierfür ist, dass die Halbwertsbreite $2\Delta\chi_O^{Schulz}$ durch das Auflösungsvermögen des Gerätes in Richtung von χ bestimmt wird. Wie in Abschn. 3.6.1 ausgeführt, ist dieses Auflösungsvermögen durch die Breite des Polfigurfensters $\Delta\Omega_\perp$ gegeben. Mit der

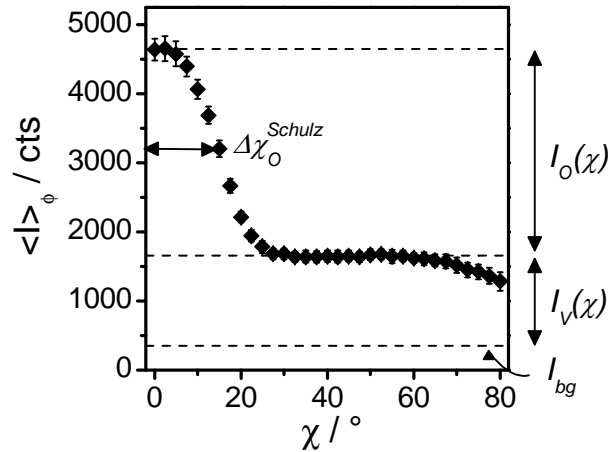


Abbildung 7.14: (a) Gemessene Polfigur auf dem (100) Bragg-Reflex bei $2\theta = 5,3^\circ$ für einen 649 nm dicken schmelzkristallisierten SEP200 Film auf SiN. Der Intensitätsbeitrag $I_O(\chi)$ stammt von den hoch orientierten Kristalliten an der Filmoberseite, $I_V(\chi)$ von den regellos orientierten Kristalliten im Filmvolumen. Der Intensitätsuntergrund I_{bg} wurde aus den θ - 2θ Messungen bestimmt.

einfachen Abschätzung

$$\Omega_\perp \approx \frac{a_D}{2L_{DS} \sin \theta_{100}} \quad (7.5)$$

entsprechend des von Moras et al. vorgeschlagenen Modells [98], in der die Öffnung des Punktdetektors a_D senkrecht zur Streuebene und der Braggwinkel θ_{100} die Auflösung limitieren ($a_D = 14$ mm, Detektor-Proben- Abstand $L_{DS} = 240$ mm), wird $\Omega_\perp = 36^\circ$ erhalten. Dieser Wert entspricht in etwa der zweifachen Gesamtbreite der Verteilung $I_O(\chi)$ und scheint daher in die richtige Richtung zu deuten. Die Multiplikation mit $\sin \chi$ überschätzt darum um ca. einen Faktor 10 die integrierte Intensität $I_O(\chi)$ im Vergleich zum Integral über $I_V(\chi)$ (vgl. die verschiedenen Skalen in Abb. 7.16 a und b). Die Intensitätsbeiträge der beiden Schichten sind unter diesen Umständen nicht vergleichbar. Im Gegensatz dazu ist die quantitative Bestimmung der gesamten Orientungsverteilung aus Auflösungsgründen besser mit einem Flächendetektor durchzuführen (vgl. Abschn. 6.4).

Im Folgenden soll daher nur der Beitrag $I_V(\chi)$ aus dem Filmvolumen berücksichtigt werden um die Kristallinität als Funktion der Filmdicke abzuschätzen. Dafür wird angenommen, dass $I_V(\chi)$ sich als konstanter Beitrag auch unterhalb von $I_O(\chi)$ und für $\chi \rightarrow 90^\circ$ fortsetzt (s. Abb. 7.14). Über die in den Abschn. 3.6.2 und 3.6.4 abgeleitete Gleichung

$$\phi_c \sim \frac{1}{D} \int_0^{\pi/2} (I(\chi) - B) \sin \chi \cos \chi d\chi \quad (7.6)$$

(Gl. 3.69) lässt sich mit $I(\chi) - B \equiv I_V(\chi)$ die Kristallinität im Filmvolumen abschätzen, $\phi_c \equiv \phi_V$. Die Filmdicke D wurde durch die Schichtdicke d_V ersetzt (s. Tab. 6.2).

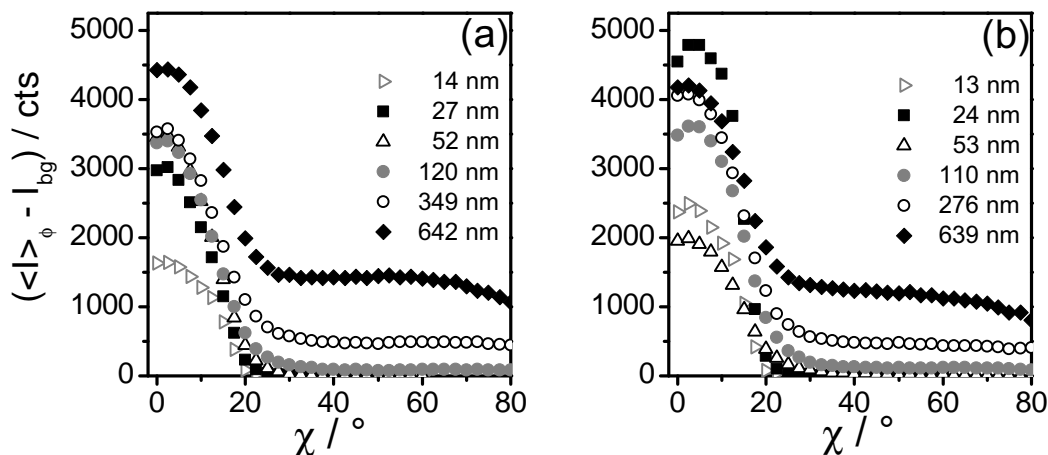


Abbildung 7.15: (100) Polfiguren von schmelzkristallisierten SEP200 Filmen auf (a) SiN und (b) SiO₂/Si nach Abzug der Untergrundintensität I_{bg} .

Die Multiplikation von $I_V(\chi)$ mit $\sin \chi$ ist eine Korrektur aufgrund der Poldichteverteilung auf der Einheitskugel und verursacht den für $\chi \rightarrow 0^\circ$ abfallenden Intensitätsverlauf in Abb. 7.16a. Die Integrale $I_V = \int I_V(\chi) \sin \chi d\chi$ sind in Abb. 7.17a als Funktion von D dargestellt (diese Darstellung ist analog zu Abb. 6.12b und c). Der Verlauf ist für die Filme auf beiden Substraten annähernd linear, wie es für eine Eigenschaft des Filmvolumens zu erwarten ist. Die Normierung auf das streuende Volumen durch den Faktor $C_V = d_V / \cos \chi$ (s. Gl. 3.84, $\theta = \text{const}$) führt zum abfallenden Verlauf der Intensität in Abb. 7.16a für $\chi \rightarrow 90^\circ$. Nach Normierung auf das streuende Volumen und Integration der Kurven in Abb. 7.16a erhält man $i_V \sim \phi_V$ als Funktion von D , dargestellt in Abb. 7.17b. Für die Filme auf SiN nimmt ϕ_V in der Schicht mit regellos orientierten Kristalliten für dünner werdende Filme ab, jedoch nicht um den Faktor 3 wie für die kalorimetrischen Messungen. Bei den Filmen auf SiO₂/Si gibt es keinen messbaren Einfluss der Filmdicke auf die Kristallinität ϕ_V .

Wie in Abschn. 7.4.1 schon diskutiert, ist zusätzlich zu den methodischen Schwierigkeiten die Kristallisationskinetik der entscheidende Faktor, der einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen der Flash DSC Messungen verhindert. Die hier vermessenen Filme wurden letztlich durch die Art der Präparation bei Raumtemperatur oberhalb von T_g getempert und konnten daher ausreichend nachkristallisieren. Beispielsweise ist der 120 nm dicke Film auf SiN für 3 Tage gelagert und dann erst vermessen worden. Alle dicken Filme mit $D \geq 100$ nm auf SiO₂/Si wurden sogar für 7 Tage gelagert. Die hier gefundene von D unabhängige Kristallinität stimmt mit dem Resultat aus den Synchrotron-Messungen überein (vgl. Abb. 7.12). Für die Proben auf SiN ergibt sich ein leicht abfallender Trend für dünner werdende Filme, evtl. aufgrund der kürzeren Lagerungszeit. Darüber hinaus bleibt die Anwendung der Schulz-Geometrie messtechnisch schwierig. Sie wird im Wesentlichen dadurch limitiert, dass für $\chi \rightarrow 90^\circ$ die gemessene Intensität durch die Geometrie eingeschränkt und nicht mehr korrekt erfasst wird. Wie

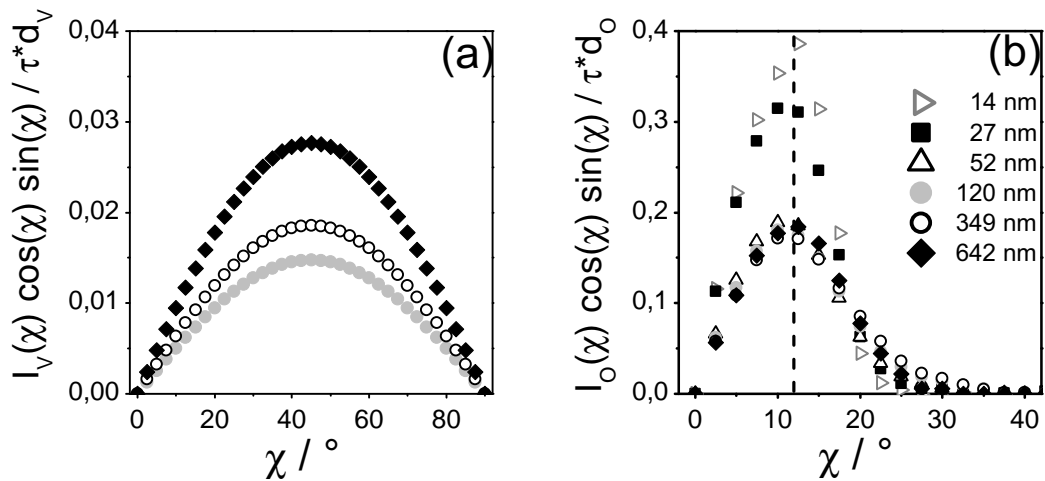


Abbildung 7.16: Bezüglich des streuenden Volumens korrigierte Intensitäten (a) $I_V(\chi)$ der regellos orientierten und (b) $I_O(\chi)$ der hoch orientierten Kristallite. Zur Bestimmung der Dicke der Oberflächenschicht d_O und der Volumenschicht d_V vgl. Abschn. 6.3.3. Zusätzlich wurde auf die Zählzeit τ normiert und mit dem Faktor $\sin \chi$ multipliziert.

aus den Daten des Flächendetektors in Abb. 6.11 ersichtlich, sollte die Intensität $I_V(\chi)$ auch in den hier gezeigten Messungen (nach allen Korrekturen) für $\chi \rightarrow 90^\circ$ einem endlichen Wert zustreben. Da jedoch sowohl die Filmfläche, als auch die Öffnung des Detektors begrenzt sind, ist für diesen Winkelbereich jedoch prinzipiell die Intensität mit einer großen Unsicherheit behaftet. Hier wurde weiterhin nur der Volumenanteil der Kristallite ausgewertet. Der Intensitätsanteil $I_O(\chi)$ der hoch orientierten kristallinen Schicht an der Filmoberseite konnte aufgrund der schlechten Auflösung unter diesen Bedingungen nicht zu $I_V(\chi)$ in das korrekte Verhältnis gesetzt werden.

7.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden mit ultraschneller Kalorimetrie und Röntgenpolfigurmessungen die Kristallinität dünner schmelzkristallisierter P3HT Filme im Dickenbereich einiger 10 nm bis zu einigen μm bestimmt.

Der einfache, schnelle und quantitative Zugang zu dieser Materialgröße ist mit der ultraschnellen Kalorimetrie möglich. Sie erlaubt, die bewährten Methoden und Experimente der Leistungsdifferenzkalorimetrie mit dem Flash DSC zu nutzen und die Kristallinität über einen weiten Filmdickenbereich bis hin zu ultradünnen Filmen zu untersuchen. Die dünnen Filme in einem Massenbereich von 10 bis 750 ng und lateralen Abmessungen von ca. 100-300 μm wurden mit einer Transfermethode auf den Chipsensor gebracht. Durch die Kalibrierung mit der spezifischen Wärmekapazität der Probe konnte die Masse des dünnen Films ermittelt werden. Die Kristallinität wurde über die spezifische Schmelzenthalpie, erhalten aus dem Aufheizen mit Heizraten im Bereich von 1000 bis 8000 K/s, und dem Referenzwert für eine 100% kristalline Probe, ΔH_m^∞ , be-

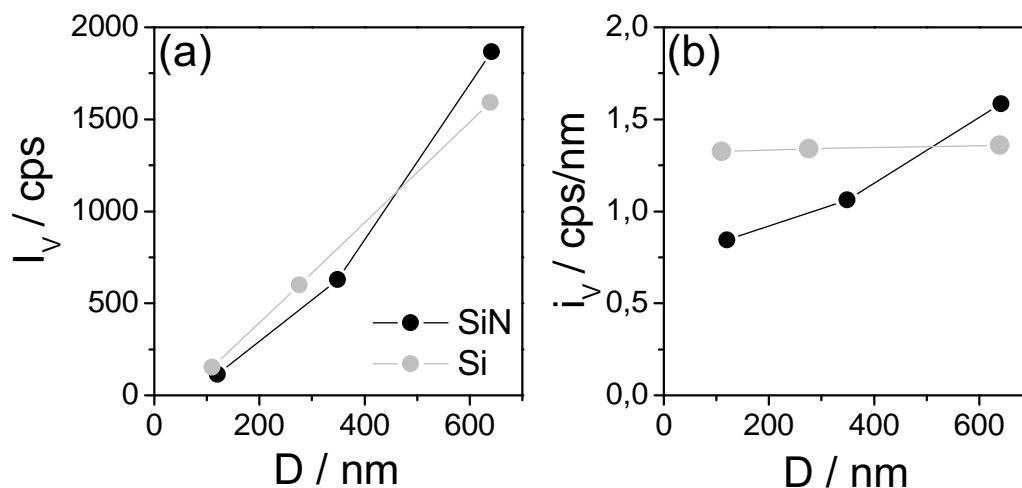


Abbildung 7.17: (a) Integrierte Intensitäten $I_V = \int I_V(\chi) \sin \chi d\chi$ als Funktion der Filmdicke D für schmelzkristallisierte SEP200 Filme auf SiN und Si. Diese Auftragung macht deutlich, dass mit dem Integral I_V eine Eigenschaft des Filmvolumens erfasst wird. (b) Die aus den Kurven in Abb. 7.16a durch Integration gewonnene Intensität i_V in Abhängigkeit von der Filmdicke D , wobei i_V proportional zur Kristallinität des Films, ϕ_V , ist.

stimmt. Die Kristallinität verringert sich in dünner werdenden Filmen vom Volumenwert 69% bei $D = 740$ nm auf 10% für einen 26 nm dicken Film, wenn die Filme langsam auf eine Temperatur unterhalb T_g abgekühlt wurden. Dass für die dicken Filme exakt der Volumenwert erhalten wurde, wie der Vergleich mit herkömmlicher DSC zeigt, bestätigt die Konsistenz der Methode und die Verlässlichkeit der Schmelzenthalpien. Die Reduktion der Kristallinität setzt ab Filmdicken im Bereich von ca. 300 nm ein. Die Untersuchungen zur Kristallisationskinetik zeigten, dass die reduzierte Kristallinität mit einer durch den dünnen Film drastisch reduzierten Kristallisationsrate erklärt werden kann. Durch Temperung und isotherme Kristallisation eines ca. 140 nm dicken SEP200 Films wurde die Kristallinität deutlich, teilweise bis auf den Volumenwert, gesteigert. Allerdings ist zu vermuten, dass oberhalb der Schmelztemperatur außerhalb der aktiven Sensorfläche verbleibende Kristalle als Kristallisationskeime wirkten. Weitere vorläufige Messungen an Filmen, deren Fläche kleiner ist als die aktive Fläche, deuten darauf hin, dass die Kristallinität dann nicht mehr auf den Volumenwert gesteigert werden kann. Insgesamt wurde deutlich, dass die Kristallisationskinetik ein entscheidender Faktor für die Strukturbildung dünner P3HT Filme im Dickenbereich von 100 nm ist. In der anwendungsorientierten Verarbeitung von P3HT Filmen sollte das berücksichtigt werden.

Mit Röntgenpolfigurmessungen (Synchrotron-Messung oder Schulz-Geometrie) sind sowohl strukturelle Informationen als auch die Kristallinität des dünnen Films zugänglich. Die strukturellen Ergebnisse wurden in Kap. 6 behandelt. Die Kristallinität ist durch die vollständig gemessene Polfigur eines bestimmten Bragg-Reflexes auswertbar. Durch die Polfigur wird die gestreute Intensität der Kristallite aller vorhandenen Orien-

tierungen gemessen. Es wurden die Kristallinitäten verschiedener Filmdicken miteinander verglichen, jedoch nur auf einer relativen Skala. In dieser Arbeit wurde die Polfigur des (100) Bragg-Reflexes genutzt, der dem Abstand der Hauptketten in a-Richtung des Kristallgitters entspricht.

