INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

M.Ed. Wolfgang Köntges

aus Rüdersdorf

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2021

Kohärente Kristalle und ihre Bedeutung in organischen Solarzellen

Gutachter: Prof. Dr. Rasmus R. Schröder
Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

In organischen Halbleiterschichten aus Donor- und Akzeptormaterialien besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Dynamik photoelektrischer Prozesse und den vorhandenen Energiezuständen. Diese werden durch die Eigenschaften der Materialien selbst bestimmt, sind aber auch von der Wechselwirkung der Moleküle miteinander abhängig und damit von deren relativen Orientierung sowie deren räumlichen Distanz. Die Energiezustände sind also direkt von der Morphologie der organischen Schicht mitbestimmt. In dieser Arbeit wird die Morphologie funktioneller Schichten unter anderem von organischen Solarzellen visualisiert, welche aus einem Polymer und einem Nicht-Fulleren Akzeptor, im Speziellen PBDB-T und ITIC, gemischt werden. Die Visualisierung der Morphologie erfolgt mittels Hellfeld Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie analytischer TEM und wird mit den jeweiligen Bauteilparametern korreliert. Durch Kryo-TEM Tomographie wurden kohärente PBDB-T und ITIC Kristalle am Donor-Akzeptor-Übergang von PBDB-T:ITIC Mischschichten gefunden. Dabei dominieren ITIC Kristallstrukturen eines spezifischen Polymorphs. Mit diesen Resultaten demonstriert die vorliegende Arbeit Möglichkeiten zum visuellen Nachweis spezifischer morphologischer Eigenschaften von organischen Funktionsmaterialien. Diese Visualisierung ist grundlegend für die Modellierung der genauen Anordnung von PBDB-T und ITIC Molekülen in der Mischschicht und damit wegweisend für eine Simulation und Optimierung des Modellsystems PBDB-T:ITIC und darauf aufbauender Systeme.

Coherent Crystals and their Significance in Organic Solar Cells

The dynamics of photoelectric processes within organic donor acceptor blends are strongly related to the equilibrium between free polarons and charge transfer states. These energy states are determined by the properties of the molecules themselves and also by the interaction of the molecules with each other and therefore dependent of their relative orientation and spatial distance. Hence, the energy states are determined by the morphology of the organic blend. In this thesis the morphology of functional layers for organic solar cells and others, which are blends of a donor polymer and a non-fullerene acceptor particularly PBDB-T and ITIC, is visualized by transmission electron microscopy (TEM) and analytical TEM for correlation with the corresponding device parameters. Using cryo-TEM tomography, coherent PBDB-T and ITIC crystals were revealed at the donor acceptor interface within a blend. The crystal configuration of a specific ITIC polymorph was dominant. The results of this thesis demonstrate ways of visually identifying specific morphological properties of functional carbon materials. This visualization offers ways for simulating and optimizing model systems based on PBDB-T:ITIC.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis **v**

1 Einführung **1**

1.1 Motivation 1

1.2 Allgemeiner Kontext in der Halbleiterphysik 2

1.3 Organische Halbleiter 5

1.4 Aufbau der Arbeit 7

2 Photoelektrische Prozesse in organischen Mischschichten **9**

2.1 Eine Vielzahl organischer Materialien 9

2.2 Ein Modell für organische Mischschichten 12

2.2.1 Herstellungsverfahren 12

2.2.2 Energie Transfer Prozesse in organischen Mischschichten 13

2.2.3 Die *Bulk Heterojunction* 17

2.3 Eine Schicht - zwei Anwendungen 19

2.3.1 Physikalisches Modell einer beleuchteten Halbleiterdiode 19

2.3.2 Kenngrößen einer beleuchteten Halbleiterdiode 21

2.4 Physikalische Grundlagen eines organischen Feldeffekttransistors 24

3 Theorie der Charakterisierungsmethoden **27**

3.1 Physikalische Grundlagen 28

3.1.1 Elektron-Materie-Wechselwirkungen 28

3.1.2 Beugungstheorie 35
3.2 Transmissionselektronenmikroskopie 39
3.2.1 Kontrasttransfer 39
3.2.2 Mehrdimensionale diskrete Fourieranalyse 46
3.3 Energie gefilterte Transmissionselektronenmikroskopie 49
3.3.1 Elektronenenergieverlustspektroskopie 49
3.3.2 Elektronenspektroskopische Bildgebung 52
3.3.3 Multivariate statistische Analyseverfahren 54
3.4 Kryo-Elektronentomographie 56

4 Referenzuntersuchungen reiner organischer Materialschichten 61
4.1 Notwendigkeit und Problematik von Referenzuntersuchungen 61
4.2 Methoden 64
4.2.1 Probenpräparation 64
4.2.2 Röntgenbeugung unter streifendem Einfallswinkel 65
4.2.3 Spektroskopie, Elektronenbeugung und Hellfeldbildgebung 66
4.3 Ergebnisse und Diskussion 68
4.3.1 Röntgen- und Elektronenbeugung 68
4.3.2 Hellfeld TEM Bildgebung 72
4.3.3 Elektronenenergieverlustspektroskopie 75

5 Morphologie-Funktions-Korrelationen organischer Bauteile 83
5.1 Korrelative Bildgebung durch TEM und aTEM 84
5.2 Methoden 84
5.2.1 Bauteilherstellung 84

5.2.2 Lamellenpräparation 86
5.2.3 Elektronenspektroskopische Bildgebung 87
5.2.4 Datenprozessierung 92
5.2.5 Klassifizierung und korrelative Bildgebung 93
5.3 Ergebnisse und Diskussion 95
5.3.1 Organische Photodioden 95
5.3.2 Effizienz rotationsbeschichteter organischer Solarzellen 100
5.3.3 Effizienz gedruckter organischer Solarzellen 106
5.3.4 Stabilität organischer Solarzellen 115
5.3.5 Organische Feldeffekttransistoren 124
5.4 Zusammenfassung 127

6 Kohärente Kristalle in organischen Solarzellen 129

6.1 PBDB-T:ITIC Kristalle in organischen Mischschichten 129
6.2 Tomographie von kryogenen Proben bei geringer Elektronendosis 131
6.2.1 Probenpräparation und Datenaufnahme 131
6.2.2 Registrierung und Rekonstruktion des 3D Volumens 137
6.3 Ergebnisse und Diskussion 139
6.3.1 3D Fourieranalyse 139
6.3.2 3D Lokalisierung organischer Kristalle 143
6.3.3 Konsequenzen für photoelektrische Prozesse 151

7 Zusammenfassung und Ausblick 159

7.1 Herausforderungen für die organische Halbleiterphysik 159
7.1.1 Konsequenzen für das Design von OSC Materialien 159

7.1.2 Herausforderungen zur Photostabilität 163
7.2 Beurteilung der Abbildungs- und Analyseverfahren für künftige Arbeiten 164
7.2.1 Probenpräparation und Strahlenschaden 164
7.2.2 Maschinelles Lernen auf großen Datenmengen 167

Literaturverzeichnis **171**

Anhang **205**

A Organische Materialien **207**
A.1 Name und Formeln verwendeter Materialien 207
A.1.1 Donormateralien 207
A.1.2 Dotandenmaterialien 207
A.1.3 Akzeptormateralien 208
A.2 Röntgenbeugung unter weitem streifenden Einfallswinkel 209

B Korrelative Bildgebung **211**
B.1 Solarzellen auf Basis von PBDB-T:ITIC 211
B.2 Solarzellen auf Basis von PM6:ITIC-4F 213
B.3 Stabilität organischer Solarzellen 215

C 3D Fourierfilter **219**
C.1 Allgemeiner Ellipsoid und exzentrische Koordinaten 219
C.2 Butterworthfilter 220
C.3 Mittelwert- und Kovarianz für eine 3D Normalverteilung 221

Danksagung **225**

Abkürzungsverzeichnis

2D zweidimensional 8

3D dreidimensional 1

Anhang A.1 chemischen Bezeichnungen und Summenformeln im Anhang . . 9

AFM Rasterkraftmikroskopie 27

aTEM analytische Transmissionselektronenmikroskopie 2

BHJ Bulk Heterojunction 8

CN 1-Chlornaphthalin 98

CS getrennte Polaronen 1

CT Ladungstransfer 1

CTF Kontrasttransferfunktion 41

DIO 1,8 Dijodoktan 74

ED Elektronendiffraktometrie 7

EEL Elektronenenergieverlust 34

EELS Elektronenenergieverlustspektroskopie 7

EF-TEM Energie-gefilterte Transmissionselektronenmikroskopie 2

ESI Elektronen-spektroskopische Bildgebung 7

ESI Serie Elektronen-spektroskopische Bilderserie 84

EQE externe Quantenausbeute 23

FA Fulleren Akzeptor 1

FFT schnelle diskrete Fouriertransformation 46

GIWAXD Röntgendiffraktometrie unter weitem streifenden Einfallswinkel . . 7

HOMO höchste besetzte Molekülorbital 11

IJP Tintenstrahlverfahren 13

IP in der Ebene 35

IQE interne Quantenausbeute 18

LLE lokale lineare Einbettung 56

LUMO niedrigste unbesetzte Molekülorbital 11

MSA multivariate statistische Analyse 54

NFA Nicht-Fulleren Akzeptor 1

OFET organischer Feldeffekttransistor 6

oc Leerlaufschaltung 21

OP aus der Ebene 35

OPD organische Photodiode 8

OSC organische Solarzelle 1

PCA Hauptkomponentenanalyse 55

PE Primärelektron 28

sc Kurzschlussschaltung 21

SE Sekundärelektron 28

SEM Rasterelektronenmikroskopie oder -mikroskop 27

SIRT simultane iterative Rekonstruktionstechnik 57

SNR Signal-zu-Rausch-Verhältnis 54

STEM Rastertransmissionselektronenmikroskopie oder -mikroskop 27

TEM Transmissionselektronenmikroskopie bzw. -mikroskop 1

1. Einführung

1.1 Motivation

In organischen Solarzellen (OSCs)[1] ist der Einsatz von Mischschichten aus einem Donor- und Akzeptormaterial notwendig, um Strahlungsenergie effizient in elektrische Energie umzuwandeln. Hier haben neuartige Nicht-Fulleren Akzeptoren (NFAen) im Laufe der letzten Jahre zunehmend an Bedeutung gewonnen [Zha16, Pan19, Liu20, NRE21]. Eine Fotographie und die chemischen Strukturen der für die vorliegende Arbeit relevanten Materialien PBDB-T und ITIC sind in Abbildung 1.1 a zu sehen, deren Kombination als Modellsystem für NFA basierte Mischschichten für OSCs betrachtet wird. In einer solchen durch Licht bestrahlten Mischschicht entsteht ein Gleichgewicht zwischen den Zuständen getrennter Polaronen (CS)[2] und den Ladungstransfer (CT)[3] Zuständen, welche eine Dissoziation oder Rekombination von Exzitonen am Donor-Akzeptor-Übergang ermöglichen (s. Abbildung 1.1 b und e). Im Vergleich zu den zuvor eingesetzten Fulleren Akzeptoren (FAen) hat ITIC ein erhöhtes Absorptionsspektrum für Photonen, was zu einer höheren Effizienz von OSCs auf Basis von PBDB-T:ITIC führt. Gleichzeitig ist die nicht vermeidbare Rekombination über die CT Zustände am Donor-Akzeptor-Übergang bei diesem Materialsystem niedriger als mit den FAen [Zha16]. Die Dynamik dieses Gleichgewichts hängt von der dreidimensionalen (3D) Anordnung benachbarter Donor- und Akzeptormoleküle ab, die eine komplexe aber ähnliche chemische Struktur besitzen können. Eine Visualisierung der molekularen Anordnung benachbarter Donor- und Akzeptor-Moleküle auf der Nanometerskala mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kann daher eine wesentliche experimentelle Informationsgrundlage für die Simulation der Dynamik der verschiedenen photoelektrischen Prozesse auf quantenmechanischer Ebene schaffen.

Allerdings ist bei Hellfeld TEM Abbildungen von Mischschichten aus PBDB-T und ITIC aufgrund der chemisch ähnlichen Zusammensetzung der verwendeten Moleküle kein Kontrast zwischen verschiedenen Materialphasen zu erwarten (s. Abbildung 1.1 c und f). Da die jeweiligen Moleküle darüber hinaus ähnliche Kristallstrukturen bilden, und zusätzlich in verschiedenen Erscheinungsformen (Polymorphen) auftreten können [Han17, Ald19, Yu19], ist eine strukturelle Unterscheidung beider Materialien sehr herausfordernd und zentraler Punkt der vorliegenden Arbeit.

[1] Abkürzung für die englische Bezeichnung organic solar cells
[2] Abkürzung für die englische Bezeichnung charge separated
[3] Abkürzung für die englische Bezeichnung charge transfer

Die Hinzunahme spektraler Informationen durch analytische Transmissionselektronenmikroskopie (aTEM) ermöglicht nicht nur die Unterscheidung von Materialien, sondern auch die eindeutige Zuweisung kristalliner Strukturen zu den jeweiligen Materialphasen (s. Abbildung 1.1 d). Diese Ergebnisse bestätigten die strukturellen Unterschiede von Kristallen verschiedener Materialien, welche anschließend in einer 3D Rekonstruktion aufgelöst und anhand der jeweiligen Kristallstruktur einem Material zugeordnet werden konnten (s. Abbildung 1.1 g). Des Weiteren kann die Kristallstruktur des ITIC Polymorphs in einer Mischschicht mit PBDB-T eindeutig bestimmt und auf die Anordnung der Moleküle am Donor-Akzeptor-Übergang geschlossen werden (s. Abbildung 1.1 g und h).

Wie in Abbildung 1.1 gezeigt, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit solch eine Visualisierung anhand des Modellsystems PBDB-T:ITIC (neben einigen weiteren Materialsystemen) mittels hochauflösender Abbildungsverfahren der Energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (EF-TEM) durchgeführt werden. Die experimentellen Erkenntnisse sind wegweisend für eine weiterführende quantenmechanische Modellierung der Dynamik von photoelektrischen Zuständen in organischen Mischschichten. Daraus können bereits gefundene Zusammenhänge zu Rekombinations- und Degradierungsmechanismen auf fundamentaler Ebene besser beschrieben werden.

1.2 Allgemeiner Kontext in der Halbleiterphysik

Einige Physiker, darunter Robert Wichard Pohl und Bernhard Gudden, beobachteten im frühen 20. Jahrhundert, dass die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Sulfite mittels Lichteinstrahlung beeinflusst werden konnte [Gud21, Lor60]. Gleichzeitig bemerkten sie, dass Verunreinigungen und Kristalldefekte in den Stoffen die licht-induzierte Leitfähigkeit negativ beeinträchtigten. Zu dieser Zeit wurden solche Materialien noch nicht als Halbleiter bezeichnet und von einem grundlegenden Verständnis ihrer physikalischen Eigenschaften konnte noch keine Rede sein. Dennoch zeigten bereits diese frühen Arbeiten, dass Kristallinität und Reinheit von Halbleitermaterialien einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der darin ablaufenden photoelektrischen Prozesse haben. Mit Zunahme technischer Möglichkeiten wurden Halbleiter in immer höherer Qualität hergestellt. Dies förderte nicht nur das zunehmende theoretische Verständnis der Halbleitereigenschaften, sondern ermöglichte es auch, diese für elektronische Bauteile wie Transistoren [Bar48], Gleichrichter (Dioden) [Kai10] und Solarzellen [Cha54] zu nutzen. Ohne ein fundamentales Verständnis des bekanntesten anorganischen Halbleiters Silizium sowie seiner Verarbeitung [Gut59] wären wesentliche Teile unserer heutigen Alltagstechnologie nicht denkbar.