Aufgrund des engeren Polfigurfensters ist für die Polfiguren des Flächendetektors (Synchrotron-Messungen) eine bessere Auflösung in Richtung des Polwinkels χ als in der Schulz-Geometrie (Diffraktometer) gewährleistet. Das ist insbesondere für die quantitative Auswertung der Streuintensitäten hoch und regellos orientierter Kristallite und deren korrekte Gewichtung von entscheidendem Vorteil. Es wurde gezeigt, dass eine angenäherte Polfigur, wie sie aus der Messung unter streifendem Einfall (GID) erhalten wird, für schmelzkristallisierte P3HT Filme die Kristallitorientierungsverteilung hinreichend genau beschreibt. Insbesondere ist eine Messung in spekulärer Position, in der die Streuintensität perfekt ausgerichteter Kristallite (a-Richtung parallel zur Substratnormalen, $\chi = 0^\circ$) exakt erfasst wird, nicht nötig. Im Gegenteil, für sehr dünne Filme im Bereich $D \leq 100$ nm spielen unter dieser Bedingung Interferenzeffekte aufgrund der Filmstruktur eine zunehmende Rolle, so dass die Intensität des (100)-Reflexes nicht mehr quantitativ auswertbar ist. Die bestimmte Kristallinität aus den Polfiguren der GID Messungen ist für Filmdicken zwischen $50 \leq D \leq 650$ nm nahezu konstant und unabhängig vom gewählten Substrat. Diese konstante Kristallinität ist durch die Kristallisationsbedingung verständlich, die sich im Falle der Röntgenproben deutlich von der kalorimetrischen Messung unterscheidet. Die Proben für die Röntgenmessungen wurden bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur getempert und konnten daher nachkristallisieren.

Die am Diffraktometer durchgeführten Polfigurmessungen in der Schulz-Geometrie sind zwar methodisch limitiert, aber hinsichtlich der Filmstruktur qualitativ und für die Kristallinität begrenzt auch quantitativ auswertbar. Die (100) Polfiguren zeigten ebenfalls zwei Intensitätsanteile, einen enger verteilten Beitrag, $I_O(\chi)$, von der Schicht hoch orientierter Kristallite an der Filmoberseite, und $I_V(\chi)$, den Anteil der regellos orientierten Kristallite im Filmvolumen. Qualitativ bestätigt dieses Ergebnis das in Kap. 6 herausgearbeitete Filmmodell. Die Analyse des Anteils $I_O(\chi)$ zeigte jedoch, dass mit der vorliegenden Geometrie die Breite des Polfigurfensters, nicht jedoch die wahre Polfigur der hoch orientierten Kristallite gemessen wurde. Daher ist dieser Anteil auch für eine Auswertung der Kristallinität nicht verwendet worden. Die Schulz-Geometrie in Reflexionsstellung ist grundsätzlich geometrisch eingeschränkt, da die Intensitäten bei Winkeln $\chi \geq 80^\circ$ nicht mehr verlässlich bestimmt werden können. Hier wurde der extrapolierte Verlauf von $I_V(\chi)$ verwendet um die Kristallinität als Funktion der Filmstärke abzuschätzen. Die Normierung der Streuintensitäten auf das streuende Volumen (die Schichtdicke d_V) setzte eine detaillierte Kenntnis der vertikalen Filmstruktur voraus. Für Filme auf SiN wurde im Bereich $100 \leq D \leq 650$ nm eine für geringere Filmdicken reduzierte Kristallinität gefunden, für Filme auf SiO₂/Si jedoch eine konstante Kristallinität.

Die Kristallinität dünner polymerer Filme lässt sich mittels ultraschneller Kalorimetrie sehr einfach bestimmen und als Funktion der Filmstärke und der Kristallisations-

onsbedingung untersuchen. Hier wurde das exemplarisch für das Modellsystem P3HT auf SiN gezeigt. Einer Anwendung für andere polymere Systeme steht prinzipiell nichts entgegen. Methodisch muss geklärt werden, inwieweit die Effekte durch das spezielle Material SiN als Bestandteil des Flash DSC Sensors hervorgerufen werden. Es könnte also neben dem Filmmaterial evtl. auch das Substratmaterial geändert werden. Die Ursache der veränderten Kristallisationskinetik ist ebenfalls noch nicht verstanden, könnte aber neben der Probenmasse eben mit dem Substratmaterial zusammenhängen. Von Interesse wäre es auch die semikristalline Morphologie (an der Filmoberseite), wie sie nach extremen Abkühlbedingungen ($\beta_K > 100$ K/s) vorliegt, zu untersuchen. Für solch hohe Raten ist möglicherweise die Morphologie der Kristallite an der Filmoberfläche verändert.

Für die Polfigurmessungen mit dem Diffraktometer muss insbesondere die Auflösung in Richtung des Azimutwinkels χ kontrolliert werden. Während die Kristallinität wahrscheinlich weiterhin schwierig auszuwerten bleibt, können doch wichtige Strukturinformationen der dünnen Filme gewonnen werden. In Ergänzung zu den Synchrotron-Messungen wird es auch in Zukunft attraktiv sein diese Untersuchungen am eigenen Gerät durchführen zu können.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur teilkristallinen Struktur von P3HT und zur Bestimmung der Kristallinität in makroskopischen Proben und in dünnen Filmen vorgestellt. Dazu dienten verschiedene Methoden der Röntgenstreuung und die ultraschnelle Kalorimetrie mit dem neuen, kommerziell erhältlichen Flash DSC 1. Die Arbeit behandelt methodische und physikalische Fragestellungen.

Mittels Röntgenweitwinkelstreuung ist es gelungen für die Kristallinität auf absoluter Skala in makroskopischen P3HT Proben Werte zwischen 70-80% bei Raumtemperatur zu bestimmen. Anhand methodischer Einschränkungen der bekannten, aber aufwendigen Ruland-Methode wurde begründet, dass auf diese hier nicht zurückgegriffen werden kann. Stattdessen bewährte sich für P3HT der einfache und schnell durchzuführende Ansatz nach Goppel. Es wurde gezeigt, dass dessen Anwendung für seitenkettensubstituierte Polymere gerechtfertigt ist. Die Bestimmung der Kristallinität von P3HT auf einer absoluten Skala hat daher Modellcharakter. Sie eröffnet in Zukunft die Möglichkeit der Anwendung dieser Röntgenmethode für andere seitenkettensubstituierte Polymere, die zunehmend an Bedeutung für optoelektronische Anwendungen gewinnen.

Die Kristallinität aus den Röntgenexperimenten diente der Kalibrierung der DSC-Schmelzenthalpie. Damit wurde der aus der Literatur bekannte und überschätzte Wert für die Referenzschmelzenthalpie, ΔH_m^∞ , für eine 100% kristalline P3HT Probe korrigiert. Der aus unseren Messungen erhaltene Wert ist um den Faktor drei kleiner und beträgt $\Delta H_m^\infty = 33 \text{ J/g}$. Die nach der Veröffentlichung unseres Wertes erschienenen Vorschläge für ΔH_m^∞ sind etwas größer. Insgesamt bestätigen sie jedoch die starke Korrektur des alten Literaturwertes.

Röntgenkleinwinkelstreuung und kalorimetrische Messungen an den makroskopischen Proben unter isothermen Bedingungen zeigten ferner, dass die semikristalline Morphologie durch die Wahl der Kristallisationstemperatur T_c und das darauffolgende Abkühlen kontrolliert werden kann. Es bestätigte sich, dass Proben, deren P3HT Ketten eine Länge von bis zu ca. 70 Monomereinheiten haben, fraktioniert kristallisieren. Das bedeutet, dass während des Abkühlens bei einer bestimmten Temperatur nur

Polymermoleküle einer Kettenlänge in die Kristallite eingebaut werden. Dabei war die eingestellte (größte) Kristallitdicke unabhängig von den hier verwendeten Kristallisationstemperaturen. Die P3HT Proben mit den höheren Molekulargewichten verhielten sich anders. Hier konnte die Kristallitdicke um bis zu 70% gesteigert werden, wenn die Probe bei hohen Temperaturen kristallisiert wurde. Über die Wahl von T_c wurde ebenso die Konformation der in die Kristallite eingebauten Ketten kontrolliert. Während des Abkühlens von T_c auf Raumtemperatur änderte sich die semikristalline Struktur drastisch. Zwei mögliche Szenarien könnten vorliegen. Es könnten wenige, sehr dünne, sekundäre Lamellen in die schon bestehenden lamellaren Strukturen hineinwachsen (Einschubkristallisation). Es ist jedoch eher wahrscheinlich, dass die in den Kristalliten eingebauten Hauptketten sich während des Abkühlens in Bezug auf die Lamellennormale verkippen.

Es ist zu vermuten, dass die kontrollierbare teilkristalline Struktur den Ladungstransport in makroskopischen Proben beeinflusst. Zukünftige Messungen der Lochmobilität müssen das jedoch noch bestätigen.

An dünnen P3HT Filmen auf amorphen Substraten, die Filmdicken zwischen einigen 10 Nanometern und einem Mikrometer aufweisen und aus dem geschmolzenen Zustand kristallisiert wurden, wurden Strukturuntersuchungen und die Bestimmung der Kristallinität vorgenommen.

Durch die Analyse von Röntgenweitwinkelmessungen unter streifendem Einfall wurden mit Hilfe von Polfiguren alle Kristallitorientierungen in den dünnen Filmen erfasst. Anhand dieser Resultate und Reflektivitätsmessungen wurde ein Modell für die vertikale Schichtstruktur der schmelzkristallisierten P3HT Filme entwickelt. Wir zeigten, dass sich eine Schicht hochorientierter Kristallite an der Filmoberfläche befindet, was in Übereinstimmung mit spektroskopischen Strukturuntersuchen ist. Dieses Ergebnis steht jedoch im Widerspruch zu der häufigen Annahme, dass diese orientierte Schicht ausschließlich an der Substrat/Film Grenzfläche existiert. Die Dicke der hochorientierten Schicht ist von der gesamten Filmdicke und dem Molekulargewicht der Probe abhängig. Für Filme mit Filmdicken $D \geq 100$ nm befindet sich im Filmvolumen zusätzlich eine Schicht mit isotropen Kristallitorientierungen. AFM-Untersuchungen an der Unterseite von Filmen, die auf Siliziumnitrid kristallisiert wurden, legten nahe, dass dort die Kristallisation eingeschränkt ist. Dies könnte für die Erklärung der reduzierten Kristallinität in den Filmen herangezogen werden (s.u.). Die anhand des entwickelten Strukturmodells gewonnenen Einsichten können in Zukunft für die Erklärung der elektronischen Transporteigenschaften dünner P3HT Filme benutzt werden. Diese sind unter anderem stark durch die Orientierung der Kristalle beeinflusst. So lassen sich beispielsweise die sehr hohen, lateralen Lochmobilitäten an der Filmoberseite verstehen, die in anderen Arbeiten beobachtet wurden. Die Deutung der vertikalen Transporteigenschaften wird komplexer sein. Für dicke Filme mit Filmdicken von ca. 100 nm geschieht ein Teil des Ladungstransports durch semikristalline Bereiche mit regellosen Kristallitorientierungen. An der Filmoberseite müssen die Ladungen in vertikaler Richtung die hoch orientierte, kristalline Schicht passieren. Diese ist aber gerade so orientiert, dass sich das ungünstig auf den Transport in dieser Richtung auswirkt.

Die Bestimmung der Kristallinität dünner P3HT Filme wurde besonders unter methodischen Gesichtspunkten betrachtet. Die Kristallinität ist auf einer relativen Skala über die Analyse von Röntgenpolfiguren prinzipiell zugänglich. Für die Anwendung war die Analyse jedoch sehr aufwendig und schwierig. Um über eine zwar angenäherte, aber ausreichend genaue (100) Polfigur von P3HT die Kristallinität bestimmen zu können, genügte die Messung unter streifendem Einfall mit einem Flächendetektor. Die in der Literatur vorgeschlagene, zusätzliche Messung in Reflexionsstellung führte besonders bei dünnen P3HT Filmen zu nicht auswertbaren Intensitäten. Sie wurde daher hier nicht verwendet um die Kristallinität zu bestimmen. Die erwähnten Messungen bedurften einer Synchrotronstrahlenquelle. Wir zeigten auch, dass an dem Diffraktometer, einem Laborgerät, über die Analyse der Polfiguren ebenfalls eine Kristallinität bestimmbar ist. Dazu wurde die bekannte Schulz-Messung in Reflexionsstellung angewendet. Übereinstimmend mit dem Strukturmodell für die P3HT Filme konnten die Schichten mit den unterschiedlichen Kristallitorientierungen verifiziert werden. Eine quantitative Analyse blieb hier jedoch hinsichtlich der Auflösung und prinzipiell geometrisch eingeschränkt. Die Auflösung kann in Zukunft mit einem veränderten Messaufbau verbessert werden.

Im Gegensatz zu den Röntgenmessungen zeigten wir, dass die ultraschnelle Kalorimetrie mit dem Flash DSC es erlaubt, die Kristallinität der P3HT Filme auf einfache und schnelle Weise zu messen. Mit gewöhnlichen DSC-Messungen war dies bisher nicht möglich. Auch die spektroskopischen Methoden können sehr aufwendig sein und setzen zum Teil detaillierte Kenntnisse über die Struktur der Filme voraus. Die kalorimetrischen Messungen sind hingegen leichter durchzuführen. Die Kristallinität wird über einen weiten Dickenbereich bis ca. 300 nm von der Filmdicke beeinflusst. Sie nimmt mit dünner werdenden Filmen schon im Bereich von ca. 100 nm drastisch ab. Dieses Ergebnis ist überraschend, da diese Filme - zumindest strukturell - überwiegend Eigenschaften einer makroskopischen Probe zeigten, d.h. isotrope Kristallitorientierungen hatten. Wir gehen davon aus, dass kinetische Effekte die Ursache für die reduzierten Kristallinitäten sind. Die hier gezeigten kalorimetrischen Messungen dürften es auch für andere Polymermaterialien erlauben, deren Kristallinität in dünnen Filmen zu bestimmen.

Anhang A

GID Messungen

GID Messungen an der ID10B/ESRF

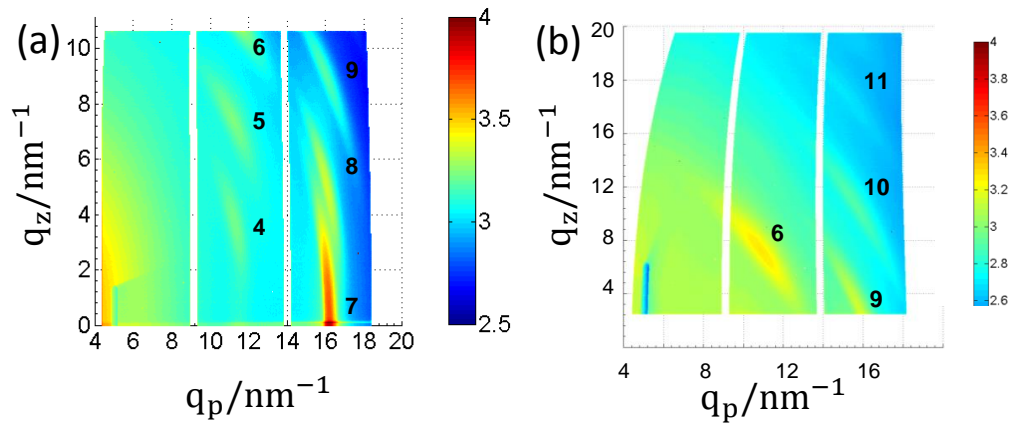


Abbildung A.1: GID-Messungen an schmelzkristallisierten P3HT Filmen für einen ca. 250 nm dicken P3HT3 Film auf SiO_2/Si ($\alpha_i = 0,17^\circ$, $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$, Beamline ID10B/ESRF, logarithmische Skala).

Röntgenmessungen unter streifendem Einfall wurden an der Undulator-Beamline ID10B des ESRF durchgeführt. Die Wellenlänge betrug $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$ (8 keV). Der Strahl wurde durch Schlitze auf die Abmessung von $300 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ (horizontal und vertikal) kollimiert. Der Photonenfluss an der Probenposition betrug in etwa 10^{13} Photonen/sec/100 mA. Die dünnen P3HT Filme wurden auf SiO_2/Si -Substraten der Größe $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ präpariert und auf einer horizontalen Probenbühne (Huber 5202) in Luft vermessen. Der Flächendetektor PILATUS 300k (Fa. Dectris) detektierte die gestreute Intensität. Er hat eine aktive Fläche von $34 \text{ cm} \times 27 \text{ cm}$ (619×487 Pixel) bei einer Pixelgröße von $172 \mu\text{m}$ und wurde für die GID-Messungen im Abstand von $L_{SD} = 29,3 \text{ cm}$ zur Probe auf einem verfahrbaren Wagen positioniert.

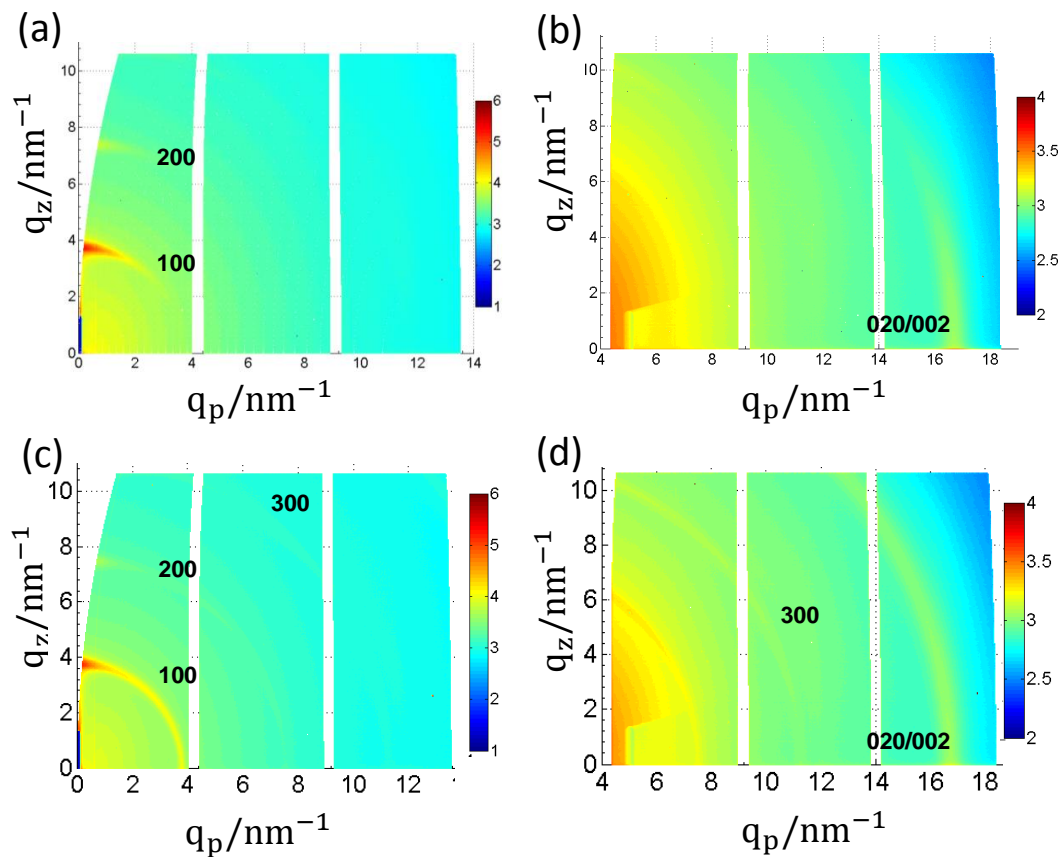


Abbildung A.2: GID-Messungen an schmelzkristallisierten SEP200 Filmen für (a),(b) $D \approx 50$ nm und (c),(d) $D \approx 350$ nm auf SiO_2/Si ($\alpha_i = 0,17^\circ$, $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$, Beamline ID10B, logarithmische Skala).

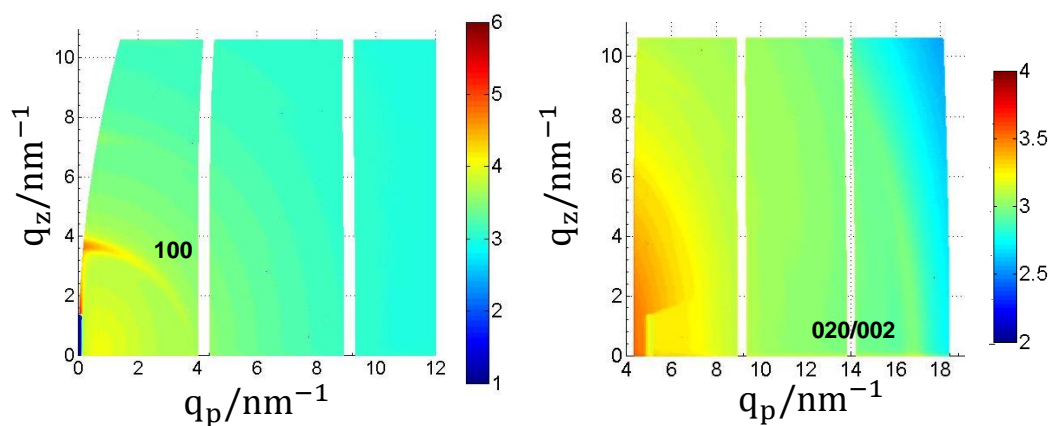


Abbildung A.3: GID-Messungen an einem schmelzkristallisierten P3HT18 Film der Filmdicke $D \approx 250$ nm auf SiO_2/Si ($\alpha_i = 0,17^\circ$, $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$, Beamline ID10B, logarithmische Skala).

Einfallswinkelabhängige GID-Messungen an der BM26B

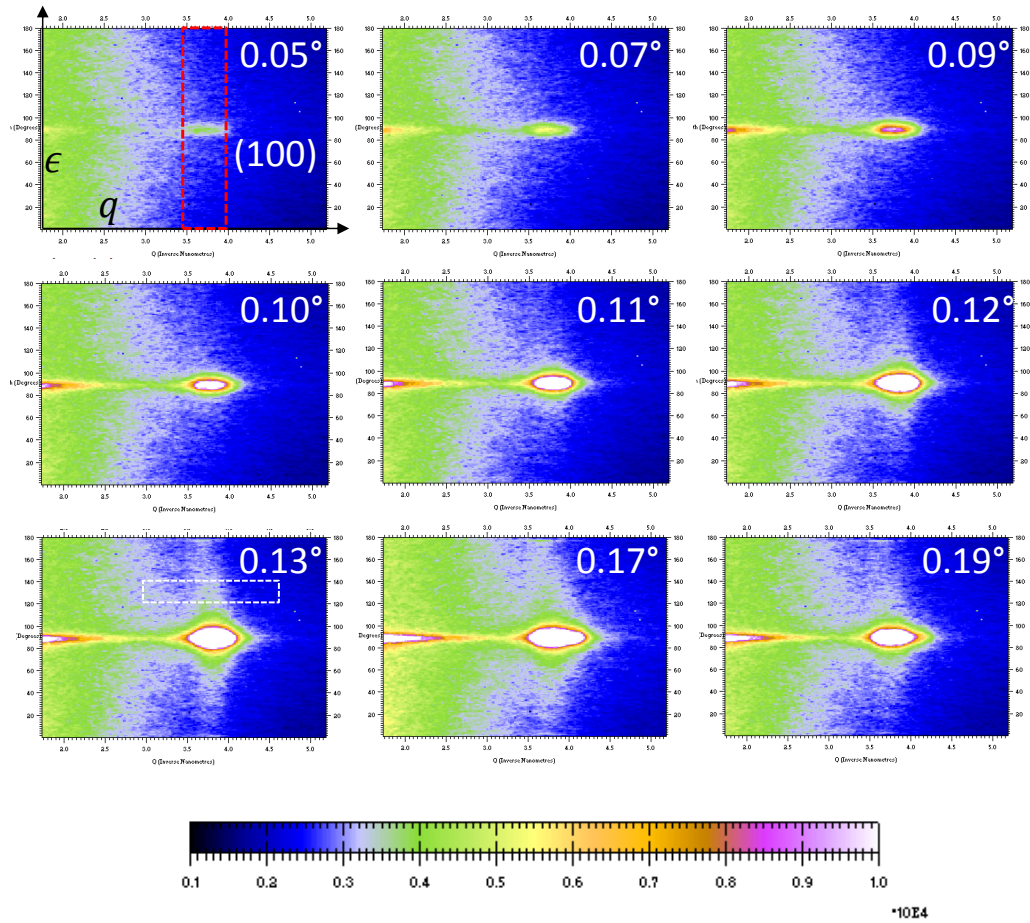


Abbildung A.4: In die Polarkoordinaten (q, ε) transformierte 2D-Streubilder für einen schmelzkristallisierten SEP200 Film der Dicke $D = 108 \text{ nm}$ im Bereich $0,75 \leq q \leq 6 \text{ nm}^{-1}$ und $0 \leq \varepsilon \leq 180^\circ$. Der Einfallswinkel wurde zwischen $0,05^\circ \leq \alpha_i \leq 0,19^\circ$ variiert ($\lambda = 1,04 \text{ \AA}$). Der rot gestrichelte Bereich zeigt, über welchen q -Bereich die Intensität nach Gl. 4.4 gemittelt und in Abhängigkeit vom Azimutwinkel $\chi = \varepsilon - 90^\circ$ in Abb. 6.6a dargestellt wird. Mit der Projektion (weiß gestrichelter Bereich) über den (100) Reflex in q -Richtung wurde der Wert für die Intensität von isotrop orientierten Kristalliten, I_V , über dem Intensitätsuntergrund bestimmt (s. Abb. 6.7a).

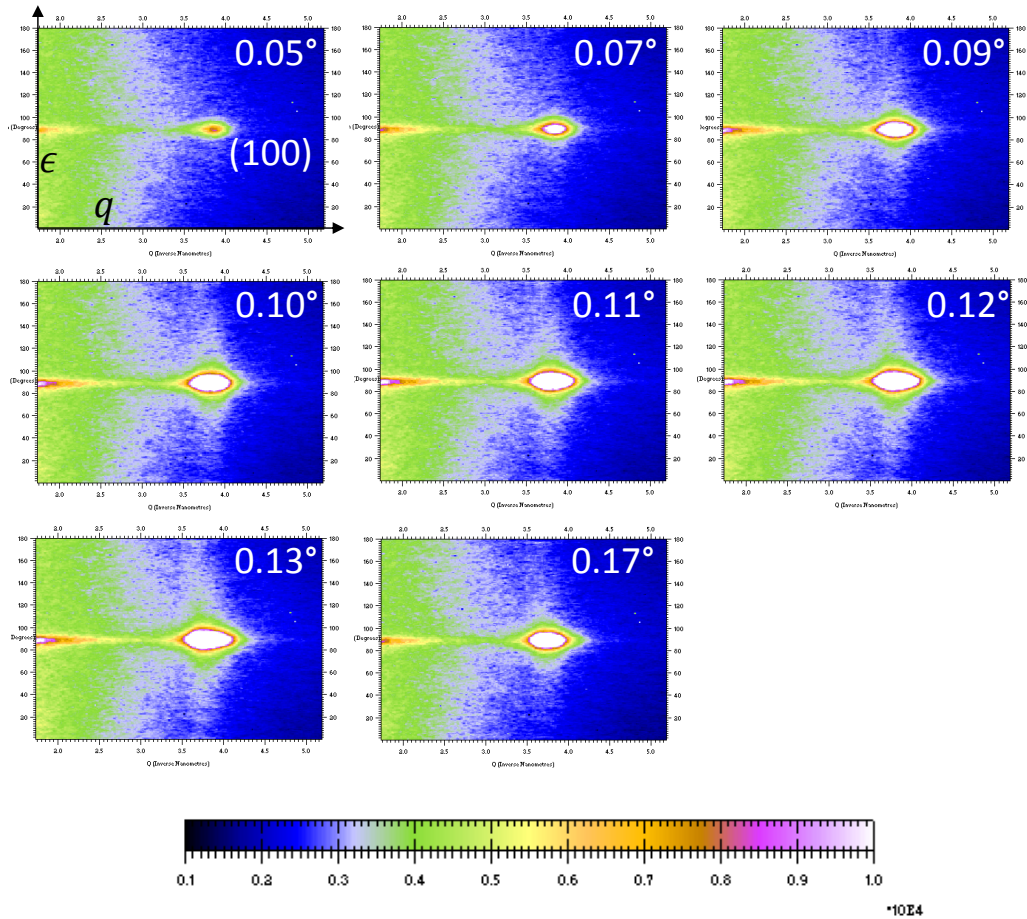


Abbildung A.5: In die Polarkoordinaten (q, ϵ) transformierte 2D-Streubilder für einen auf SiO_2/Si schmelzkristallisierten SEP200 Film der Dicke $D = 125 \text{ nm}$ im Bereich $0,75 \leq q \leq 6 \text{ nm}^{-1}$ und $0 \leq \epsilon \leq 180^\circ$. Der Einfallswinkel wurde zwischen $0,05 \leq \alpha_i \leq 0,17^\circ$ variiert ($\lambda = 1,04 \text{ \AA}$).

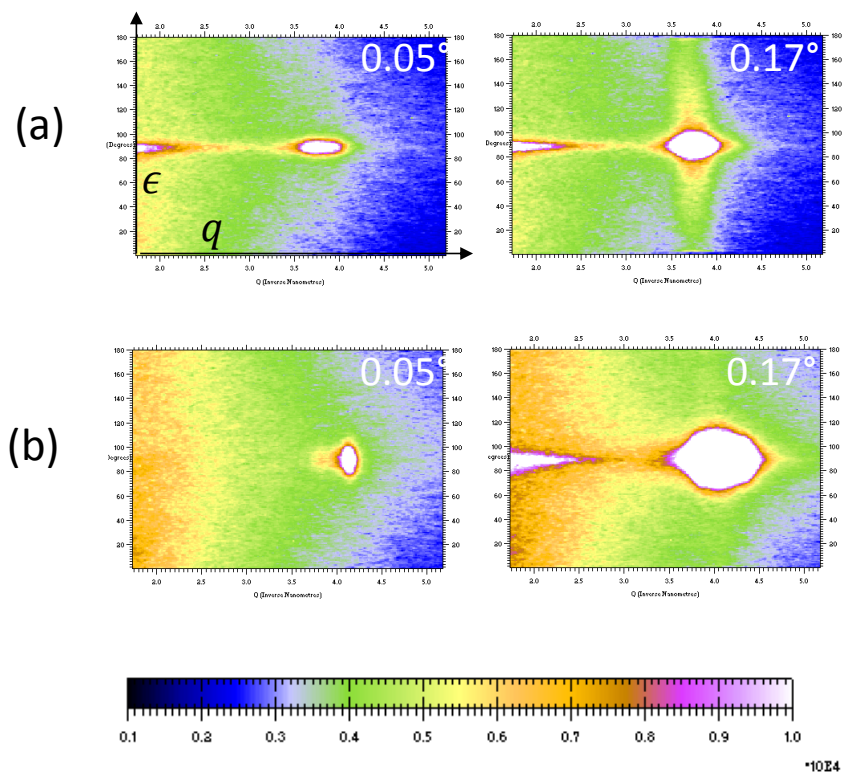


Abbildung A.6: Einfallswinkelabhängige GID-Messungen an einem schmelzkristallisierten (a) P3HT18 Film mit $D = 276$ nm und an einem (b) P3HT3 Film mit $D = 487$ nm ($\lambda = 1,04$ Å).

Anhang B

Charakterisierung Flash DSC Chipsensor

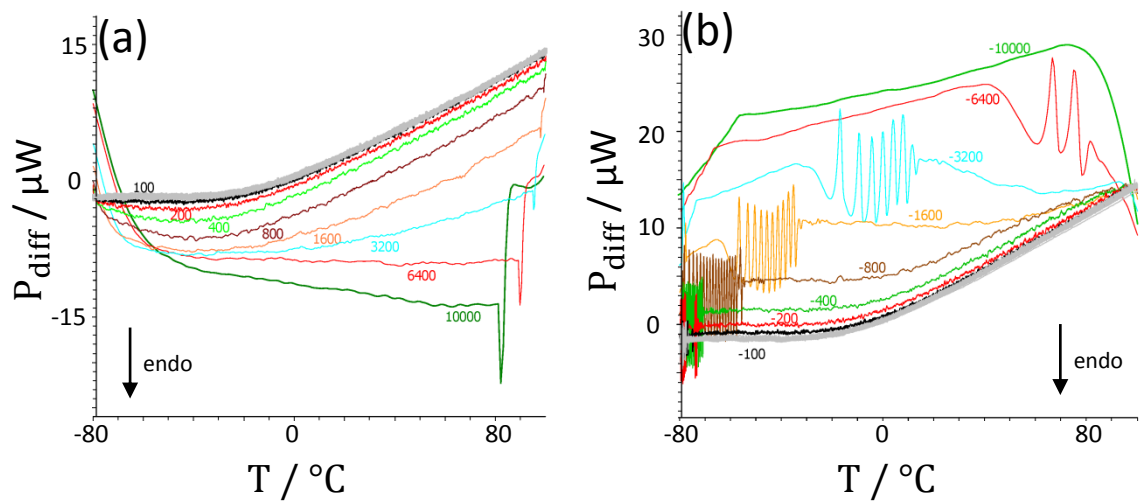


Abbildung B.1: Leermessungen des Chipsensors XEN26025 während des (a) Heizens mit $10 \leq \beta_H \leq 10000 \text{ K/s}$ und während des (a) Kühlens mit $-10000 \leq \beta_K \leq -2 \text{ K/s}$. Alle Kurven mit $\beta \leq 100 \text{ K/s}$ sind grau dargestellt.

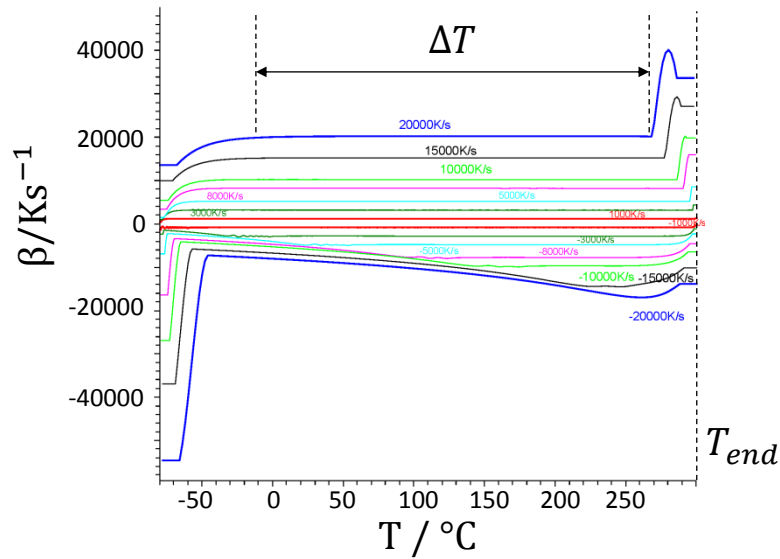


Abbildung B.2: Mit dem Sensor XEN26025 erreichte Heiz- und Kühlraten für Messungen im Bereich von $-80 \leq T \leq T_{end}$. Im Arbeitsbereich ΔT wird die vorgegebene Rate $\beta_0 = \text{const}$ wirklich realisiert. Der Arbeitsbereich ist beispielhaft für das Aufheizen mit $\beta_H = 20000 \text{ K/s}$ gezeigt.

$T_{end}/^\circ\text{C}$	100		200		300		450	
β_0/Ks^{-1}	Heizen	Kühlen	Heizen	Kühlen	Heizen	Kühlen	Heizen	Kühlen
1000	-75...100	98...-60	-75...200	195...-60	-75...300	295...-60	-75...450	445...-60
3000	-70...96	85... 0	-70...200	190... 0	-70...295	290...0	-70...450	440...0
5000	-60...94	80... 20	-60...200	180... 50	-60...290	285...60	-60...440	420...60
8000	-50...90	-	-45...200	170... 120	-50...290	270...140	-50...420	410...150
10000	-45...88	-	-30...200	-	-50...285	260...180	-40...400	420...190
15000	-30...80	-	0...200	-	-20...275	-	-20...360	390...290
20000	-10...70	-	20...200	-	-10...270	-	-20...310	-

Tabelle B.1: Arbeitsbereiche ΔT in K, in denen für eine vorgegebene Endtemperatur T_{end} die vorgegebene Rate β_0 vom Gerät wirklich realisiert werden kann. Für $T_{end} = 300^\circ\text{C}$ sind die Messungen in Abb. B.2 gezeigt.