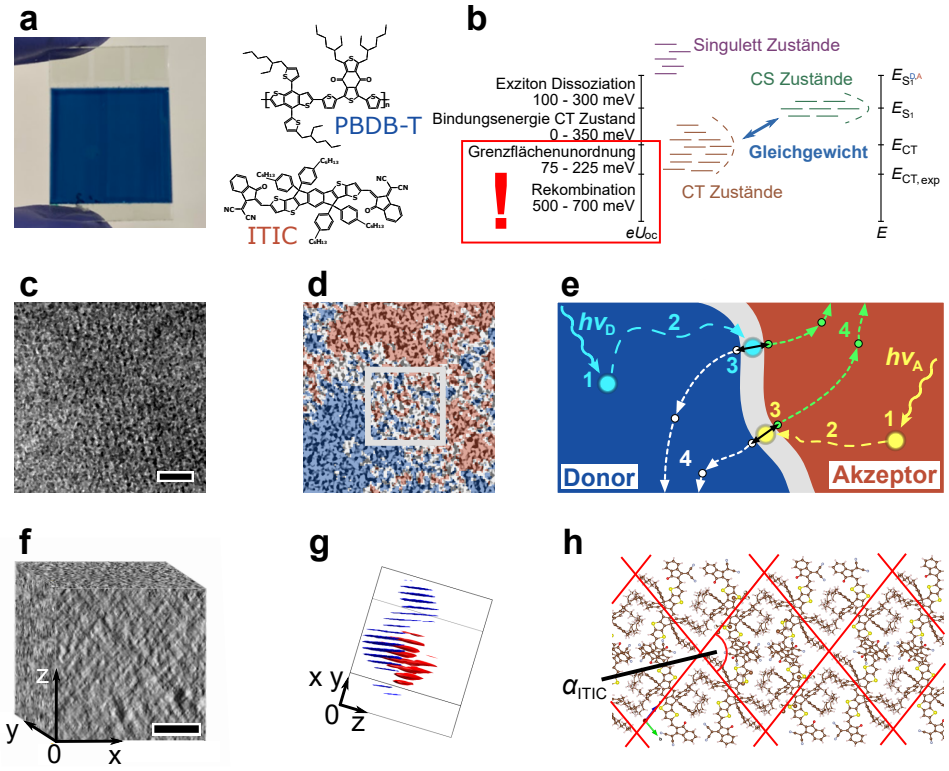


Abb. 1.1: Graphische Darstellung des experimentellen Befunds dieser Arbeit zum organisch photovoltaischen Modellsystem PBDB-T:ITIC und Einordnung des Befunds in die Zusammenhänge der Dynamik photoelektrischer Prozesse mit den darin beteiligten energetischen Zuständen. **a** Fotografie eines mit Indiumzinnoxid beschichteten Glassubstrats mit einer organischen Mischschicht auf Basis von Derivaten der Materialien PBDB-T und ITIC, deren chemischen Strukturen daneben zu sehen sind. **b** Vereinfachtes Energieschema des dynamischen Gleichgewichts zwischen Zuständen, die an dem Energietransfer in einer organischen Mischschicht beteiligt sind. Des Weiteren sind die verschiedenen Verlustanteile angegeben, die zu einer Reduzierung der Leerlaufspannung U_{oc} einer organischen Solarzelle führen. Die für diese Arbeit relevanten Rekombinationsmechanismen sind durch ein rotes Rechteck mit Ausrufezeichen hervorgehoben. **c** Hellfeld Bild durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) einer getemperten PBDB-T:ITIC Mischschicht, in der kristalline Phasen zu erkennen sind. Die Skala entspricht 10 nm. **d** Überlagerungsbild durch Bildsignale aus der TEM und analytischen TEM derselben Probenstelle wie in **c**. Es ist ein Donor-Akzeptor-Übergang zu sehen. **e** Schematische Darstellung der räumlichen Dynamik der photoelektrischen Prozesse in einer organischen Mischschicht entsprechend zu **d**. **f** 3D Rekonstruktion einer getemperten PBDB-T:ITIC Mischschicht, die mittels Hellfeld TEM Tomographie ermöglicht wurde. Die Skala entspricht 10 nm. **g** Inverse gefilterte 3D Fouriertransformierte der Rekonstruktion in **f**, welche zwei kohärente PBDB-T und ITIC Kristalle am Donor-Akzeptor-Übergang zeigt. **h** Modell eines aus der Röntgendiffraktometrie bestimmten ITIC Einkristalls, dessen Struktur mit der des in **g** gefundenen ITIC Polymorphs übereinstimmt. Angegeben ist der experimentell überprüfte Winkel $\alpha_{\mathrm{ITIC}} = 101{,}78\,^{\circ}$ der Einkristallstruktur des ITIC Polymorphs. Die Daten und Analyse dieser Abbildung wurden im Rahmen diese Arbeit erzeugt und bereits verwendet in [Kön20], The Royal Society of Chemistry (2020). Hiervon ausgenommen sind **a** veröffentlicht in [Per21] im WILEY-VCH Verlag (2021), **b** übersetzt und angepasst mit Genehmigung von [Bur15] Urheberrecht (2015) John Wiley and Sons und **h** veröffentlicht in [Ald19] im Journal of the American Chemical Society (2019).

Modelle und das theoretische Verständnis der Halbleiterphysik entwickelten sich parallel zu den Charakterisierungsverfahren von Halbleitermaterialien. Diese ermöglichten einen experimentellen Zugang zur Struktur kristalliner Halbleiter, was mit bloßem Auge oder den zuvor verwendeten Mikroskopen nicht möglich war. Einen wesentlichen Beitrag lieferte dabei die Röntgendiffraktometrie. Max von Laue postulierte im Jahr 1912, dass die zuvor von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckten Röntgenstrahlen [Rön98] durch Kristallstrukturen gebeugt werden. Die zur gleichen Zeit durchgeführten Experimente von Walter Friedrich und Paul Knipping bestätigten dies [Fri13]. Kurz darauf nutzten William Henry Bragg und William Lawrence Bragg diese Erkenntnis zur systematischen Strukturanalyse verschiedener Einkristalle [Bra13]. Bis heute wird dieses Verfahren erfolgreich zur Strukturauflösung von Einkristallen genutzt und zeigte im letzten Jahrhundert sehr deutlich den bedeutenden Zusammenhang zwischen der Kristallinität und den photoelektronischen Eigenschaften in anorganischen Halbleitern.

Aufgrund mangelnder optisch-dispersiver Elemente ist es noch nicht möglich, Röntgenstrahlen für ein abbildendes Verfahren (Mikroskopie) mit hinreichend guter Auflösung zu nutzen. Zur Aufklärung einer Einkristallstruktur ist dies auch nicht notwendig. Eine Bestimmung der gegenseitigen räumlichen Anordnung in amorphen Schichten oder von Kristallen in einer semi-kristallinen Probe ist jedoch mittels Röntgendiffraktometrie nicht durchführbar. Tatsächlich können Halbleiterkristalle erst seit wenigen Jahrzehnten über ein anderes Verfahren mit atomarer Auflösung abgebildet werden [Hai98, Bat02, Fre05]. Auf Basis der Quantenmechanik postulierte Louis de Broglie im Jahr 1924, dass Elektronen Welleneigenschaften besitzen [Bro24] und dementsprechend durch Kristalle gebeugt werden. Ernst Ruska entwickelte auf dem Hintergrund der Welleneigenschaften von Elektronen eine Sammelspule als elektronen-optisches Element zur ortsaufgelösten Abbildung von Festkörpern. Daraus entwickelte sich die Elektronenmikroskopie [Rus87], die in Kombination mit der Tomographie eine hochaufgelöste 3D Visualisierung von Festkörpern ermöglicht. Neben der Elektronenbeugung, einer weiteren Diffraktometriemethode, stand nun zusätzlich ein Abbildungsverfahren mit sehr hoher räumlicher Auflösung zur Verfügung. Die inhärenten Linsenfehler von Elektronenlinsen stellten allerdings eine technische Grenze für das Auflösungsvermögen dar [Sch36]. Liegen die räumlichen Gitterabstände unterhalb der Auflösungsgrenze, ist eine Strukturaufklärung von Kristalliten in semi-kristallinen Proben nur durch eine Abbildung von gebeugten Elektronen möglich, die zuvor durch die Objektivblende in der Diffraktionsebene ausgewählt wurden (Dunkelfeldbildgebung). Die Information aus der Elektronendiffraktometrie liefert die Gitterstruktur und die Elektronenabbildung die räumliche Anordnung eines Kristalls in der Probe. Dieses Verfahren benötigt jedoch eine deutlich höhere Elektronendosis als die Aufnahme eines einzelnen Bildes. Die inelastische Elektronen-Materie-Wechselwirkung mit hochenergetischen Elektronen stellt insbe-

sondere für empfindliche Materialien ein Problem dar, da kristalline Strukturen während der Aufnahme irreparabel geschädigt werden können. Eine Korrektur der sphärischen Aberration magnetischer Sammellinsen würde neben einer erhöhten Auflösung auch das Problem der Strahlenschädigung verringern. Interessanterweise lieferte die Halbleitertechnologie mittels leistungsfähiger Computer dazu den entscheidenden Beitrag. Erst der Einsatz eines computergestützten Programms zur Korrektur der sphärischen Linsenaberration verbesserte das Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen in den Ångströmbereich. Dadurch konnten erstmals Halbleiterkristalle auf atomarer Ebene visualisiert werden [Hai98].

1.3 Organische Halbleiter

Inzwischen können die fundamentalen Eigenschaften anorganischer, kristalliner Halbleiter weitestgehend beschrieben werden. Gleichzeitig gerät die anorganische Halbleitertechnologie zunehmend an ihre Grenzen, da die Anzahl stabiler Halbleiterelemente im Periodensystem beschränkt ist. Es sind nicht nur die Halbleitereigenschaften durch die Wahl des Elements festgelegt, sondern auch andere physikalische Eigenschaften, welche die Einsatzmöglichkeiten einschränken. Beispielsweise sind anorganische Halbleiter nicht für den Einsatz auf flexiblen Substraten geeignet wie beispielsweise für Bildschirme [Egg15, de 04]. Das rigide Kristallgitter eines anorganischen Halbleiters hält einer entsprechenden Biegebelastung nicht stand. Organische Halbleiter können diese Lücke aufgrund ihrer mechanischen Flexibilität schließen und ergänzen damit die bisherige anorganische Halbleitertechnologie. Der Ablauf photoelektrischer Prozesse in organischen Halbleitern ist dabei nicht auf ein rigides atomares Kristallgitter angewiesen. Es wird daher angenommen, dass die organische Halbleiterphysik von der anorganischen Halbleiterphysik fundamental abweichen könnte. Ob und auf welche Weise sich dies so verhält, ist Gegenstand aktueller Forschung, die den Rahmen der vorliegenden Arbeit bildet. Das Potential, mittels Kohlenstoff basierter Moleküle einen Halbleiter mit nahezu jeder gewünschten Eigenschaft synthetisieren zu können, ist dabei sicher noch nicht ausgeschöpft. Dabei lassen sich viele deskriptive Konzepte der anorganischen Halbleiterphysik bei entsprechender Anpassung auf die organische Halbleiterphysik übertragen. Das betrifft sowohl die Konzepte für die fundamentalen photoelektrischen Prozesse [Sar92, Vel06, Blo07, Vel09, Nic10] als auch die darauf basierende Bauteilphysik [Bar03, Glo11, Hor98]. Abgesehen von berichteten Einzelfällen [Hin20] gibt es dennoch fundamentale Unterschiede. Beispielsweise wird angenommen, dass durch Photonenabsorption erzeugte Exzitonen in organischen Halbleitern stärker lokalisiert und gebunden sind als in anorganischen Halbleitern. Daher sind sie den nach Frenkel beschriebenen Exzitonen ähnlicher als Wannier-Mott Exzitonen, welche in anorganischen Halbleitern erzeugt wer-

den [Blo07]. Durch die höhere Bindungsenergie können Exzitonen in organischen Halbleitern nicht allein durch thermische Energie in freie Polaronen dissoziiert werden. Dies hat zur Folge, dass die Konzeption von Bauteilen wie von OSCs angepasst werden muss, um die physikalischen Unterschiede der verwendeten organischen Komponenten zu berücksichtigen. Bei organischen Feldeffekttransistoren (OFETen) muss beachtet werden, dass ein elektron-gebendes Halbleitermaterial mehr als einen Ladungsträger zur Verfügung stellen kann, während bei einem anorganischen n-dotierten Halbleitermaterial jeder Dotand nur einen Ladungsträger abgeben kann [Hor98]. Physikalisch beruht die Funktion von OFETen auf einer Ladungsakkumulation und nicht auf einer Ladungsinversion der Sperrschicht. Doch abgesehen davon können die Kenngrößen von organischen und anorganischen Feldeffekttransistoren analog beschrieben werden. Welche Anpassungen für die jeweiligen Bauteile im konkreten Fall vorgenommen werden, wird im Verlauf dieser Arbeit an gegebener Stelle ausführlicher diskutiert.

Um bisherige und neue Konzepte an organischen Halbleitern experimentell beurteilen zu können, werden entsprechende Charakterisierungsverfahren benötigt. Für viele organische Bauteile werden mindestens zwei verschiedene Kohlenstoffmaterialien in einer dünnen Schicht kombiniert. Solche organischen Mischschichten sind selbst unter idealen Bedingungen nicht mit Einkristallen in anorganischen Halbleitern vergleichbar. Vielmehr ist die Bestimmung der gegenseitigen Lage der jeweiligen Moleküle zueinander ein wichtiger zu bestimmender Parameter der sogenannten Morphologie einer organischen Mischschicht. Eine rein auf Diffraktometrie basierte Charakterisierung der Morphologie einer organischen Mischschicht wird daher nicht genügen. Da andererseits die Röntgendiffraktometrie statistisch valide Aussagen liefert, sollte darauf nicht verzichtet werden. Eine ortsaufgelöste Abbildung des Probenvolumens muss allerdings zusätzlich herangezogen werden. Da eine Phasentrennung der Materialien in der Regel auf der Nanometerskala geschieht, ist eine entsprechende Auflösung notwendig.

Sowohl in der Röntgendiffraktometrie als auch der Elektronenmikroskopie ist eine Unterscheidung von unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien nicht ohne Weiteres möglich [Pfa11]. Durch Hinzunahme spektraler Informationen auf Basis von chemischen und optischen Eigenschaften der untersuchten Materialien kann dies erreicht werden. Rastertransmissionsröntgenmikroskopie bietet hierbei einige Vorteile wie zum Beispiel eine hohe Energieauflösung, eine leicht anpassbare Primärenergie für einen großen Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlen und insbesondere eine vergleichsweise geringe Strahlenschädigung der Probe. Allerdings ist die räumliche Auflösung für die hier betrachteten Materialsysteme nicht ausreichend. Auf Basis unterschiedlicher Anregungsenergien von Volumenplasmonen konnte mithilfe inelastischer Elektronen-Materie-Wechselwirkungen eine hochaufgelöste Abbildung verschiedener

Kohlenstoffmaterialien beispielsweise in einer Fulleren basierten Mischschicht gezeigt werden [Pfa11]. Eine 3D Visualisierung der Materialverteilung war durch eine zusätzliche Anwendung von Tomographiemethoden ebenfalls möglich [Pfa15].