Anhang C

Semikristalline Morphologie

Es ist bekannt, dass defektfreies P3HT (100% Regioregularität) mit niedrigen Molekulargewichten fraktioniert kristallisiert (für $M_n^{MALDI} \leq 4$ kg/mol, $DP \leq 20$). Während des Abkühlens aus dem geschmolzenen Zustand kristallisieren bei einer bestimmten Temperatur nur Ketten, die dieselbe Länge haben. Für solche Proben ist bei Raumtemperatur üblicherweise ein ausgeprägtes, sehr breites SAXS-Signal zu beobachten, welches von den periodischen Strukturen mit verschiedenen Langperioden, d_L , stammt. Der Effekt der fraktionierten Kristallisation nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab [53]. Für regioreguläre P3HTs (<100% Regioregularität) mit deutlich höherem Molekulargewicht ist das SAXS-Signal bei Raumtemperatur hingegen erstaunlich schwach ausgeprägt [29,47,195]. Über die zugrundeliegenden Strukturbildungsprozesse während des Abkühlens auf Raumtemperatur ist bisher wenig bekannt.

In diesem Kapitel wird Fragen der Strukturbildung auf der teilkristallinen Längenskala (s. Abb. 2.1) in makroskopischen Proben nachgegangen. Gibt es ein Molekulargewicht, ab dem die fraktionierte Kristallisation nicht mehr der dominierende Mechanismus ist? Kann die Kristallitdicke, d_c , durch die Wahl von Molekulargewicht und Kristallisationstemperatur T_c eingestellt werden? Welche Strukturänderungen finden während des Abkühlens von T_c auf Raumtemperatur statt? Da vor allem die letzte Frage nicht vollständig beantwortet ist und wir hier zwei mögliche Mechanismen sekundärer Strukturänderungen diskutieren wollen, sind diese Untersuchungen im Anhang der vorliegenden Arbeit.

Mit der Drehanode wurden hierfür temperaturabhängige SAXS-Messungen in Transmissionsgeometrie an den Proben P3HT3-24 durchgeführt (s. Tab. 4.1). Nach abgeschlossen isothermer Kristallisation im Vakuum bei $T = T_c$ wurden die Proben mit $\beta_K = 5$ K/min auf $T = 40^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die isotherme Kristallisation bei $T = T_c$ galt nach $t = t_c$ als abgeschlossen, wenn sich das SAXS-Signal für $t > t_c$ nicht mehr signifikant änderte. DSC-Messungen mit einem üblichen DSC-Gerät wurden an den Proben P3HT3-24 und zusätzlich an der kommerziellen Probe SEP200 durchgeführt. Das erste Aufheizen mit $\beta_H = 20$ K/min erfolgte direkt im Anschluss an die isotherme Kristallisation ($T = T_c$). Das zweite Aufheizen mit $\beta_H = 20$ K/min geschah nach dem isothermen Kristallisationsschritt und darauffolgendem Abkühlen mit $\beta_K = 5$ K/min

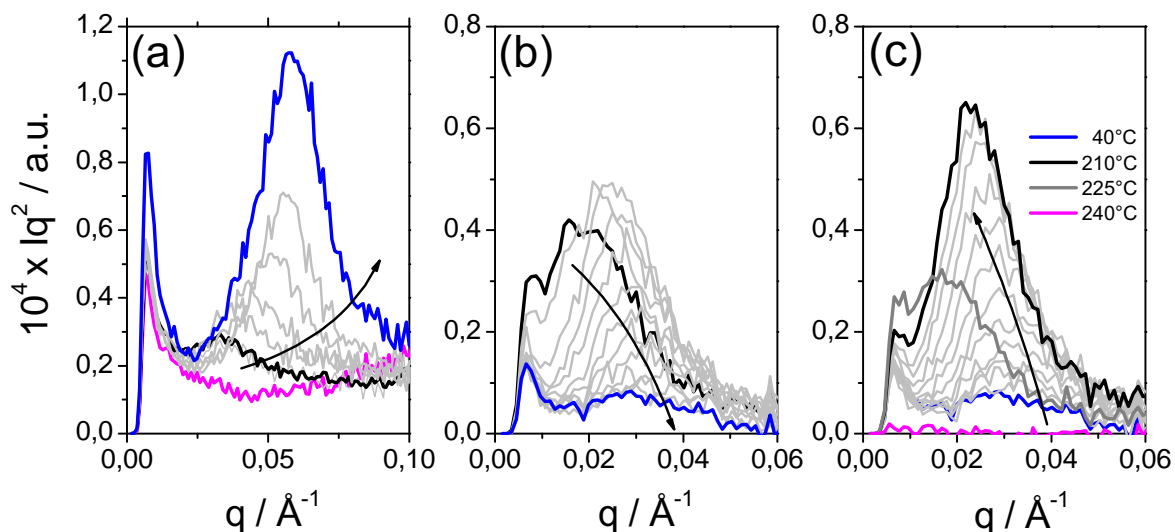


Abbildung C.1: Temperaturabhängige SAXS-Streukurven für (a) P3HT3 in der Schmelze (pink), nach abgeschlossener isothermer Kristallisation bei $T_c = 150^\circ\text{C}$ (schwarz, $t_c = 0,5\text{ h}$), während schrittweisem Abkühlen mit $\beta_K = 5\text{ K/min}$ (grau, 20 K Schritte sind gezeigt) und bei $T = 40^\circ\text{C}$ (blau). (b) P3HT18 nach abgeschlossener isothermer Kristallisation bei $T_c = 210^\circ\text{C}$ (schwarz, $t_c = 8\text{ h}$) und während schrittweisem Abkühlen ($\beta_K = 5\text{ K/min}$) in 10 K Schritten auf $T = 100^\circ\text{C}$. Außerdem ist die Streukurve für $T = 40^\circ\text{C}$ (blau) gezeigt. (c) Nach dem Abkühlen wurde die Probe P3HT18 wieder bis in den geschmolzenen Zustand aufgeheizt ($\beta_H = 10\text{ K/min}$, 10 K Schritte bis 200°C , gefolgt von 5 K Schritten bis $T = 240^\circ\text{C}$). Die Streukurve der vollständig geschmolzenen Probe wurde für die in (b) und (c) gezeigten Messungen abgezogen.

auf Raumtemperatur. Um die Probe vollständig zu kristallisieren, wurde sie bei $T = T_c$ für $t > t_c$ gehalten (aus den SAXS-Messungen bekannt). Die Kristallinität wurde aus der Schmelzenthalpie über Gl. 4.7 mit $\Delta H_m^\infty = 33\text{ J/g}$ bestimmt (s. Abschn. 5.3).

C.1 Temperaturabhängige SAXS-Messungen an kleinen und hohen MW

Temperaturabhängige SAXS-Messungen sind für das niedermolekulare P3HT3 und P3HT18 mit höherem MW in Abb. C.1 gezeigt. Für P3HT3 war die Kristallisation nach $t_c = 0,5\text{ h}$ abgeschlossen und der SAXS-Peak befindet sich bei $q = 0,03\text{ \AA}^{-1}$ (s. Abb. C.1a, $d_L = 20\text{ nm}$). Während des schrittweisen Abkühlens auf $T = 40^\circ\text{C}$ verschiebt sich das SAXS-Signal zu höheren q -Werten während sich gleichzeitig die Intensität des Peaks deutlich vergrößert. Dieses temperaturabhängige Verhalten wurde auch von Kohn et al. für die defektfreien P3HTs mit ähnlichem oder kleinerem Molekulargewicht gefunden und der fraktionierten Kristallisation zugeschrieben [53]. Wir gehen davon aus, dass dieser Prozess auch in P3HT3 während des Abkühlens stattfindet. Durch den Vergleich von erstem und zweiten Heizlauf in den DSC-Messungen wurde diese Erklärung bestätigt. Wurde P3HT3 isotherm kristallisiert und langsam ab-

gekühlt, schmilzt es dennoch über einen großen Temperaturbereich zwischen $30 \leq T \leq 195^\circ\text{C}$ (s. Abb. C.5a, 2.Heizen). Nach abgeschlossener Kristallisation bei $T_c = 160^\circ\text{C}$ betrug die Kristallinität nur $x_c = 0,23$, was nur ca. 37% des gesamten bei Raumtemperatur kristallisierten Materials ausmacht. Nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 160^\circ\text{C}$ gefolgt von dem Abkühlen mit $\beta_K = 5 \text{ K/min}$, betrug die Kristallinität bei $T = 30^\circ\text{C}$ hingegen $x_c = 0,62$ (s. Abb. C.6a). In den lamellaren Kristalliten von P3HT3 sind unabhängig von T_c stets gestreckte Ketten eingebaut, da die Langperiode stets größer als die Konturlänge der Kette ist (s. Abb. C.3a). Diese Ergebnisse sind auch von Wu et al. [47] und Kohn et al. [53] gefunden worden. Die DSC-Messungen und DSC-Kristallinitäten von P3HT12 zeigen ein ähnliches Verhalten wie P3HT3 (s. Abb. C.5b und C.6b). Vermutlich findet auch für P3HT12 fraktionierte Kristallisation statt.

Die Probe P3HT18 mit dem höheren MW verhält sich im Vergleich zu P3HT3 in der Temperaturabhängigkeit des SAXS-Signals ganz anders (Abb. C.1b). Nach der abgeschlossenen Kristallisation bei $T_c = 210^\circ\text{C}$ befindet sich das SAXS-Signal bei $q_L \approx 0,02 \text{ \AA}^{-1}$, was einer Langperiode von $d_L = 31 \text{ nm}$ entspricht. Während des folgenden Abkühlens verschiebt sich das SAXS-Signal zwar zu größeren Streuvektoren, aber insgesamt nimmt dessen Intensität drastisch ab. Zwischen $T = 100^\circ\text{C}$ und $T = 40^\circ\text{C}$ befindet sich das Zentrum des sehr breiten SAXS-Peaks nahezu unverändert bei $q_L \approx 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ und ist kaum von der Untergrundintensität zu unterscheiden. Das folgende Aufheizen der Probe (Abb. C.1c) zeigt ein erneutes Anwachsen der SAXS-Peakintensität bis $T = 210^\circ\text{C}$, bei gleichzeitiger Verschiebung zu kleinen q -Werten, bis in diesem Temperaturbereich die Probe zu schmelzen anfängt und das Signal bei noch höheren Temperaturen verschwindet. Es liegt also eine reversible Strukturänderung während des Abkühlens und Aufheizens vor.

C.2 Strukturänderungen in P3HTs mit hohen Molekulargewichten

Isotherme Kristallisationsexperimente mit anschließendem Abkühlen wurden für alle Proben mit hohen MW (P3HT12-24) durchgeführt. Die SAXS-Kurven im geschmolzenen Zustand, nach der abgeschlossenen Kristallisation bei $T = T_c$ und nach dem Abkühlen bei $T = 40^\circ\text{C}$ sind in Abb. C.2 dargestellt. Für alle diese Proben verschiebt sich die Position des SAXS-Peaks während des Abkühlens zu höheren Streuvektoren, bei gleichzeitiger starker Abnahme der Intensität [196]. Die damit einhergehende Änderungen der Langperiode sind in Abb. C.3b bis d als Funktion von T_c aufgetragen. Die Langperiode verringert sich während des Abkühlens um 40% bis 80%, bezogen auf die Langperiode bei hohen T_c . Für niedrige T_c ist dieser Effekt viel schwächer ausgeprägt.

In Abb. C.4 sind zwei Modelle für die Strukturänderung während des Abkühlens skizziert, anhand derer die im Folgenden gezeigten Daten diskutiert werden sollen. Die nach der isothermen Kristallisation bei T_c vorliegende Struktur ist auf der linken Seite der Abbildung gezeigt. Für die P3HTs mit den hohen Molekulargewichten ist die Probe im Wesentlichen auskristallisiert und es liegt die bekannte lamellare Struktur vor.

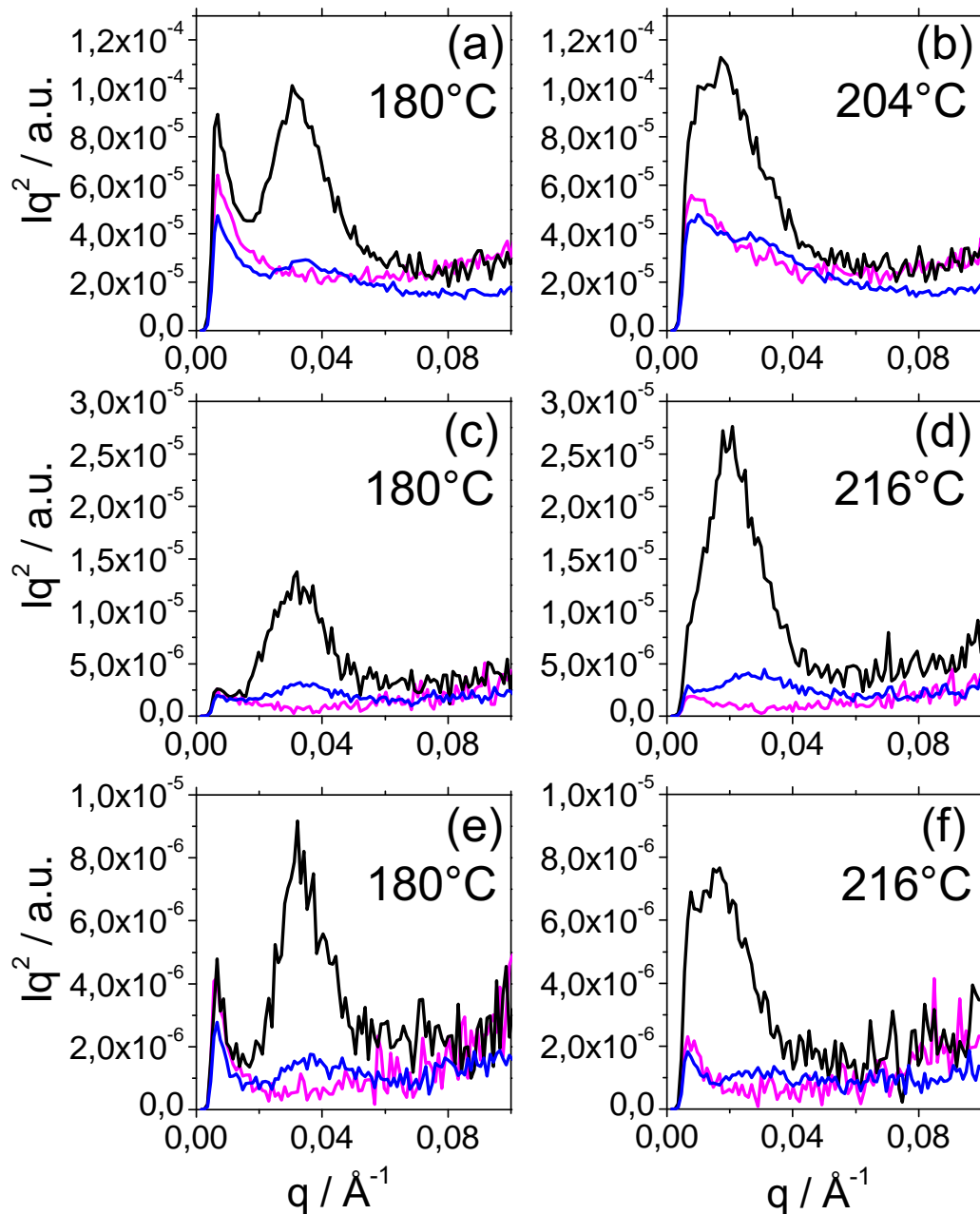


Abbildung C.2: Lorentzkorrigierte SAXS-Messungen an P3HT12 (a,b), P3HT18 (c,d) und P3HT24 (e,f) für vollständig geschmolzene Proben (pink), nach Abschluss der isothermen Kristallisation (schwarz) und nach langsamen Abkühlen mit $\beta_K = 5 \text{ K/min}$ auf $T = 40^\circ\text{C}$. Die Kristallisationstemperaturen T_c sind in den Abbildungen angegeben. Die Kristallisationszeiten variierten je nach Molekulargewicht und Kristallisationstemperatur zwischen $t_c = 0,25 \text{ h}$ (P3HT12, $T_c = 180^\circ\text{C}$) und $t_c = 60 \text{ h}$ (P3HT24, $T_c = 216^\circ\text{C}$).

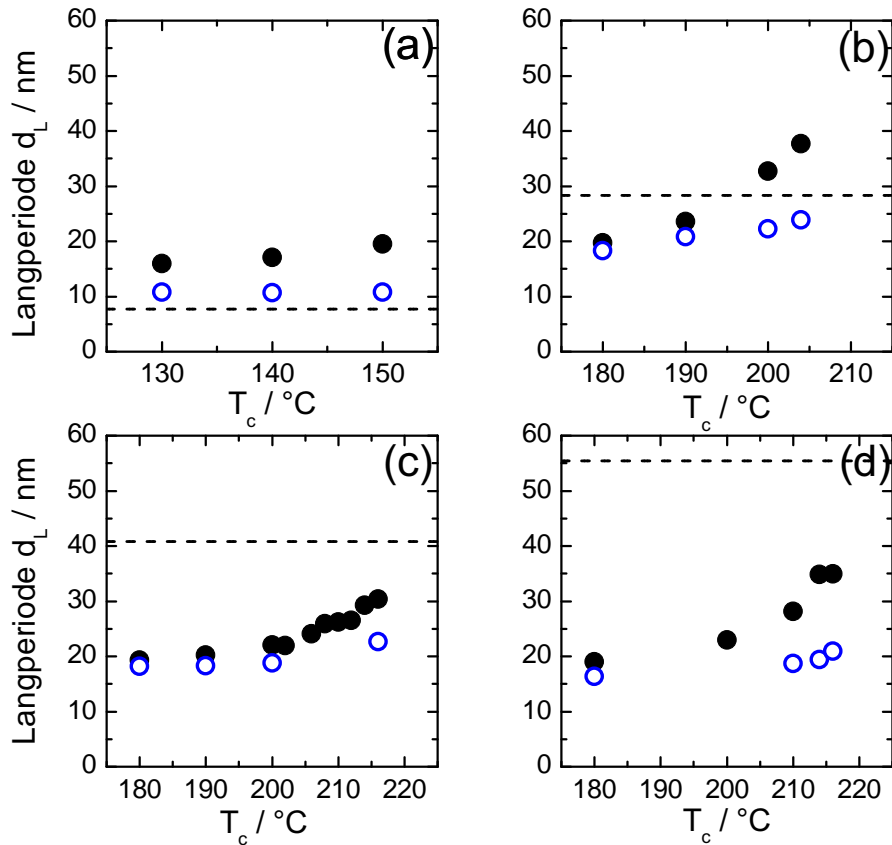


Abbildung C.3: Aus der Position des SAXS-Signalmaximums, q_L , bestimmte Langperioden nach isothermer Kristallisation bei T_c (schwarz) und nach Abkühlen auf $T = 40^\circ\text{C}$ mit $\beta_K = 5 \text{ K/min}$ (blau) für a) P3HT3, b) P3HT12, c) P3HT18 und d) P3HT24. Die Konturlängen L_c sind durch gestrichelte Linien eingezeichnet.

1. Einschubkristallisation

Strobl et al. formulierten ein Modell, mit dem das partielle Kristallisieren und Schmelzen eines teilkristallinen Copolymers anhand der Einschubkristallisation beschrieben wurde [197]. Demnach liegen nach der isothermen Kristallisation in der Probe primäre Lamellen der Dicke $d_c(T_c)$ vor. Während des darauffolgenden Abkühlens kristallisiert in den zuvor amorphen Zwischenbereichen der primären Struktur das verbleibende Material in sekundären Lamellen der Dicke $d_c^{sek}(T)$. Die sekundären Lamellen sind dünner als die primären Lamellen, $d_c^{sek}(T) < d_c(T_c)$. Die Kinetik der Einschubkristallisation wird durch die Konzentration der nichtkristallisierfähigen Einheiten in den amorphen Bereichen kontrolliert.

Die in die primäre lamellare Struktur hineinwachsenden Sekundärlamellen würde die mittlere Langperiode, wie sie im Experiment zugänglich ist, zu kleineren Werten verschieben. Solch ein Verhalten wurde für die Proben P3HT12-24 und hohe Kristallisationstemperaturen T_c gefunden (s. Abb. C.3b-d). Die starke Abnahme der Intensität des SAXS-Peaks könnte mit der verringerten (mittleren) Elektronendichtedifferenz zwi-

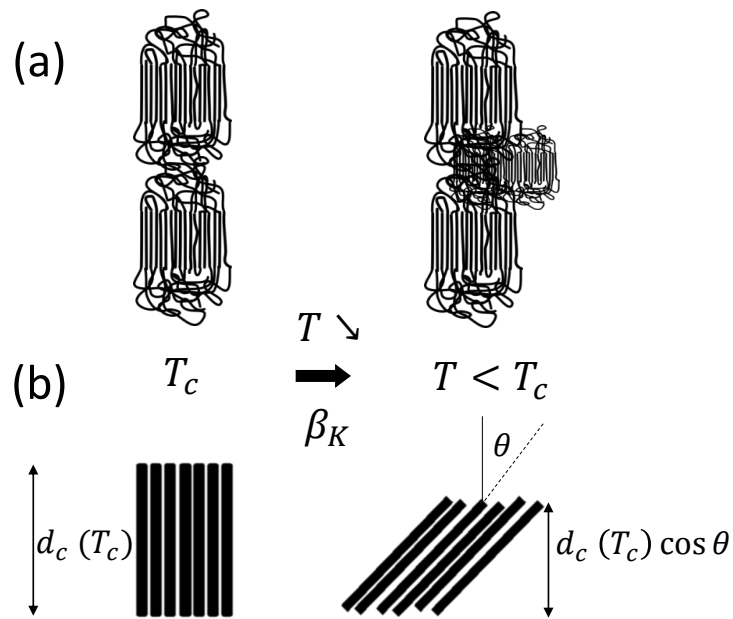


Abbildung C.4: a) Einschubkristallisation und b) Verkippung des Kettenrückgrates zur Lamellennormalen während des Abkühlens von T_c auf Raumtemperatur.

schen amorpher (am) und kristalliner Phase (c), $\Delta\rho_e = \rho_{e,c} - \rho_{e,am}$, erklärt werden. In diesem Modell schwierig zu erklären, ist die Beobachtung in den DSC-Messungen, dass P3HT18, P3HT24 und SEP200 nach der isothermen Kristallisation nahezu vollständig kristallisiert sind. In Abb. C.5c and d sind das erste und das zweite Heizen gezeigt. Der qualitative Vergleich der DSC-Kurven und die Auswertung der Kristallinitäten von erstem und zweitem Heizen zeigt, dass die Proben P3HT18 und SEP200 bei $T = T_c$ nahezu vollständig kristallisieren konnten (s. Abb. C.6c-e). Daher müssten die Sekundärlamellen äußerst dünn sein, $d_c^{sek}(T) \ll d_c(T_c)$.

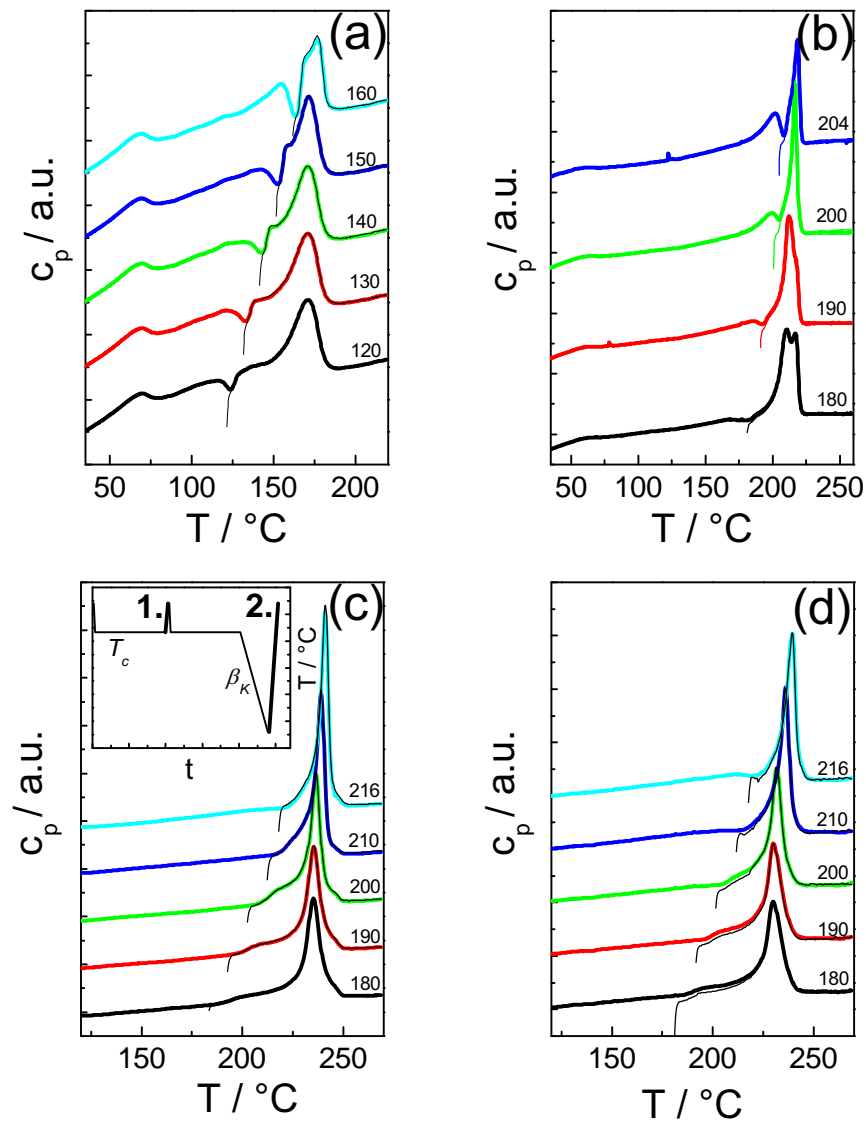


Abbildung C.5: Erstes Heizen (dünne schwarze Linien) und zweites Heizen für (a) P3HT3, (b) P3HT12, (c) P3HT18 und (d) SEP200. Im Einschub von (c) ist das Temperaturprogramm eingezeichnet und das erste und zweite Heizen fett hervorgehoben. Die Kristallisationstemperaturen T_c sind den Heizkurven angefügt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Heizkurven vertikal zueinander verschoben.

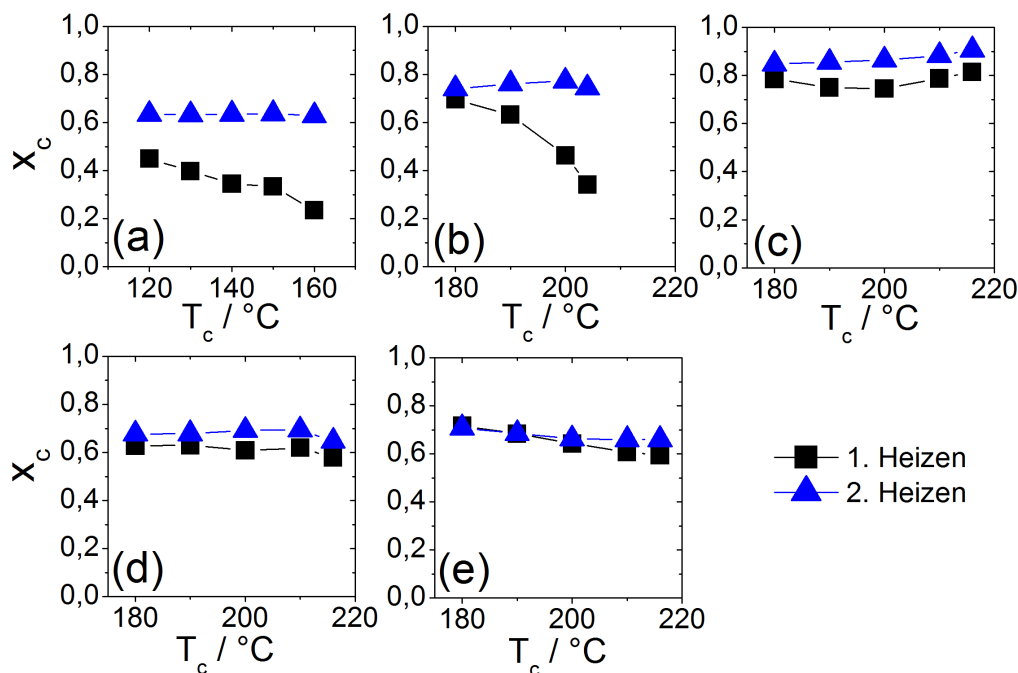


Abbildung C.6: DSC-Kristallinitäten für a) P3HT3, b) P3HT12, c) P3HT18, d) P3HT24 und e) SEP200, wie sie aus den spezifischen Schmelzenthalpien und $\Delta H_m^\infty = 33 \text{ J/g}$ erhalten wurden.

2. Änderung des Winkels zwischen Lamellennormalen und Kettenrückgrat

In den von Brinkmann et al. durchgeführten TEM-Messungen bei Raumtemperatur weisen die P3HT-Kristallite Oberflächenkorruptionen an der Grenzfläche zur amorphen Phase auf. Er bestimmte für P3HT-Proben mit hohem Molekulargewicht ($M_w \geq 18 \text{ kg/mol}$) den Neigungswinkel der Hauptkette in Bezug auf die Normale der Faltungsebene, θ , zu $13,7^\circ$, $26,0^\circ$ und $44,3^\circ$, die in diesem Fall den Ebenen (102), (101) und (201) an der Lamellenoberfläche entsprechen [51]. Magill et al. postulierten für das teilkristalline Polymer Poly(TMPS) ebenfalls die Kippung der Ketten in Bezug auf die Lamellennormale, wenn die Probe nach isothermer Kristallisation abgekühlt wird [196].

In Abb. C.4b ist diese Strukturänderung als möglicher Mechanismus während des Abkühlens der isotherm kristallisierten Probe angedeutet. Während bei $T = T_c$ die primär entstandenden Lamellen Ketten enthalten, deren Rückgrat parallel zur Lamellennormale steht, $\theta = 0^\circ$, verkippen sich die Hauptketten um θ für niedrigere Temperaturen. Dementsprechend verringert sich die Kristalltdicke von $d_c(T_c)$ bei $T = T_c$ auf $d_c(T) = d_c(T_c) \cos \theta$. Die Kristalltdicke kann über

$$d_c(T) = x_c(T) \frac{\rho}{\rho_c} d_L(T) \quad (\text{C.1})$$

bestimmt werden, wobei $d_L(T)$ die aus den SAXS-Messungen bestimmte Langperiode, $x_c(T)$ die DSC-Kristallinität, $\rho = 1,14 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_c = 1,25 \text{ g/cm}^3$ die mittlere Massendichte von P3HT und die Massendichte der kristallinen Phase sind [61]. Beispielsweise

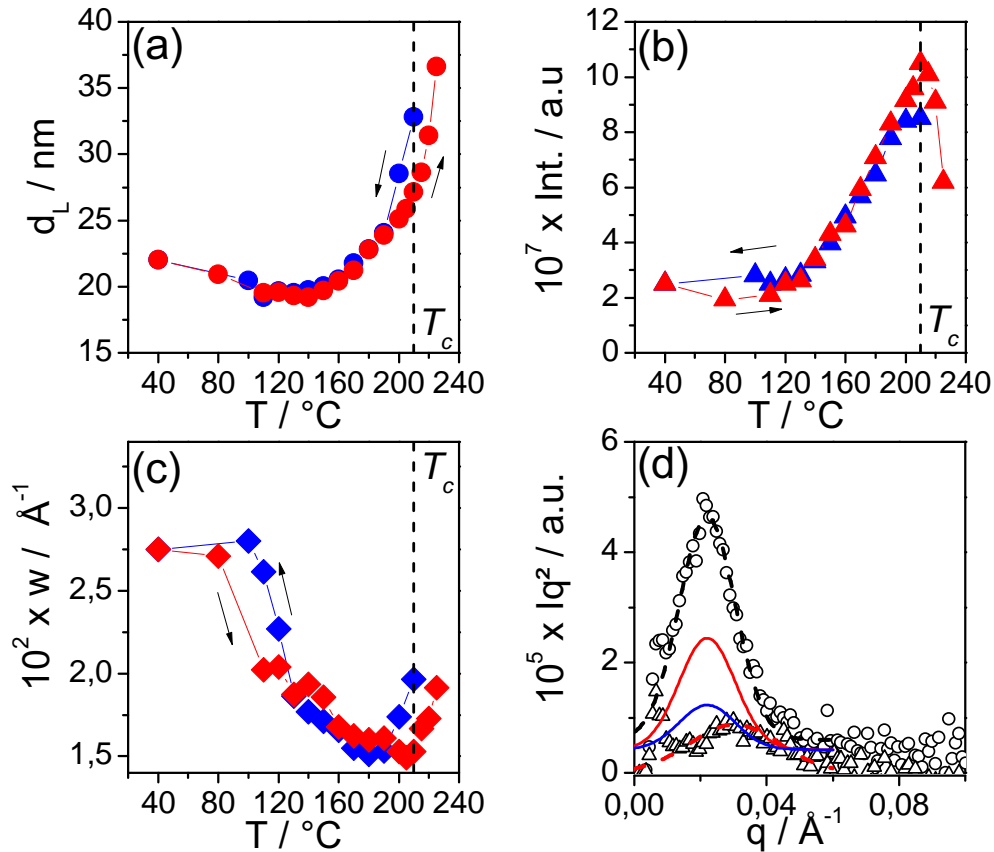


Abbildung C.7: (a) Langperioden, (b) integrierte Intensitäten ($\sim Q$) und (c) Breiten der SAXS-Signale von P3HT18 während des Abkühlens auf 40°C nach isothermer Kristallisation bei $T_c = 210^\circ\text{C}$ (s. Abb. C.1b), gefolgt von erneutem Aufheizen über den Schmelzpunkt (C.1c). Die SAXS-Parameter wurden aus der Anpassung von Gauß-Funktionen an die Streukurven gewonnen. Exemplarisch ist das in (d) für die zwei SAXS-Streukurven bei $T = 200^\circ\text{C}$ (Kreise) und $T = 100^\circ\text{C}$ gezeigt (Dreiecke). Die Gauss-Kurven sind gestrichelt eingezeichnet. Die durchgezogenen Gauss-Kurven für $T = 100^\circ\text{C}$ (rot) und $T = 40^\circ\text{C}$ (blau) basieren auf der Abschätzung einer Änderung der Invarianten, wenn sich nur die Kristallinität und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der kristallinen und der amorphen Phase mit der Temperatur ändern würden (siehe Text).

beträgt bei $T_c = 216^\circ\text{C}$ für P3HT18 die Lamellendicke $d_c(T_c) = 22,5 \text{ nm}$ ($\theta = 0^\circ$, s. Abb. C.8c). Nach dem Abkühlen beträgt $d_c(40^\circ\text{C}) = 14,7 \text{ nm}$ (aus $d_L(40^\circ\text{C})$ und $x_c(40^\circ\text{C})$, s. Abb. C.3c und C.6c). Aus $d_c(40^\circ\text{C})/d_c(216^\circ\text{C}) = \cos\theta$ folgt $\theta = 52^\circ$ bei Raumtemperatur. Für P3HT24 und $T_c = 216^\circ\text{C}$ ergibt sich mit derselben Abschätzung $\theta = 48^\circ$ bei Raumtemperatur. Diese Ergebnisse stimmen mit dem von Brinkmann erhaltenen Wert für den Winkel θ der (201) Faltungsebene gut überein [51].