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob ein entsprechender mit hochauflösender Tomographie erweiterter Ansatz Erkenntnisse zu neuartigen Materialsystemen für Solarzellen ermöglicht, die eine ausgeprägte Kristallinität aufweisen.

1.4 Aufbau der Arbeit

Im Rahmen von Kapitel 2 wird der aktuelle Kenntnisstand aus der Literatur über organische Halbleiter im Allgemeinen und der hier speziell betrachteten derivaten Materialien von PBDB-T und ITIC dargelegt. Dies umfasst auch die Darstellung der photoelektrischen Prozesse in organischen Mischschichten, auf die mittels einer Bauteilstruktur experimentell geschlossen werden kann. Daher werden die Kenngrößen der betrachteten Bauteilstrukturen sowie deren theoretische Beschreibung anhand aktueller Modelle aus der Literatur eingeführt.

Zur Charakterisierung der Morphologie werden in Kapitel 3 die Grundlagen der Röntgendiffraktometrie unter weitem streifenden Einfallswinkel (GIWAXD)[4] und der Elektronendiffraktometrie (ED) als Ensemblemethoden vorgestellt. Als ortsaufgelöste Abbildungsverfahren werden anschließend die Hellfeldbildgebung der TEM sowie die aTEM behandelt, welche eine Kombination von Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)[5] und Elektronen-spektroskopischer Bildgebung (ESI)[6] der EF-TEM darstellt. Den Abschluss bildet die für diese Arbeit essentielle Kryo-Elektronentomographie. Ausgehend von den vorgestellten Grundlagen werden bei den jeweiligen Verfahren methodische Anpassungen der analytischen Werkzeuge erläutert, die speziell in dieser Arbeit verwendet wurden.

Kapitel 4 befasst sich mit der Notwendigkeit und Problematik von Referenzmessungen an reinen organischen Materialschichten. Die Ergebnisse aus der GIWAXD und ED sowie der TEM und EELS werden zur Interpretation der Ergebnisse in den darauffolgenden Kapiteln herangezogen. Des Weiteren wird die elektroneninduzierte Schädigung der hier betrachteten organischen Materialien diskutiert und die daraus resultierenden Konsequenzen für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Ergebnisse beurteilt.

[4] Abkürzung für die englische Bezeichnung gracing incidence wide angle x-ray diffraction
[5] Abkürzung für die englische Bezeichnung electron energy loss spectroscopy
[6] Abkürzung für die englische Bezeichnung electron spectroscopic imaging

In Kapitel 5 werden ausgewählte morphologische Parameter von organischen aktiven Mischschichten aus organischen Photodioden (OPDs), OSCs und OFETen mittels aTEM und korrelativer TEM/aTEM bestimmt. Anschließend werden die Ergebnisse mit der Funktion der jeweiligen Bauteile korreliert und auf dieser Basis mögliche Konsequenzen für die zugrunde liegenden photoelektrischen Prozesse in einer Bulk Heterojunction (BHJ) diskutiert. Hierbei wird insbesondere die Kristallinität in organischen PBDB-T:ITIC Mischschichten und deren Derivaten als ein besonders ausgeprägtes Merkmal identifiziert. Eine Bestimmung der molekularen Kristallstruktur ist aufgrund der zweidimensionalen (2D) Projektion der bisher genutzten Abbildungsverfahren nicht möglich.

Um die zuvor identifizierte Kristallkonfiguration in PBDB-T:ITIC Mischschichten in einer OSC zu bestimmen, wird in Kapitel 6 die 3D Rekonstruktion mittels Kryo-Elektronentomographie ermittelt. Im weiteren Verlauf werden die sich daraus ergebenden Konsequenzen der morphologischen und photoelektrischen Zusammenhänge für dieses System erörtert. Durch die Kryo-Elektronentomographie ist nicht nur die Strukturaufklärung der in Kapitel 5 gefundenen Kristalle in einer organischen Mischschicht möglich. Es wird auch die Existenz kohärenter PBDB-T und ITIC Kristalle in einer getemperten Mischschicht aufgedeckt. Dieser strukturellen Anordnung wird ein signifikanter Einfluss auf den CT Zustand am Donor-Akzeptor-Übergang beigemessen. Das Einbeziehen dieser Anordnung in die theoretische Beschreibung photoelektrischer Prozesse könnte beispielsweise eine Vorhersage der Energie des CT Zustands erlauben. Dieses neue Wissen wird zu einer erweiterten Erkenntnis bezüglich der möglichen molekularen Interaktionen und der daraus resultierenden energetischen Zustände führen. In Zukunft wird dies ein gezieltes Design neuer organischer Halbleitermoleküle und damit effizientere und stabile Solarzellen ermöglichen. Darüber hinaus könnte dies die organische Halbleiterphysik erweitern.

2. Photoelektrische Prozesse in organischen Mischschichten

Aufgrund ihrer Vielseitigkeit und Flexibilität stehen organische Materialien (Kohlenstoffmaterialien) im Fokus aktueller Forschung. Der Rahmen dieser Arbeit beschränkt sich im Wesentlichen auf das Modellsystem PBDB-T:ITIC und das davon abgeleitete System PM6:ITIC-4F. Anhand aktueller theoretischer Modelle werden die photoelektrischen Prozesse und morphologischen Parameter einer organischen Mischschicht in Zusammenhang gebracht. Dies ist grundlegend für die darauf aufbauende Bauteilphysik. Da die Herstellung einer organischen Mischschicht einen wesentlichen Einfluss auf deren resultierende Morphologie hat, werden verschiedene Herstellungsverfahren für organische Mischschichten vorgestellt. Dies ist wichtig, da in Kapitel 5 die morphologischen Parameter eines Materialsystems in Abhängigkeit zweier Herstellungsverfahren verglichen werden. Zum Abschluss des vorliegenden Kapitels werden die wesentlichen Grundlagen der Bauteilphysik von organischen Solarzellen (OSCs), organischen Photodioden (OPDs) und organischen Feldeffekttransistoren (OFETen) dargelegt, da die Bauteilstrukturen unter anderem einen experimentellen Zugang zur Charakterisierung der photoelektrischen Prozesse in einer Mischschicht ermöglichen.

2.1 Eine Vielzahl organischer Materialien

Im Jahr 1976 nahm die Entwicklung von leitenden und halbleitenden Kohlenwasserstoffen ihren Anfang. Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa zeigten, dass mit konjugierten Polymeren die vollständige Bandbreite der Leitfähigkeit vom Nichtleiter über Halbleiter bis hin zu leitenden Kohlenwasserstoffen erreicht werden kann [Hee01]. 24 Jahre später wurde diese Arbeit mit dem Nobelpreis der Chemie gewürdigt [Oxe20]. Es wurden bereits viele Studien zu solchen Kohlenwasserstoffen durchgeführt, um sie besser zu verstehen und zu optimieren. In ähnlicher Weise leistet auch die vorliegende Arbeit dazu einen Beitrag. Im Speziellen befasst sie sich mit einer Auswahl halbleitender Kohlenwasserstoffe und deren Anwendung in der organischen Bauteilelektronik. Abbildung 2.1 zeigt eine Übersicht der Kohlenstoffmaterialien, die hier im Fokus stehen. Für alle in dieser Arbeit betrachteten Materialien sind die vollständigen chemischen Bezeichnungen und Summenformeln im Anhang (Anhang A.1) aufgeführt. Für OSCs wurden in ersten Ansätzen halbleitende Polymere mit Derivaten von $PC_{61}BM$ kombiniert. Hier ist von Bedeutung, dass

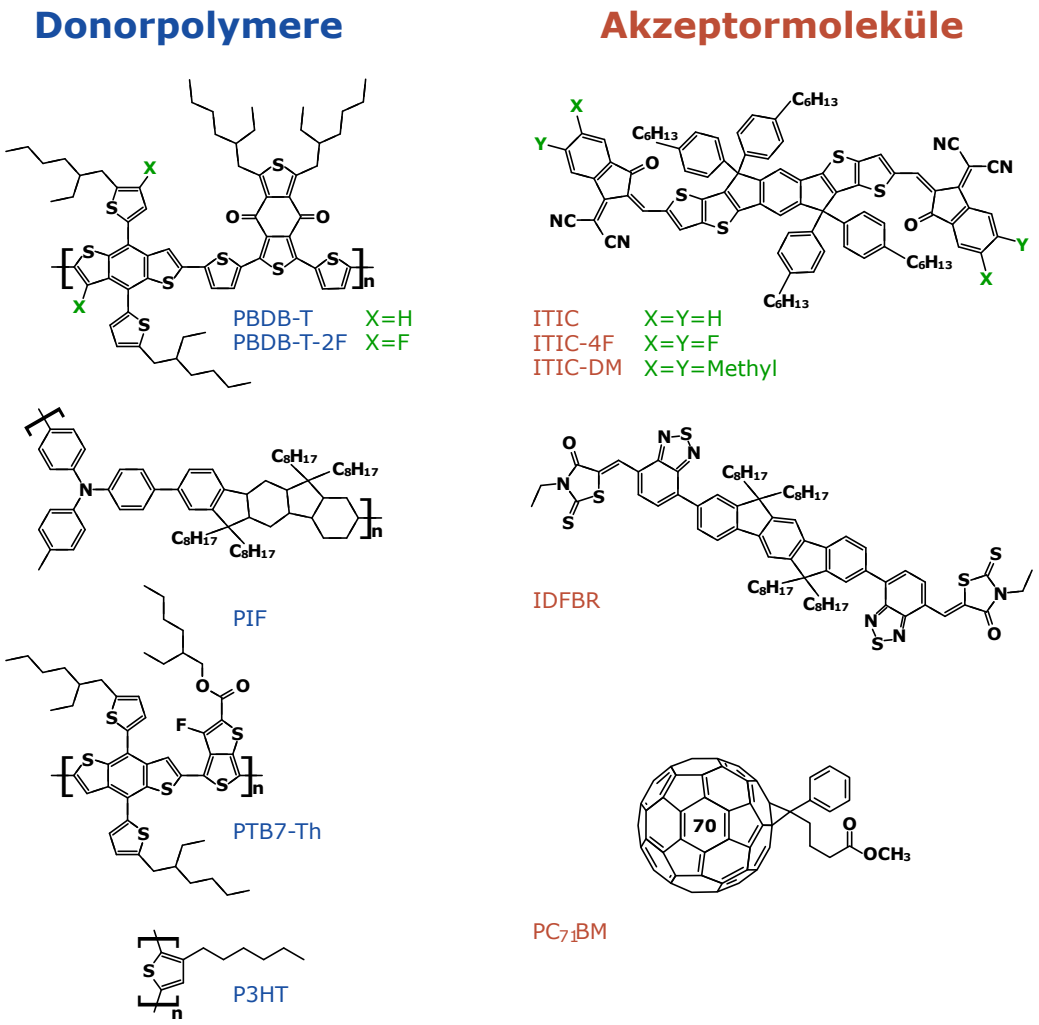


Abb. 2.1: Übersicht der chemischen Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten Donor- und Akzeptormaterialien. Es sind die jeweiligen Materialien gegenübergestellt, die in einer organischen Mischschicht kombiniert werden: PBDB-T mit ITIC, PBDB-T-2F (PM6) mit ITIC-4F, PIF mit ITIC-4F oder IDFBR, PTB7-Th mit $PC_{71}BM$. $PC_{71}BM$ ist ein Derivat des FA $PC_{61}BM$, welches in der Vergangenheit häufig mit P3HT kombiniert wurde. Die vollständigen chemischen Bezeichnungen sowie die Summenformeln aller gezeigten Materialien befinden sich in Anhang A.1.

anstelle von Fulleren-Derivaten andere Materialien verwendet werden, deren Grunddesign aber nach wie vor auf einem konjugierten Elektronensystem für halbleitende Materialeigenschaften beruht. Sie finden damit, wie auch anorganische Halbleiter, Anwendung in verschiedenen elektronischen Bauteilen. Mittels Dotierung kann das Ferminiveau anorganischer Materialien verändert werden, um ein p-dotiertes oder n-dotiertes Material zu erhalten. In Bauteilen wie Solarzellen, Photodioden oder Transistoren werden beide Dotierungsvarianten kombiniert, um eine Funktion als Energiekonverter, Sensor oder elektronischer Schalter zu ermöglichen. Bei konjugierten

Kohlenwasserstoffen wird durch entsprechendes Moleküldesign ein Elektron-gebendes (Donor) bzw. Elektron-annehmendes (Akzeptor) Material verwendet. In neueren Materialien, wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden, können selbst Untergruppen der Moleküle Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften aufweisen [Sun19a]. Selbst wenn ITIC in den meisten Anwendungen als Akzeptor bezeichnet wird, handelt es sich bei dem Design um einen Akzeptor-Donor-Akzeptor Aufbau, wobei der Donoranteil durch das Rückgrat IT und die Akzeptoranteile durch die Endgruppen IC realisiert werden. Die Vereinigung von Donor- und Akzeptoranteilen in einem einzigen Material verfolgte unter anderem den Ansatz, die Komplexität der Bauteilherstellung zu reduzieren [Luc21]. Ein Material allein muss dafür aber möglichst viele Anforderungen erfüllen, was wiederum sehr schwer umzusetzen ist. Daher ist eine Kombination aus Donor- und Akzeptormaterial eine sehr häufig eingesetzte Strategie, da zwei Materialien so gestaltet werden können, dass sich deren Eigenschaften gegenseitig ergänzen. Am Ende von Kapitel 6 wird beim Vergleich von Fulleren Akzeptor (FA) basierten Systemen und dem hier untersuchten Modellsystem PBDB-T:ITIC diskutiert, dass die Donor-Akzeptor-Untergruppen ein entscheidendes Merkmal für einen effizienten Ablauf der photoelektrischen Prozesse darstellen könnten. Für die genauen Details zur Anpassung von Materialeigenschaften zweier Materialien und welche Strategien beim Moleküldesign (unter anderem von ITIC) verfolgt werden, sei hier auf die Literatur verwiesen [Sun19a]. Anders als bei anorganischen Halbleitern wird dazu nicht das Ferminiveau zwischen einem Valenz- und Leitungsband verändert, sondern das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) der verwendeten Moleküle. Dies gelingt beispielsweise durch eine gezielte Veränderung der End- und Seitengruppen [Cas16].

Seit vielen Jahren steht das Materialsystem P3HT:$PC_{61}BM$ als erstes Modellsystem für OSCs im Fokus der Forschung [Etx15, Gan17]. Eine Stagnierung der maximal erreichbaren Effizienz bei etwa 5 % [Kim06, Dan11] und Probleme im Blick auf die Stabilität insbesondere von P3HT [Sai14, Aoy17] reduzierte das Interesse an OSCs. Die Entwicklung neuartiger Donorpolymere wie PBDB-T [Qia12] und insbesondere NFAen wie ITIC [Lin15] war mit einer Bauteileffizienz von über 10% ein Durchbruch für OSCs [Zha16, Fan18]. Inzwischen erreicht man mit NFAen Bauteileffizienzen von bis zu 18,5 % [Liu20, Guo21]. Im Rahmen dieser Entwicklung wurde das System PBDB-T:ITIC zum Modellsystem für NFA basierte OSCs. P3HT und FAen finden nach wie vor einen Platz in der organischen Elektronik, wie im Laufe der Arbeit gezeigt wird. Bei P3HT liegt beispielsweise der Fokus insbesondere auf der Stabilisierung dieses Polymeres gegen eine unerwünschte p-Dotierung durch eine Oxidierung. Für die Anwendung in OFETen konnte dies durch den Einsatz additiver Dotanden verhindert und deren elektrische Stabilität gewährleistet werden [Bar20a]. Dies könnte wegweisend für die Stabilisierung von NFA Materialien für OSCs sein [Bur20].