Anhand der Analyse der temperaturabhängigen SAXS-Messungen an P3HT18 (s. Abb. C.1b und c) sollen weitere Aspekte dieses Modells diskutiert werden. Hierzu wurden die SAXS-Signale mit einer Gaußkurve angepasst, um die Langperiode aus der Position des Peakmaximums, die Breite w und die Fläche unter dem Peak als Maß für die Invariante Q (s. Gl. 3.33) zu ermitteln (s. Abb. C.7). Zunächst zeigen die drei Parameter während des Abkühlens von T_c auf $T = 40^\circ\text{C}$ und des anschließenden schrittweisen

Aufheizens bis in den geschmolzenen Zustand eine reversible Temperaturabhängigkeit. Die Langperiode ändert sich während des Abkühlens im Temperaturbereich $180^\circ\text{C} \leq T \leq T_c$ ($T_c = 210^\circ\text{C}$) am stärksten, von $d_L(T_c) = 33\text{ nm}$ auf $d_L(180^\circ\text{C}) = 23\text{ nm}$. Es liegt also nahe, die Verkippung der Hauptketten in Bezug auf die Lamellennormalen in diesem Temperaturbereich zu vermuten. Bei diesen Temperaturen sind die Alkylseitenketten hochmobil, wodurch Reorganisationsprozesse der Ketten im Kristall begünstigt sind [28, 47]. Die Verkippung mag für jeden Kristalliten leicht anders sein. Für Temperaturen $100 \leq T \leq 180^\circ\text{C}$ steigt die Breite w des SAXS-Peaks an, was wir einer Verbreiterung der Verteilungsfunktion der Langperioden zuordnen, aber aktuell nicht näher erklären können. Die starken Änderungen der Intensität des SAXS-Signals ($\sim Q$) im Bereich $100^\circ\text{C} \leq T \leq T_c$ können mit Änderungen des Elektronendichtekontrasts, $\Delta\rho_e$, erklärt werden. Generell kann $\Delta\rho_e$ aufgrund der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für amorphe und kristalline Phase, sowie aufgrund struktureller Änderungen, wie Sekundärlamellen, geneigten Ketten, Änderungen der Seitenkettenkonformation und Rauigkeit der Lamellen mit der Temperatur variieren. Wir vernachlässigen die sich verschiebende Langperiode und schätzen die während das Abkühlens zu erwartende relative Änderung der Intensität über

$$r = \frac{q_V(T_1)}{q_V(T_2)} = \frac{(\Delta\rho_e(T_1))^2}{(\Delta\rho_e(T_2))^2} \cdot \frac{\phi_c(T_1)(1 - \phi_c(T_1))}{\phi_c(T_2)(1 - \phi_c(T_2))} \quad (\text{C.2})$$

ab. Dabei ist $q_V(T_i)$ die auf das Volumen bezogene Invariante von Gl. 3.33 bei der Temperatur T_i . Die Kristallinitäten $\phi_c(T_i) = x_c(T_i)\rho/\rho_c$ sind aus den Werten $x_c(T_i)$ der DSC-Messungen ermittelt worden (s. Abb. C.6c), wobei die temperaturabhängigen Dichteänderungen vernachlässigt sind. Da $\Delta\rho_e$ als Funktion der Temperatur für P3HT nicht bekannt ist, wurden Werte für iPP verwendet [198]. Für $T_c \approx T_1 = 200^\circ\text{C}$ und $T_2 = 100^\circ\text{C}$ ($T_2 = 40^\circ\text{C}$) ergibt sich $r = 2$ ($r = 5$). Die in Abb. C.7d berechneten SAXS-Signale (rot und blau durchgezogen) wurden durch die Multiplikation von r mit der für $T = 200^\circ\text{C}$ angepassten Gauß-Kurve erhalten. Der Vergleich von berechnetem und gemessenem SAXS-Signal für $T = 100^\circ\text{C}$ zeigt, dass die Änderung in Q nicht allein mit den temperaturabhängigen Kristallinitäten und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten erklärt werden kann. Es müssen weitere Mechanismen zu $\Delta\rho_e(T)$ beitragen, die anhand der hier gezeigten Messungen jedoch nicht eindeutig identifizierbar sind.

C.3 Kettenkonformation und Kristallitdicke

Die Kristallitdicken $d_c(T_c)$ nach der isothermen Kristallisation wurden aus der DSC-Kristallinität, $x_c(T_c)$ (1. Heizen in Abb. C.6), den SAXS-Langperioden, $d_L(T_c)$, und Gl. C.1 bestimmt. In Abb. C.8 sind sie als Funktion von T_c für die Proben P3HT3-24 dargestellt. Für die Proben P3HT3 und P3HT12 ist die Kristallitdicke für die hier verwendeten Kristallisationstemperaturen konstant. Für die Proben P3HT18 und P3HT24 hingegen wächst die Kristallitdicke mit T_c um bis zu 64% bzw. 72% an.

Der Vergleich von $d_c(T_c)$ mit der Konturlänge L_c der Ketten (s. Tab. 4.1) erlaubt es Rückschlüsse über die Kettenkonformationen innerhalb des Kristalliten zu ziehen.

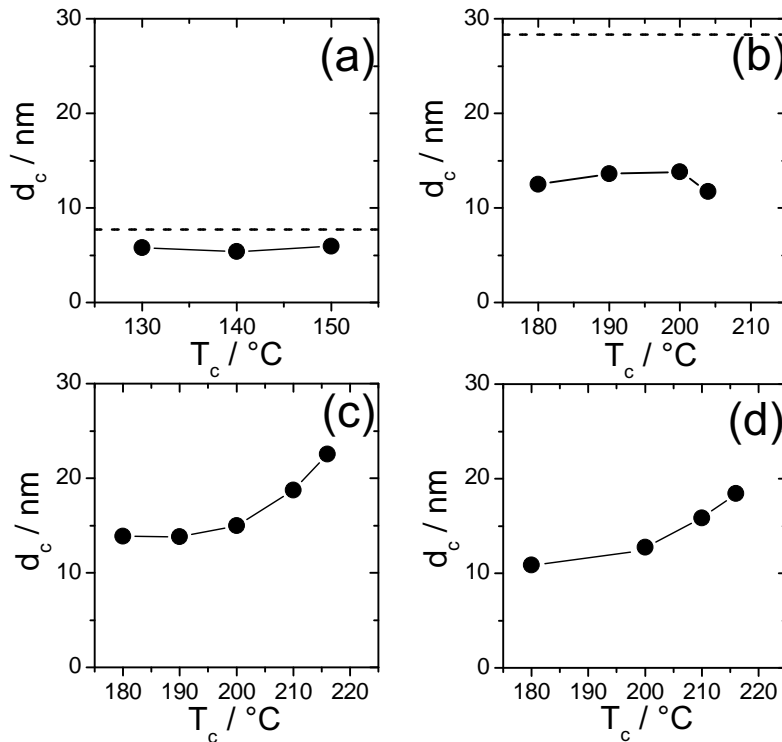


Abbildung C.8: Kristallitdicken d_c bei $T = T_c$ nach abgeschlossener isothermer Kristallisation für a) P3HT3, b) P3HT12, c) P3HT18 und d) P3HT24 (gestrichelte Linie entsprechen den Konturlängen L_c). Für die Proben P3HT18 und P3HT24 sind die Konturlängen außerhalb der Skala.

Dafür nehmen wir an, dass die Ketten bei $T = T_c$ nicht gegenüber der Lamellennormalen geneigt sind, $\theta = 0^\circ$. Für das niedermolekulare P3HT3 ist die Langperiode etwas größer als die Konturlänge. Innerhalb des Kristalls sind die Ketten vollständig gestreckt [47, 52]. Für die Probe P3HT12 sind die Ketten entweder vollständig gestreckt oder einmal zurück gefaltet. Zweifach oder dreifach rückgefaltete Ketten liegen in Abhängigkeit von T_c in den Kristalliten von P3HT18 und P3HT24 vor.

C.4 Zusammenfassung und Ausblick

Mittels temperaturabhängiger *in situ*-SAXS-Messungen und DSC-Experimenten wurden die Strukturbildungsmechanismen für makroskopisch große, isotherm kristallisierte und darauffolgend langsam abgekühlte P3HT-Proben untersucht. Dabei wurden sowohl das Molekulargewicht als auch die Kristallisationstemperatur T_c variiert. Die Kettenkonformation und die Dicke der kristallinen Lamellen können durch das Molekulargewicht und die Wahl von T_c beeinflusst werden. Das niedermolekulare P3HT3 kristallisiert fraktioniert. Wahrscheinlich liegt dieser Mechanismus abgeschwächt auch für P3HT12 vor. Für die Proben P3HT18 und P3HT24 wurden zwei mögliche, sekundäre Strukturbildungsmechanismen diskutiert. Vermutlich liegt keine Einschubkristallisation vor, da nach der abgeschlossenen isothermen Kristallisation das gesamte kristallisierfähige Material nahezu aufgebraucht ist. Während des weiteren Abkühlens kommt es

zu keiner signifikanten Steigerung der Kristallinität. Wir meinen, dass sich während des Abkühlens im Hochtemperaturbereich die Hauptketten in Bezug auf die Lamellennormale verkippen, ein Prozess, dessen Resultat von Brinkmann et al. in TEM-Aufnahmen sichtbar gemacht wurde [51]. Die DSC-Messungen lassen auch für das kommerzielle Polymer SEP200 diesen Prozess vermuten.

Temperaturabhängige AFM-Untersuchungen an isotherm kristallisierten P3HT Filmen könnten weitere Informationen über die Änderungen der teilkristallinen Struktur zur Verfügung stellen. Darüber hinaus besteht die berechtigte Hoffnung, in Zukunft die einstellbaren teilkristallinen Parameter, wie z.B. d_c , mit Messungen der Lochmobilität korrelieren zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] G. STROBL: *The Physics of Polymers - Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. Springer, 3 Aufl. (2007).
- [2] G. STROBL: *Crystallization and melting of bulk polymers: New observations, conclusions and a thermodynamic scheme*. Progress in Polymer Science **32**, S. 398–442 (2006).
- [3] L. MANDELKERN: *The Relation between Structure and Properties of Crystalline Polymers*. Polymer Journal **17**(1), S. 337–350 (1985).
- [4] G. REITER und J.-U. SOMMER, Hg.: *Polymer Crystallization - Observations, Concepts and Interpretations*. Springer (2003).
- [5] C. W. FRANK et al.: *Structure in Thin and Ultrathin Spin-Cast Polymer Films*. Science **273**, S. 912–915 (1996).
- [6] D. E. TALLMAN et al.: *Electroactive conducting polymers for corrosion control*. Journal of Solid State Electrochemistry **6**(2), S. 73–84 (2002).
- [7] J. JANATA und M. JOSOWICZ: *Conducting polymers in electronic chemical sensors*. Nature Materials **2**, S. 19–24 (2003).
- [8] H. BAI und G. SHI: *Gas Sensors Based on Conducting Polymers*. Sensors **7**, S. 267–307 (2007).
- [9] M. ULBRICHT: *Advanced functional polymer membranes*. Polymer **47**(7), S. 2217 – 2262 (2006). Single Chain Polymers.
- [10] H. SIRRINGHAUS, N. TESSLER und R. H. FRIEND: *Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers*. Science **280**, S. 1741–1744 (1998).
- [11] S. R. FORREST: *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. Nature **428**, S. 911–918 (2004).
- [12] G. LI et al.: *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*. Nature Materials **4**, S. 864–868 (2005).
- [13] A. SALLEO: *Charge transport in polymeric transistors*. Materials Today **10**, S. 38–45 (2007).

- [14] Y.-X. LIU und E.-Q. CHEN: *Polymer crystallization of ultrathin films on solid substrates*. Coordination Chemistry Reviews **254**, S. 1011–1037 (2010).
- [15] J. M. CARR et al.: *Confined crystallization in polymer nanolayered films: A review*. Journal of Materials Research **27**, S. 1326–1350 (2012).
- [16] S. NAPOLITANO und M. WÜBBENHORST: *Slowing Down of the Crystallization Kinetics in Ultrathin Polymer Films - A Size or an Interface Effect?* Macromolecules **39**, S. 5967–5970 (2006).
- [17] H. SIRRINGHAUS et al.: *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*. Nature **401**, S. 685–688 (1999).
- [18] Z. BAO, A. DODABALAPUR und A. J. LOVINGER: *Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin field-effect transistor applications with high mobility*. Appl. Phys. Lett. **69**, S. 4108–4110 (1996).
- [19] G. SCHOPF und G. KOSSMEHL: *Polythiophenes - Electrically Conducting Polymers*. Advances in Polymer Science **129**, S. 3–145 (1997).
- [20] R. J. KLINE et al.: *Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight*. Advanced Materials **15**, S. 1519–1522 (2003).
- [21] A. ZEN et al.: *Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene)*. Macromolecules **39**, S. 2162–2171 (2006).
- [22] A. M. BALLANTYNE et al.: *The Effect of Poly(3-hexylthiophene) Molecular Weight on Charge Transport and the Performance of Polymer:Fullerene Solar Cells*. Advanced Functional Materials **18**, S. 2373–2380 (2008).
- [23] M. BRINKMANN: *Structure and Morphology Control in Thin Films of Regioregular P3HT*. Polymer Physics **49**, S. 1218–1233 (2011).
- [24] B. HUANG et al.: *Effect of Thickness-Dependent Microstructure on the Out-of-Plane Hole Mobility in Poly(3-Hexylthiophene) Films*. ACS Applied Materials & Interfaces **4**(10), S. 5204–5210 (2012). PMID: 22956653.
- [25] C. R. SINGH et al.: *Correlation of bulk charge transport in highly ordered melt-crystallized poly(3-hexylthiophene) thin films with structural order*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **51**, S. 943–951 (2013).
- [26] H. YANG et al.: *Out-of-Plane Carrier Transport in Conjugated Polymer Thin Films: Role of Morphology*. Journal of Physical Chemistry **117**, S. 9590–9597 (2013).
- [27] S. MALIK und A. K. NANDI: *Crystallization Mechanism of Regioregular Poly(3-alkyl thiophene)s*. J. Pol. Sci. B **40**, S. 2073–2085 (2002).

- [28] O. F. PASCUI et al.: *High Crystallinity and Nature of Crystal-Crystal Phase-Transformations in Regioregular Poly(3-Hexylthiophene)*. *Macromolecules* **43**, S. 9401–9410 (2010).
- [29] J. BALKO et al.: *Determination of the Crystallinity of Semicrystalline Poly(3-hexylthiophene) by Means of Wide-Angle X-ray Scattering*. *Macromolecules* **46**, S. 9642–9651 (2013).
- [30] R. REMY et al.: *Enthalpy of Fusion of Poly(3-hexylthiophene) by Differential Scanning Calorimetry*. *Journal of Polymer Science - Part B: Polymer Physics* (2014).
- [31] C. R. SNYDER et al.: *Quantifying Crystallinity in High Molar Mass Poly(3-hexylthiophene)*. *Macromolecules* **47**(12), S. 3942–3950 (2014).
- [32] J. M. GOPPEL und J. ARLMAN: *On the degree of crystallinity in natural rubber*. *Appl. Sci. Res.* **A1**, S. 462–474 (1949).
- [33] W. RULAND: *X-ray Determination of Crystallinity and Diffuse Disorder Scattering*. *Acta Cryst.* **14**, S. 1180–1185 (1961).
- [34] J. KLINE, M. D. MCGEHEE und M. F. TONEY: *Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin film transistors*. *Nature Materials* **5**, S. 222–228 (2006).
- [35] L. H. JIMISON et al.: *Vertical confinement and interface effects on the microstructure and charge transport of P3HT thin films*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **51**(7), S. 611–620 (2013).
- [36] M. DESPOTOPOULOU et al.: *Polymer Chain Organization and Orientation in Ultrathin Films: A Spectroscopic Investigation*. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **34**, S. 2335–2349 (1996).
- [37] H. SCHÖNHERR und C. W. FRANK: *Ultrathin Films of Poly(ethylene oxides) on Oxidized Silicon. 1. Spectroscopic Characterization of Film Structure and Crystallization Kinetics*. *Macromolecules* **36**, S. 1188–1198 (2003).
- [38] S. T. TURNER et al.: *Quantitative Analysis of Bulk Heterojunction Films Using Linear Absorption Spectroscopy and Solar Cell Performance*. *Advanced Functional Materials* **21**, S. 4640–4652 (2011).
- [39] G. STROBL: *Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers*. *Reviews of Modern Physics* **81**, S. 1287–1300 (2009).
- [40] C. HERTLEIN, K. SAALWÄCHTER und G. STROBL: *Low-field NMR studies of polymer crystallization kinetics: Changes in the melt dynamics*. *Polymer* **47**, S. 7216–7221 (2006).

- [41] B. WUNDERLICH: *Reversible crystallization and the rigid-amorphous phase in semicrystalline macromolecules*. Progress in Polymer Science **28**, S. 383–450 (2003).
- [42] C. SCHICK: *Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **398**, S. 1589–1611 (2009).
- [43] K. ARMITSTEAD und G. GOLDBECK-WOOD: *Polymer Crystallization Theories*. Advances in Polymer Science **100**, S. 219ff (1992).
- [44] R. S. LOEWE et al.: *Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity*. Macromolecules **34**(13), S. 4324–4333 (2001).
- [45] C. R. SNYDER, J. S. HENRY und D. M. DELONGCHAMP: *Effect of Regioregularity on the Semicrystalline Structure of Poly(3-hexylthiophene)*. Macromolecules **44**, S. 7088–7091 (2011).
- [46] S. HUGGER et al.: *Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene)*. Colloid Polymer Science **282**, S. 932–938 (2004).
- [47] Z. WU et al.: *Temperature and Molecular Weight Dependent Hierarchical Equilibrium Structures in Semiconducting Poly(3-hexylthiophene)*. Macromolecules **43**, S. 4646–4653 (2010).
- [48] M. BRINKMANN und P. RANNOU: *Effect of Molecular Weight on the Structure and Morphology of Oriented Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Grown by Directional Epitaxial Solidification*. Adv. Func. Mat. **17**, S. 101–108 (2007).
- [49] T. PROSA et al.: *X-ray Structural Studies of Poly(3-alkylthiophenes): An Example of an Inverse Comb*. Macromolecules **25**, S. 4364–4372 (1992).
- [50] K. TASHIRO et al.: *Crystal structural change in poly(3-alkyl thiophene)s induced by iodine doping as studied by an organized combination of X-ray diffraction, infrared/Raman spectroscopy and computer simulation techniques*. Polymer **38**(12), S. 2867–2879 (1997).
- [51] M. BRINKMANN und P. RANNOU: *Molecular Weight Dependence of Chain Packing and Semicrystalline Structure in Oriented Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Revealed by High-Resolution Transmission Electron Microscopy*. Macromolecules **42**, S. 1125–1130 (2009).
- [52] P. KOHN et al.: *On the Role of Single Regiodefects and Polydispersity in Regioregular Poly(3-hexylthiophene): Defect Distribution, Synthesis of Defect-Free Chains, and a Simple Model for the Determination of Crystallinity*. Journal of American Chemical Society **134**, S. 4790–4805 (2012).