Im Blick auf OSCs zeigen die neuartigen Materialien gegenüber P3HT und $PC_{61}BM$ eine bessere Photonenabsorption über einen größeren Bereich des Lichtspektrums [Lin14]. Darin ist auch eine Hauptursache der höheren Bauteileffizienzen begründet. Darüber hinaus ist zum Teil keine treibende Kraft Δ für die Ladungstrennung am Donor-Akzeptor-Übergang nötig, welche insbesondere die Leerlaufspannung U_{oc} einer OSC limitiert [Liu16, Bar17, Nik17, Gao19]. Die Mobilität von FAen ist jedoch immer noch höher als bei typischen NFAen [Han17], weshalb FAen beispielsweise in ternären Systemen erfolgreich eingesetzt werden [Pan19]. Die Wahl entsprechender Materialien allein stellt jedoch keine Garantie für eine gute Bauteilperformanz dar, da beispielsweise mit dem Materialsystem PBDB-T:ITIC nicht automatisch Bauteileffizienzen oberhalb von 10 % erreicht werden (s. Tabelle 5.2 in Abschnitt 5.3.2 und [Zha16]). Dies kann vielfältige Ursachen haben. Aus physikalischer Sicht stellen sich daher gleich mehrere Fragen, welche die vorliegende Arbeit adressiert. Es soll untersucht werden, weshalb bei demselben NFA basierten Materialsystem teilweise sehr drastische Unterschiede in der Bauteilperformanz beobachtet werden. Außerdem wird der Frage nachgegangen, warum eine geringfügige Änderung der chemischen Struktur durch Fluorinierung zum derivaten System PM6:ITIC-4F [Zha17c, Zha18] zu einer höheren Stabilität der entsprechenden OSC führt. Wie bereits vom System P3HT:$PC_{61}BM$ hinreichend bekannt [Pfa13], hängt die Antwort auf diese Fragen mit den morphologischen Parametern der aktiven Schicht und den darin ablaufenden physikalischen Prozessen eines Bauteils zusammen [Hou18]. Dieser physikalische Zusammenhang wird im nächsten Abschnitt genauer beschrieben und erläutert. Da die Herstellung der aktiven Schicht die Morphologie bestimmt, werden zuvor einige Herstellungsverfahren beschrieben. Aus ingenieurswissenschaftlicher Sicht ist von Bedeutung, welche Herstellungsverfahren zu einer optimalen Morphologie und damit einer guten Bauteilperformanz führen. Die Wahl der Materialien für die entsprechende Anwendung geht dem voraus und wird an entsprechender Stelle erläutert.

2.2 Ein Modell für organische Mischschichten

2.2.1 Herstellungsverfahren

Herstellungsverfahren für organische Schichten basieren entweder auf einer Verwendung von Lösemitteln oder einer direkten Verdampfung des Materials selbst. Abgesehen von der Verdampfung können alle Verfahren genutzt werden um mindestens zwei Materialien in einer organischen Mischschicht zu kombinieren. Im Rahmen dieser Arbeit werden hauptsächlich Mischschichten aus je einem Donor- und Akzeptormaterial betrachtet. Die Wahl des Verfahrens hängt in diesem Fall stark von der Löslichkeit des Materials in verfügbaren Lösemitteln ab. Im Folgenden werden einige ausgewählte Herstellungsverfahren beschrieben.

Durch **Verdampfungsverfahren** kann grundsätzlich auf die Verwendung von Lösemitteln verzichtet werden. Dadurch werden nicht nur gesundheitliche Risiken durch teilweise sehr toxische Lösemittel vermieden. Es können auch Materialien verdampft werden, die in keinem Lösemittel gelöst werden können. Die Herstellung von Mischschichten, bei denen mindestens zwei Materialien kombiniert werden, ist allerdings komplex. Außerdem wird für dieses Verfahren ein aufwendiges Vakuumsystem benötigt. Aufgrund dessen findet dieses Verfahren selten Anwendungen zur Herstellung organischer Schichten, selbst wenn diese aus nur einem Material bestehen [Luc21].

Die **Rotationsbeschichtung** ist das unter Laborbedingungen am häufigsten verwendete Herstellungsverfahren für organische Mischschichten. Es kann nahezu jede Schichtdicke von 20 nm bis zu mehreren hundert Nanometern damit erreicht werden. Neben der aktiven Schicht können auch diverse andere Schichten des Bauteils mit demselben Verfahren hergestellt werden (z.B. Ladungsextraktionsschichten). Trotz der teilweise sehr unterschiedlichen Bedingungen ist durch die Rotationsbeschichtung eine grundsätzliche Vergleichbarkeit zwischen Bauteilen aus verschiedenen Laboren gegeben. Daher dient die Rotationsbeschichtung weitgehend als Referenz für andere Verfahren [Per21]. Die resultierende Schichtdicke bildet hierbei eine zuverlässige Basis für den Vergleich von Bauteilen. Zur Herstellung großer Module ist dieses Verfahren jedoch nicht die bevorzugte Wahl. Die Kosten-Nutzen-Bilanz beispielsweise durch hohen Materialverlust ist im Vergleich zu alternativen Verfahren nachteilig.

Unter der Kategorie **Druckverfahren** werden mehrere Verfahren zusammengefasst, die je nach Zweck verschiedene Vor- und Nachteile haben. An dieser Stelle seien das Rolle-zu-Rolle- [Søn12], das Doctor-Blade- [Don19] und das Tintenstrahlverfahren (IJP) [Xueed, Str20, Per21] genannt. Für eine detailliertere Auseinandersetzung mit den jeweiligen Verfahren sei auf die angegebene Literatur verwiesen. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, dass sie für industrielle Zwecke entwickelt wurden, um den Schritt vom Labor zur kommerziellen Entwicklung zu vollziehen. Aus physikalischer Sicht geht es hierbei um die Frage, ob eine Änderung des Herstellungsverfahrens unter vor- bzw. semi-industriellen Bedingungen vergleichbare Ergebnisse liefert wie unter Laborbedingungen (s. Abschnitt 5.3.3).

2.2.2 Energie Transfer Prozesse in organischen Mischschichten

Eine Kombination aus halbleitenden Donor- und Akzeptormaterialien ermöglicht einen Energietransfer von Photonen in elektrische Energie. Dies kann durch ein Bauteil mit einer aktiven Schicht aus zwei Materialphasen realisiert werden. Ein entsprechender Mechanismus wurde für konjugierte Polymere in Kombination mit FA-Derivaten bereits vor 30 Jahren gefunden [Sar92]. Abbildung 2.2 a zeigt ein vereinfachtes Energieschema der photoelektrischen Prozesse in einem NFA basierten