- [53] P. KOHN et al.: *Fractionated Crystallization of Defect-Free Poly(3-hexylthiophene)*. ACS Macro Letters **1**, S. 1170–1175 (2012).
- [54] F. P. V. KOCH, M. HEENEY und P. SMITH: *Thermal and Structural Characteristics of Oligo(3-hexylthiophene)s (3HT)_n, n = 4–36*. Journal of the American Chemical Society **135**(37), S. 13699–13709 (2013).
- [55] S. JOSHI et al.: *Thickness Dependence of the Crystalline Structure and Hole Mobility in Thin Films of Low Molecular Weight Poly(3-hexylthiophene)*. Macromolecules **41**(18), S. 6800–6808 (2008).
- [56] R.-J. ROE: *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press (2000).
- [57] V. K. PECHARSKY und P. Y. ZAVALIJ: *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer (2003).
- [58] J. ALS-NIELSEN und D. MCMORROW: *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons (2001).
- [59] M. TOLAN: *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*. Springer (1999).
- [60] A. WILSON und E. PRINCE, Hg.: *International Tables For Crystallography*, Bd. C. Kluwer Academic Publishers, 2. Aufl. (1999).
- [61] T. YAMAMOTO et al.: *Extensive Studies on π - π -Stacking of Poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl)s and Poly(4-alkylthiazole-2,5-diyl)s by Optical Spectroscopy, NMR Analysis, Light Scattering Analysis, and X-ray Crystallography*. Journal of the American Chemical Society **120**(9), S. 2047–2058 (1998).
- [62] W. RULAND: *Crystallinity and Disorder Parameters in Nylon 6 and Nylon 7*. Polymer **5**, S. 89–102 (1964).
- [63] R. HOSEMANN und A. M. HINDELEH: *Structure of crystalline and paracrystalline condensed matter*. Journal of Macromolecular Science - Part B: Polymer Physics **34:4**, S. 327–356 (1995).
- [64] R. GEHRKE und H. G. ZACHMANN: *Bestimmung des Kristallisationsgrades und der Kristallgitterstörungen in Polyethylenterephthalat mit Hilfe der röntgenographischen Methode von Ruland*. Makromolekulare Chemie **182**, S. 627–635 (1981).
- [65] P. SCHERRER: *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse S. 98–100 (1918).
- [66] J. I. LANGFORD und A. J. C. WILSON: *Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size*. Journal of Applied Crystallography **11**, S. 102–113 (1978).

- [67] A. W. BURTON et al.: *On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems*. *Microporous and Mesoporous Materials* **117**, S. 75–90 (2009).
- [68] U. HOLZWARTH und N. GIBSON: *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*. *Nature Nanotechnology* **6**, S. 534 (2011).
- [69] P. DEBYE: *Zerstreuung von Röntgenstrahlen*. *Annalen der Physik* **351**(6), S. 809–823 (1915).
- [70] L. E. ALEXANDER: *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Krieger Publishing Company (1985).
- [71] K. MONAR und A. HABENSCHUSS: *Modeling the Principal Amorphous Halo in Quiescent Melts of Polyethylene and Ethylene Copolymers Using Wide-Angle X-ray Scattering and Its Implications*. *J. Pol. Sci. B* **37**, S. 3401–3410 (1999).
- [72] N. S. MURTHY et al.: *Structure of the Amorphous Phase in Oriented Polymers*. *Macromolecules* **26**, S. 1712–1721 (1993).
- [73] R.-J. ROE, M. FISHKIS und J. C. CHANG: *Small-Angle X-ray Diffraction Study of Thermal Transition in Styrene-Butadiene Block Copolymers*. *Macromolecules* **14**, S. 1091–1103 (1981).
- [74] C. G. VONK: *Computerization of Ruland's X-ray Method for Determination of the Crystallinity in Polymers*. *J. Appl. Cryst.* **6**, S. 148–152 (1973).
- [75] P. H. HERMANS und A. WEIDINGER: *Estimation of Crystallinity of Some Polymers from X-Ray Intensity Measurements*. *J. Pol. Sci.* **4**, S. 700–723 (1949).
- [76] S. KAVESH und J. M. SCHULZ: *Lamellar and Interlamellar Structure in Melt-Crystallized Polyethylene. I. Degree of Crystallinity, Atomic Positions, Particle Size, and Lattice Disorder of the First and Second Kinds*. *Journal of Polymer Science - Part A-2* **8**, S. 243–276 (1970).
- [77] H. G. KILIAN: *Röntgenographische Bestimmung der thermischen Störung in den Kristalliten partiell kristallisierter Polyäthylene*. *Kolloid-Zeitschrift* **183**, S. 1–14 (1962).
- [78] H. G. KILIAN: *Die thermische und die parakristalline Störung in den Kristalliten verschiedener partiell kristallisierter Polymerer*. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **185** (1962).
- [79] K. R. BEYERLEIN, M. LEONI und P. SCARDI: *Temperature diffuse scattering of nanocrystals*. *Acta Cryst.* **A68**, S. 382–392 (2012).
- [80] S. POLIZZI et al.: *A Fitting Method for the Determination of Crystallinity by Means of X-ray Diffraction*. *J. Appl. Cryst.* **23**, S. 359–365 (1990).

- [81] P. RIELLO und G. FAGHERAZZI: *X-ray Rietveld Analysis with a Physically Based Background*. J. Appl. Cryst. **28**, S. 115–120 (1995).
- [82] D. S. MOSS und G. W. HARRIS: *Diffuse X-Ray Scattering From Macromolecular Crystals Using Synchrotron Radiation*. Radiat. Phys. Chem. **45**, S. 523–535 (1995).
- [83] M. BIRKHOLZ: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH (2006).
- [84] U. PIETSCH, V. HOLÝ und T. BAUMBACH: *High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures*. Springer, 2. Aufl. (2004).
- [85] B. J. FACTOR, T. P. RUSSELL und M. F. TONEY: *Grazing Incidence X-ray Scattering Studies of Thin Films of an Aromatic Polyimide*. Macromolecules **26**, S. 2847–2859 (1993).
- [86] D. W. BREIBY et al.: *Simulating X-ray diffraction of textured films*. Journal of Applied Crystallography **41**, S. 262–271 (2008).
- [87] S. PRASAD et al.: *Partial Crystallinity in Alkyl Side Chain Polymers Dictates Surface Freezing*. Physical Review Letters **101**, S. 065505 (2008).
- [88] H. J. BUNGE: *Textures in Non-Metallic Materials*. Textures and Microstructures **14-18**, S. 283–326 (1991).
- [89] R.-J. ROE: *Description of Crystallite Orientation in Polycrystalline Materials. III. General Solution to Pole Figure Inversion*. Journal of Applied Physics **36**, S. 2024 (1965).
- [90] H. J. BUNGE: *Mathematische Methoden der Texturanalyse*. Akademie-Verlag Berlin (1969).
- [91] H. J. BUNGE: *Zur Darstellung allgemeiner Texturen*. Zeitschrift für Metallkunde **56**, S. 872 (1965).
- [92] R.-J. ROE und W. R. KRIGBAUM: *Description of Crystallite Orientation in Polycrystalline Materials Having Fiber Texture*. Journal of Chemical Physics **40**, S. 2608 (1964).
- [93] L. WCISLAK, H.-J. BUNGE und C. U. NAUER-GERHARDT: *X-ray Diffraction Texture Analysis with a Position Sensitive Detector*. Zeitschrift für Metallkunde **84**, S. 479–493 (1993).
- [94] L. WCISLAK et al.: *Texture analysis with high-energy synchrotron radiation*. Journal of Applied Crystallography **35**, S. 82–95 (2002).
- [95] I. TOMOV, D. SCHLÄFER und K. KÜTTNER: *Bestimmung der Mengenanteile von Fasertexturen*. Kristall und Technik **12**(7), S. 709–715 (1977).

- [96] I. TOMOV und H. J. BUNGE: *An Analytical Method for the Quantitative Determination of the Volume Fractions in Fiber Textures*. *Texture of Crystalline Solids* **3**, S. 73–83 (1979).
- [97] H.-J. BUNGE und K.-H. PUCH: *Principles of Texture Goniometer Measurements*. *Zeitschrift für Metallkunde* **75**, S. 124–132 (1984).
- [98] K. MORAS et al.: *Experimental determination of the instrumental transparency function of texture goniometers*. *Journal of Applied Crystallography* **33**, S. 1162–1174 (2000).
- [99] H. J. BUNGE und H. KLEIN: *Determination of Quantitative, High-resolution Pole Figures with the Area Detector*. *Zeitschrift für Metallkunde* **87**, S. 465–475 (1996).
- [100] J. L. BAKER und M. F. TONEY: *Quantification of Thin Film Crystallographic Orientation Using X-ray Diffraction with an Area Detector*. *Langmuir* **26**, S. 9146–9151 (2010).
- [101] L. H. JIMISON et al.: *Correlating the microstructure of thin films of poly[5,5-bis(3-dodecyl-2-thienyl)-2,2-bithiophene] with charge transport: Effect of dielectric surface energy and thermal annealing*. *Phys. Rev. B* **78**, S. 125319 (2008).
- [102] M. POLANYI: *Das Röntgen-Faserdiagramm*. *Zeitschrift für Physik* **7**, S. 149–180 (1921).
- [103] L. G. SCHULZ: *A Direct Method of Determining Preferred Orientation of a Flat Reflection Sample Using a Geiger Counter X-Ray Spectrometer*. *Journal of Applied Physics* **20**, S. 1030–1033 (1949).
- [104] N. SHINGNE: *Morphology and Crystal Orientation of Ferroelectric P(VDF-ran-TrFE) Nanostructures in Porous Aluminium Oxide*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2010).
- [105] W. P. CHERNOCK und P. A. BECK: *Analysis of Certain Errors in the X-Ray Reflection Method for the Quantitative Determination of Preferred Orientations*. *Journal of Applied Physics* **23**(3), S. 341–345 (1952).
- [106] PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands, PANalytical B.V., Lelyweg 1, 7602 EA Almelo, The Netherlands: *EMPYREAN - Reference Manual, Empyrean X-Ray Diffraction System* (2010).
- [107] Webpage von Medipix2.
URL <http://medipix.web.cern.ch/medipix/pages/medipix2.php>
- [108] J. BRENTANO: *Focussing method of crystal powder analysis by X-rays*. *Proceedings of the Physical Society of London* **37**(1), S. 184 (1924).

- [109] D. NEUMANN: *Röntgenstreuuntersuchungen zur Struktur von orientierten Poly(styrol-octadecylmethacrylat) Blockcopolymeren*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2007).
- [110] P. KOHN: *Mobile Ionen in homogenen und nanostrukturierten Polymerelektrolyten*. Dissertation, Martin Luther Universität Halle-Wittenberg (2008).
- [111] T. C. HUANG et al.: *X-ray Powder Diffraction Analysis of Silver Behenate, a Possible Low-Angle Diffraction Standard*. Journal of Applied Crystallography **26**, S. 180–184 (1993).
- [112] P. BOESECKE und O. DIAT: *Small-Angle X-ray Scattering at the ESRF High-Brilliance Beamline*. J. Appl. Cryst. **30** (1997).
- [113] M. MANCEAU et al.: *The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered*. Polymer Degradation and Stability **94**(6), S. 898 – 907 (2009).
- [114] W. F. HEMMINGER und H. K. KAMMENGA: *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer-Verlag (1989).
- [115] G. W. H. HÖHNE, W. HEMMINGER und H.-J. FLAMMERSHEIM: *Differential Scanning Calorimetry*. Springer (1996).
- [116] V. MATHOT et al.: *The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers*. Thermochemica Acta **522**, S. 36–45 (2011).
- [117] G. V. POEL et al.: *Performance and calibration of the Flash DSC 1, a new, MEMS-based fast scanning calorimeter*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **110**, S. 1533–1546 (2012).
- [118] E. VAN DE KERKHOF und P. P. W. V. GRINSVEN: *US 2009/0310644 A1* (2009).
- [119] G. V. POEL et al.: *DIN SPEC 91127: Recommendation for Temperature Calibration of Fast Scanning Calorimeters (FSCs) for Sample Mass and Scan Rate* (2011).
- [120] S. VAN HERWAARDEN et al.: *Design, Performance and Analysis of Thermal Lag of the UFS1 Twin-Calorimeter Chip for Fast Scanning Calorimetry using the Mettler-Toledo Flash DSC 1* (2011).
- [121] P. FRENCH et al.: *Optimization of a low-stress silicon nitride process for surface-mircomachining applications*. Sensors and Actuators, A: Physical **58**, S. 149–157 (1997).
- [122] E. ZHURAVLEV und C. SCHICK: *Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 2. Heat capacity analysis*. Thermochemica Acta **505**, S. 14–21 (2010).

- [123] P. ZECH: *Wärmeleitungsgleichung für zeitabhängige Randbedingungen - Untersuchung der Temperatur-Eindringtiefe bei Polymerschichten* (2013). Praktikumsbericht.
- [124] A. A. MINAKOV und C. SCHICK: *Ultrafast thermal processing and nanocalorimetry at heating and cooling rates up to 1MK/s*. Review of Scientific Instruments **78**, S. 073902 (2007).
- [125] A. TODA und M. KONISHI: *An evaluation of thermal lags of a fast-scan microchip DSC with polymer film samples*. Thermochemica Acta **589**, S. 262–269 (2014).
- [126] H. SCHÖNHERR und G. J. VANCISO: *Scanning Force Microscopy of Polymers*. Springer (2010).
- [127] T. HENZE: *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an dünnen epitaktisch kristallisierten Filmen des Polyethylens*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2010).
- [128] A.-K. LÖHMANN: *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Schmelztemperatur dünner Polyethylenfilme auf Graphit*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2010).
- [129] E. E. SHEINA et al.: *Chain Growth Mechanism for Regioregular Nickel-Initiated Cross-Coupling Polymerizations*. Macromolecules **37**, S. 3526–3528 (2004).
- [130] R. H. LOHWASSER und M. THELAKKAT: *Toward Perfect Control of End Groups and Polydispersity in Poly(3-hexylthiophene) via Catalyst Transfer Polymerization*. Macromolecules **44**, S. 3388–3397 (2011).
- [131] T. AIYAMA et al.: *An X-ray diffraction study of the amorphous structure of chemically vapor-deposited silicon nitride*. Journal of Non-Crystalline Solids **33**, S. 131–139 (1979).
- [132] B. VASSILIOU und F. G. WILDE: *A Hexagonal Form of Silicon Nitride*. Nature **179**, S. 435–436 (1957).
- [133] K. E. BEAN et al.: *Some Properties of Vapor Deposited Silicon Nitride Films Using the SiH₄-NH₃-H₂ System*. Journal of the Electrochemical Society **114**, S. 733–737 (1967).
- [134] M. RIEDER, G. CAVAZZINI und D. R. WONES: *The Nomenclature of the Micas*. The Canadian Mineralogist **36**, S. 905–912 (1998).
- [135] D. W. SCHUBERT und T. DUNKEL: *Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution*. Materials Research Innovations **7**, S. 314–321 (2003).
- [136] K. E. STRAWHECKER et al.: *The Critical Role of Solvent Evaporation on the Roughness of Spin-Cast Polymer Films*. Macromolecules **34**, S. 4669–4672 (2001).

- [137] P. DE GENNES: *Instabilities during the evaporation of a film: Non-glassy polymer + volatile solvent*. European Physical Journal E: Soft Matter **6**, S. 421–424 (2001).
- [138] B. W. BOUDOURIS et al.: *Real-Time Observation of Poly(3-alkylthiophene) Crystallization and Correlation with Transient Optoelectronic Properties*. Macromolecules **44**, S. 6653–6658 (2011).
- [139] C. H. WOO et al.: *A Quantitative Correlation between the Mobility and Crystallinity of Photo-Cross-Linkable P3HT*. Macromolecules **45**, S. 3057–3062 (2012).
- [140] L. MANDELKERN, A. L. ALLOU und M. R. GOPALAN: *Enthalpy of fusion of linear polyethylene*. The Journal of Physical Chemistry **72**(1), S. 309–318 (1968).
- [141] C. MÜLLER et al.: *Enhanced Charge-Carrier Mobility in High-Pressure-Crystallized Poly(3-hexylthiophene)*. Macromolecules **44**, S. 1221–1225 (2011).
- [142] E. MENA-OSTERITZ: *Superstructures of Self-Organizing Thiophenes*. Advanced Materials **14**, S. 609–616 (2002).
- [143] T. AKAISHI et al.: *Crystallinity of Bulk Polyacetylene*. Journal of Polymer Science - Polymer Physics **18**, S. 745–50 (1980).
- [144] C. G. VONK und A. P. PIJERS: *An X-Ray Diffraction Study of Nonlinear Polyethylene. I. Room-Temperature Observation*. Journal of Polymer Science - Polymer Physics **23**, S. 2517–2537 (1985).
- [145] Z. MO et al.: *X-Ray Scattering from Polythiophene: Crystallinity and Crystallographic Structure*. Macromolecules **18**, S. 1972–1977 (1985).
- [146] J. RIVNAY et al.: *Quantitative analysis of lattice disorder and crystallite size in organic semiconductor thin films*. Phys. Rev. B **84** (2011).
- [147] J. BORCHERT: *Kristallinitätsmessungen an P3HT mit Röntgenstreuung* (2013). Praktikumsbericht.
- [148] M. G. BROADHURST: *Extrapolation of the Orthorhombic n-Paraffin Melting Properties to Very Long Chain Lengths*. The Journal of Chemical Physics **36**(10), S. 2578–2582 (1962).
- [149] B. CRIST und F. M. MIRABELLA: *Crystal thickness distributions from melting homopolymers or random copolymers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **37**(21), S. 3131–3140 (1999).
- [150] C. POELKING und D. ANDRIENKO: *Effect of Polymorphism, Regioregularity and Paracrystallinity on Charge Transport in Poly(3-hexylthiophene) [P3HT] Nanofibers*. Macromolecules **46**(22), S. 8941–8956 (2013).

- [151] B. VANROY, M. WUEBBENHORST und S. NAPOLITANO: *Crystallization of thin polymer layers confined between two adsorbing walls*. ACS Macro Letters **2**(2), S. 168–172 (2013).
- [152] H. LI und S. YAN: *Surface-Induced Polymer Crystallization and the Resultant Structures and Morphologies*. Macromolecules **44**, S. 417–428 (2011).
- [153] R. P. SEAR: *Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions*. Journal of Physics: Condensed Matter **19** (2007).
- [154] A.-K. LÖHMANN, T. HENZE und T. THURN-ALBRECHT: *Direct Observation of prefreezing at the interface melt-solid in polymer crystallization*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (2014).
- [155] A. KARIM und S. KUMAR, Hg.: *Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films*. World Scientific Pub Co Inc (1999).
- [156] S. NAPOLITANO und M. WÜBBENHORST: *Deviation from bulk behaviour in the cold crystallization kinetics of ultrathin films of poly(3-hydroxybutyrate)*. Journal of Physics: Condensed Matter **19**(20), S. 205121 (2007).
- [157] D. E. MARTÍNEZ-TONG et al.: *Crystallization of Poly(l-lactide) Confined in Ultrathin Films: Competition between Finite Size Effects and Irreversible Chain Adsorption*. Macromolecules **47**(7), S. 2354–2360 (2014).
- [158] B. M. OCKO et al.: *Surface freezing in chain molecules: Normal alkanes*. Physical Review B **55**, S. 3164–3182 (1997).
- [159] K. S. GAUTAM und A. DHINOJWALA: *Melting at Alkyl Side Chain Comb Polymer Interfaces*. Physical Review Letters **88**, S. 145501 (2002).
- [160] K. S. GAUTAM et al.: *Observation of Novel Liquid-Crystalline Phase above the Bulk-Melting Temperature*. Phys. Rev. Lett. **90**, S. 215501 (2003).
- [161] Y. JEON et al.: *Surface Nanocrystallization of an Ionic Liquid*. Phys. Rev. Lett. **108**, S. 055502 (2012).
- [162] Y. KIM et al.: *A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells*. Nature Materials **5**(3), S. 197–203 (2006).
- [163] D. CHOI et al.: *Direct Observation of Interfacial Morphology in Poly(3-hexylthiophene) Transistors: Relationship between Grain Boundary and Field-Effect Mobility*. ACS Applied Materials & Interfaces **2**(1), S. 48–53 (2010).
- [164] T. C. ANGLIN, J. C. SPEROS und A. M. MASSARI: *Interfacial Ring Orientation in Polythiophene Field-Effect Transistors on Functionalized Dielectrics*. The Journal of Physical Chemistry C **115**(32), S. 16027–16036 (2011).

- [165] T. C. ANGLIN, A. P. LANE und A. M. MASSARI: *Real-time structural evolution at the interface of an organic transistor during thermal annealing*. J. Mater. Chem. C **2**, S. 3390–3400 (2014).
- [166] M. C. GURAU et al.: *Measuring Molecular Order in Poly(3-alkylthiophene) Thin Films with Polarizing Spectroscopies*. Langmuir **23**(2), S. 834–842 (2007).
- [167] Y. Y. YIMER, A. DHINOJWALA und M. TSIGE: *Interfacial properties of free-standing poly(3-hexylthiophene) films*. The Journal of Chemical Physics **137**(4), 044703 (2012).
- [168] T. KUSHIDA, T. NAGASE und H. NAITO: *Air-mediated self-organization of polymer semiconductors for high-performance solution-processable organic transistors*. Applied Physics Letters **98**(063304) (2011).
- [169] P. KOHN et al.: *Crystallization-Induced 10-nm Structure Formation in P3HT/PCBM Blends*. Macromolecules **46**, S. 4002–4013 (2013).
- [170] F. P. V. KOCH et al.: *The impact of molecular weight on microstructure and charge transport in semicrystalline polymer semiconductors poly(3-hexylthiophene), a model study*. Progress in Polymer Science **38**(12), S. 1978 – 1989 (2013). Topical issue on Conductive Polymers.
- [171] N. KAYUNKID und M. BRINKMANN: *Structural Model of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Obtained by Electron Diffraction Analysis*. Macromolecules **43**, S. 4961–67 (2010).
- [172] W. D. OOSTERBAAN et al.: *On the Relation between Morphology and FET Mobility of Poly(3-alkylthiophene)s at the Polymer/SiO₂ and Polymer/Air Interface*. Advanced Functional Materials **24**(14), S. 1994–2004 (2014).
- [173] Y. Y. YIMER und M. TSIGE: *Static and dynamic properties of poly(3-hexylthiophene) films at liquid/vacuum interfaces*. The Journal of Chemical Physics **137**(20), 204701 (2012).
- [174] E. J. W. CROSSLAND et al.: *Systematic Control of Nucleation Density in P3HT Thin Films*. Adv. Func. Mat. **21**, S. 518–524 (2011).
- [175] W. D. OOSTERBAAN et al.: *Alkyl-Chain-Length-Independent Hole Mobility via Morphological Control with Poly(3-alkylthiophene) Nanofibers*. Advanced Functional Materials **20**(5), S. 792–802 (2010).
- [176] M. M. DESPOTOPOULOU und C. W. FRANK: *Role of the Restricted Geometry on the Morphology of Ultrathin Poly(di-n-hexylsilane) Films*. Macromolecules **28**, S. 6687–6688 (1995).
- [177] F. SPANO: *Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films*. Journal of Chemical Physics **122**(234701) (2005).

- [178] F. C. SPANO: *Absorption in regio-regular poly(3-hexyl)thiophene thin films: Fermi resonances, interband coupling and disorder*. Chemical Physics **325**(1), S. 22 – 35 (2006). Electronic Processes in Organic Solids.
- [179] T. ELZEIN, M. BROGLY und J. SCHULTZ: *Crystallinity Measurements of polyamides adsorbed as thin films*. Polymer **43**, S. 4811–4822 (2002).
- [180] H. WANG et al.: *Crystallization Kinetics of Poly(ethylene oxide) in Confined Nanolayers*. Macromolecules **43**, S. 3359–3364 (2010).
- [181] M. PONTING et al.: *Effect of Substrate on the Isothermal Crystallization Kinetics of Confined PCL Nanolayers*. Macromolecules **43**(8619), S. 8619–8627 (2010).
- [182] M. MACKEY et al.: *Confined Crystallization of PVDF and a PVDF-TFE Copolymer in Nanolayered Films*. Journal of Polymer Science - Part B: Polymer Physics **49**, S. 1750–1761 (2011).
- [183] K. SHIN et al.: *Crystalline Structures, Melting, and Crystallization of Linear Polyethylene in Cylindrical Nanopores*. Macromolecules **40**(18), S. 6617–6623 (2007).
- [184] H. DURAN et al.: *From Heterogeneous to Homogeneous Nucleation of Isotactic Poly(propylene) Confined to Nanoporous Alumina*. Nano Letters **11**(4), S. 1671–1675 (2011). PMID: 21355534.
- [185] Y. SUZUKI et al.: *Homogeneous crystallization and local dynamics of poly(ethylene oxide) (PEO) confined to nanoporous alumina*. Soft Matter **9**, S. 2621–2628 (2013).
- [186] H. SCHÖNHERR und C. W. FRANK: *Ultrathin Films of Poly(ethylene oxides) on Oxidized Silicon. 2. In Situ Study of Crystallization and Melting by Hot Stage AFM*. Macromolecules **36**, S. 1199–1208 (2003).
- [187] J. SCHULTZ: *Effect of Specimen Thickness on Crystallization Rate*. Macromolecules **29**, S. 3022–3024 (1996).
- [188] M. D. EDIGER und J. A. FORREST: *Dynamics near Free Surfaces and the Glass Transition in Thin Polymer Films: A View to the Future*. Macromolecules **47**, S. 471–478 (2014).
- [189] X. ZHENG et al.: *Long-Range Effect on Polymer Diffusion Induced by a Bounding Interface*. Physical Review Letters **79**(2), S. 241–244 (1997).
- [190] J. M. ESCLEINE et al.: *Influence of specimen thickness on isothermal crystallization kinetics. A theoretical analysis*. Colloid and Polymer Science **262**, S. 366–373 (1984).
- [191] A. RINSCHIED: *Kristallinitätsuntersuchungen mit dem Dünnschichtkalorimeter an Poly(3-hexylthiophen)* (2014).

- [192] F. DE SANTIS et al.: *Scanning Nanocalorimetry at High Cooling Rate of Isotactic Polypropylene*. *Macromolecules* **39**(7), S. 2562–2567 (2006).
- [193] A. WURM et al.: *Crystallization and Homogeneous Nucleation Kinetics of Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with Different Molar Masses*. *Macromolecules* **45**(9), S. 3816–3828 (2012).
- [194] J. SCHAWWE: *Influence of processing conditions on polymer crystallization measured by fast scanning DSC*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **116**(3), S. 1165–1173 (2014).
- [195] R. ZHANG, R. D. MCCULLOUGH und T. KOWALEWSKI: *Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Field Effect Transistors*. *Journal of American Chemical Society* **128**, S. 3480–3481 (2006).
- [196] J. MAGILL, J. SCHULTZ und J. LIN: *In situ SAXS investigations of isothermal crystallization in poly(TMPS) fractions*. *Colloid and Polymer Science* **265**, S. 193–205 (1987).
- [197] G. STROBL et al.: *Zum Mechanismus der Polymerkristallisation*. *Colloid and Polymer Science* **260**, S. 394–403 (1982).
- [198] T. ALBRECHT und G. STROBL: *Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Isotactic Polypropylene: Small-Angle X-Ray Scattering Analysis of Edge-Bounded Two-Phase Systems*. *Macromolecules* **28**, S. 5267–5273 (1995).

Publikationsliste

- J. Balko, R.H. Lohwasser, M. Sommer, M. Thelakkat, T.Thurn-Albrecht: *Determination of the Crystallinity of Semicrystalline Poly(3-hexylthiophene) by Means of Wide-Angle X-ray Scattering*, *Macromolecules* (2013), 46, 9642-9651
- C.R. Singh, G. Gupta, R. Lohwasser, S. Engmann, J. Balko, M. Thelakkat, T. Thurn-Albrecht, H. Hoppe: *Correlation of Charge Transport with Structural Order in Highly Ordered Melt-Crystallized Poly(3-hexylthiophene) Thin Films*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2013), 51, 943-951
- D. Pfefferkorn, M. Pulst, T. Naolou, K. Busse, J. Balko, J. Kressler: *Crystallization and Melting of Poly(glycerol adipate)-Based Graft Copolymers with Single and Double Crystallizable Side Chains*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2013), 51, 1581-1591
- T. Babur, J. Balko, H. Budde, M. Beiner: *Confined relaxation dynamics in long range ordered polyesters with comb-like architecture*, *Polymer* 55 (2014), 6844-6852

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe durchgeführt und verfasst habe. Ich habe außer den in der Arbeit genannten keine weiteren Quellen und Hilfsmittel verwendet. Die benutzten fremden Quellen habe ich vollständig aufgelistet und inhaltliche oder wörtliche Zitate als solche gekennzeichnet.

Ich habe bisher keinen Versuch einer Promotion unternommen. Die vorliegende Dissertation lag weder in der jetzigen noch in einer anderen Fassung bereits einer anderen Fakultät vor.

Halle (Saale), den 12. August 2015, _____
Jens Balko

Lebenslauf

Name: Jens Balko
Akadem. Grad: Dipl. Phys.
Geburtsdatum: 17.01.1983
Geburtsort: Bad Muskau
Geschlecht: männlich
Staatsangehörigkeit: deutsch
Anschrift: Schleiermacher Str. 5, 06114 Halle
Familienstand: verheiratet, 3 Kinder

1999 - 2002 Fürst-Pückler-Gymnasium in Cottbus

2002 - 2003 Zivildienst in Cottbus

2003 - 2004 Studienzentrum Krelingen

2004 - 2010 Studiengang: Medizinische Physik
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Vertiefungsrichtung: Polymerphysik

2009 - 2010 Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

03/2010 Diplom in Physik

seit 04/2010 Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht
im Bereich der experimentellen Polymerphysik

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

Halle (Saale), den 12. August 2015, _____
Jens Balko

Danksagungen

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Personen undenkbar gewesen. Allen voran danke ich Thomas Thurn-Albrecht für die wissenschaftliche Betreuung der Doktorarbeit. Ich durfte bei ihm lernen auf unabhängige und doch angeleitete Weise zu arbeiten, zu denken und zu planen. Jeder Zeit war die Möglichkeit für Gespräch und Diskussion gegeben. Keine Frage erschien unsinnig oder zu einfach, Ideen wurden aufgegriffen. Vor allem das Nachdenken, Reflektieren und Überprüfen der Resultate als Teil des Erkenntnisgewinns hat mich nachhaltig geprägt.

Die Finanzierung der Doktorarbeit haben freundlicherweise die Stiftung der deutschen Wirtschaft (sdw), der DFG-Sonderforschungsbereich SFB/TRR 102, *Polymere unter Zwangsbedingungen*, und die Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg ermöglicht.

Die durch die ultraschnellen kalorimetrischen Messungen gewonnenen Resultate beruhen auf einem engen Austausch mit der Arbeitsgruppe von Christoph Schick an der Universität Rostock. Bei ihm konnte ich mit Andreas Wurm die ersten Kalorimetrie-messungen an den dünnen P3HT Filmen ausprobieren. Er und Christoph kümmerten sich interessiert und „nahe am Experiment“ um die Messungen. Anfangsschwierigkeiten ließen sich so schnell aus dem Weg räumen. Später führte insbesondere Andreas Rinscheid in seiner Bachelorarbeit die Messungen an den dünnen P3HT Filmen weiter. Mit bemerkenswertem Geschick verbesserte er die Probenpräparation. Viele weitere Proben wurden durch seine Mithilfe vermessen und analysiert.

Teile der Arbeiten von Sophie Seidel, Juliane Borchert und Paul Zech fanden ebenso ihren Eingang in die vorliegende Dissertation. Für die Messungen am ESRF sei vor allem Michael Sztucki (Beamline ID02), Oleg Konovalov (ID10) und Giuseppe Portale (DUBBLE) für die Betreuung an der Beamline Dank gesagt. Besonders möchte ich hier Paul Reichstein (U Bayreuth) und Matthias Fischer aus unserer Fachgruppe erwähnen, die einen Großteil der in Kapitel 6 gezeigten Messungen an der DUBBLE-Beamline während einer Nachtschicht durchgeführt haben.

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1355 (SPP 1355), *Elementarprozesse der Organischen Photovoltaik*, durfte ich wertvolle Erfahrungen in der Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen um Harald Hoppe (TU Ilmenau) und Mukundan Thelakkat (U Bayreuth) machen. Ich danke besonders Ruth Lohwasser und Michael Sommer für die zur Verfügung gestellten P3HT Proben. Chetan Raj Singh führte elektronische Messungen an den P3HT Filmen durch. Martin Hufnagel und David Heinrich waren ebenfalls bei Messungen am ESRF mit dabei. Die Diskussionen und der lebendige Austausch mit allen Genannten wird mir lange in Erinnerung bleiben.

Ich möchte allen aus der Fachgruppe der Experimentellen Polymerphysik für die anregende, interessante und vielseitige Arbeit danken. Insbesondere Aline und Susanne hatten für jede bürokratische Hürde eine Lösung oder Hinweis, Katrin führte mit Umsicht und Nachsicht die Aufsicht über Chemie- und DSC-Labor. Allein ihr ist es zu verdanken, dass die gefahrlose Arbeit in ersterem möglich war. Klaus danke ich für

die allwöchentlichen Literaturrecherchen und vor allem für die Weitergabe seines technischen Erfahrungsschatzes, und seiner Lebensweisheiten. Ann-Kristin hat mir immer wieder Mut gemacht geduldig(!) die AFM-Messungen durchzuführen und abzuwarten. Ich danke besonders Peter Kohn, Ann-Kristin, Anne, Jana und Klaus für das Lesen der Arbeit und ihre unersetzlichen Hinweise. Im Rahmen des Graduiertenkollegs des SFB/TRR 102 konnte ich über den eigenen Tellerrand hinaus schauen und Kontakte knüpfen. Dank sei daher Thomas Michael für die Begleitung und Organisation. Ich danke ebenso Prof. Dr. Kay Saalwächter für die Betreuung als Mentor innerhalb des Graduiertenkollegs.

Ich danke Dir, liebe Christin, für deine geduldige Begleitung und Liebe während der fünf Jahre andauernden Arbeit. Die eigentlichen Herausforderungen hattest Du zuhause zu meistern. Ich kann mir keine bessere Ehefrau, Freundin und Begleiterin wünschen. Dazu hast Du mich für so viele weitere Themenbereiche interessiert und herausgefordert. Was die Diskussion mit dir überlebte, hat Hand und Fuß. Theo, Helene und Florentine, ihr seid wunderbare kleine Menschen. Danke für Eure Geduld, dass ihr den Papa immer wieder habt auf Arbeit fahren lassen, damit er „an dem Buch weiter schreiben“ konnte. Eure Anwesenheit weitet den Blick auf das lebendige Leben und wirft uns jeden Tag aufs Neue in es hinein.