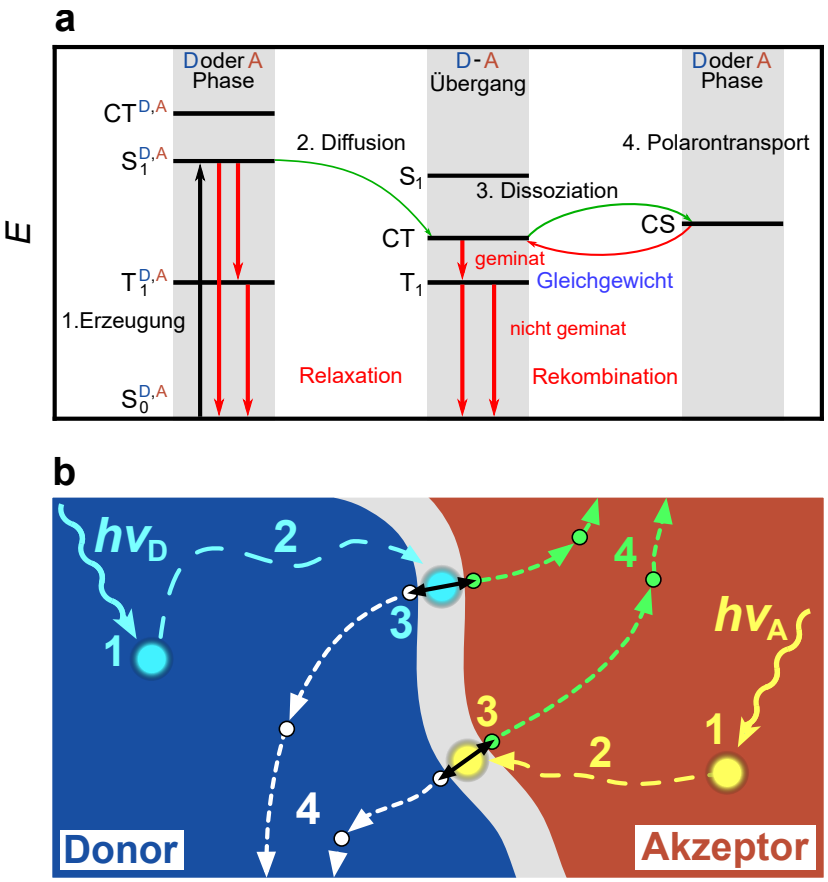


Abb. 2.2: Schema der Energiezustände und photoelektrischen Prozesse in einer Donor-Akzeptor Mischschicht bezüglich des Grundzustands $S_0^{D,A}$ des Donors (D) bzw. Akzeptors (A). a Vereinfachtes Energieschema zum Ablauf der photoelektrischen Prozesse in einer organischen Mischschicht mit photonenabsorbierenden Donor- und Akzeptorphasen. Die jeweiligen Zustände stehen repräsentativ für eine Vielzahl von Zuständen, die durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden können. Der Singulett Zustand $S_1^{D,A}$ wird durch Photonenabsorption im jeweiligen Absorptionsspektrum von Donor (blau) bzw. Akzeptor (rot) angeregt. Der Einfachheit halber wurde auf die Darstellung der unterschiedlichen Anregungsenergien von Donor- und Akzeptormolekül verzichtet und das Schema in Bezug zu dem Grundzustand $S_0^{D,A}$ des jeweiligen Materials gesetzt. Übergänge, die zu dem gewünschten Energietransfer in den CS Zustand führen können, sind durch grüne Pfeile markiert. Entsprechend sind Übergänge mit roten Pfeilen markiert, die zu einem Verlust der Energie führen können. Des Weiteren sind die CT, CS und die jeweiligen Triplett Zustände T_1 angegeben. Die vier beschrifteten photoelektrischen Prozesse entsprechen der Nummerierung in **b** dem Schema eines Donor-Akzeptor Übergangs. Dort wird die räumliche Dynamik der einzelnen Prozesse auf der Nanometerskala in der Donor- (blau) und Akzeptorphase (rot) sowie an der Grenzschicht (grau) illustriert. In einem statischen Zustand des Systems laufen alle Prozesse in einem Gleichgewicht ab. Das plancksche Wirkungsquantum wird durch h und die Frequenz der jeweiligen Photonen mit ν_i bezeichnet. Die Abbildung wurde für diese Arbeit erzeugt, wobei **b** bereits in [Kön20] verwendet wurde, veröffentlicht in The Royal Society of Chemistry (2020).

Materialsystem, dessen räumliche Dynamik in der Nanometerskala in Abbildung 2.2 b illustriert wird. Die Beschreibung dieser Prozesse ist zunächst unabhängig davon, ob die aktive Schicht aus einer separaten Donor- und Akzeptorschicht oder einer BHJ besteht, auf welche im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Die Effizienz dieser Prozesse hängt zwar von den intrinsischen Eigenschaften der verwendeten Materialien ab, doch um ihren Ablauf überhaupt zu ermöglichen, ist ein Überlapp von π-Orbitalen benachbarter Moleküle notwendig. Aus diesem Grund hängt die Effizienz der einzelnen Prozesse insbesondere auch von der gegenseitigen 3D Anordnung der einzelnen Moleküle ab [Han17, Han18, Hou18], welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird. Das System befindet sich in einem stationären Zustand, in dem die photoelektrischen Prozesse ein gegenseitiges Gleichgewicht bilden, obwohl die Darstellung eine Abfolge von aufeinanderfolgenden Schritten suggeriert.

Die **Erzeugung** eines Exzitons geschieht durch Absorption eines Photons entsprechender Wellenlänge durch ein Donor- bzw. Akzeptormolekül. Das theoretische Konzept des Exzitons in Halbleitern wurde erstmals von Frenkel beschrieben [Fre31] und ist auch auf organische Halbleiter anwendbar [Blo07]. Die Bindungsenergien $E_{\mathrm{S}_1^{\mathrm{D,A}}}$ von Exzitonen in anorganischen Materialien liegen aufgrund der hohen Coulomb-Abschirmung im Bereich von einigen meV, so dass diese bereits durch thermische Energie in freie Polaronen dissoziieren [Nic10] und als Wannier-Mott-Exzitonen beschrieben werden [Wan37]. Die Energiedifferenz zwischen dem angeregten $\mathrm{S}_1^{\mathrm{D,A}}$ Zustand und dem energetisch höher liegenden Zustand $\mathrm{CT}^{\mathrm{D,A}}$ ist in einem anorganischen Halbleiter daher vergleichsweise klein (s. Abbildung 2.2 a) und kann mittels thermischer Energie leicht überwunden werden. In organischen Halbleitern können sich jedoch aufgrund einer relativ geringen dielektrischen Konstante sehr stark gebundene Exzitonen mit Bindungsenergien von mehreren hundert meV bilden [Nic10]. Thermische Energie allein ist nicht ausreichend, um die Energiebarriere zum CT Zustand im Halbleitermaterial zu überwinden und die Exzitonen zu dissoziieren. Hierfür ist ein Prozess erforderlich, für den das Exziton für eine gewisse Zeit durch das jeweilige Material diffundieren muss, ohne in den Grundzustand $\mathrm{S}_0^{\mathrm{D,A}}$ zu relaxieren.

Die **Diffusion** eines Exzitons wird durch den bereits genannten Überlapp von π-Orbitalen benachbarter Moleküle ermöglicht. Während der Diffusion kann das Exziton in den Grundzustand $\mathrm{S}_0^{\mathrm{D,A}}$ des jeweiligen Moleküls zerfallen. Das geschieht entweder durch einen direkten Übergang unter Aussendung eines Photons entsprechender Wellenlänge (strahlende Relaxation) [Mor04] oder ohne Aussendung eines Photons (nicht strahlende Relaxation) beispielsweise über einen Triplett Zustand $\mathrm{T}_1^{\mathrm{D,A}}$ [Vel09, Ndj17], der energetisch unter dem Singulett Zustand $\mathrm{S}_1^{\mathrm{D,A}}$ liegt. Die Lebensdauer des Exzitons bestimmt die sogenannte Diffusionslänge des Exzitons. Unter anderem ist dieser limitierende Faktor entscheidend, ob für die aktive Schicht ein Zweischichtsystem oder eine BHJ gewählt werden sollte (s. Abschnitt 2.2.3).

Für die **Dissoziation** eines Exzitons in freie Ladungsträger (Polaronen) [Hee88] ist in den meisten organischen Mischschichten ein Donor-Akzeptor-Übergang nötig. Dieser muss innerhalb der zuvor genannten Diffusionslänge des Exzitons liegen. Bisherige Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Dissoziation von Exzitonen je nach verwendeter Materialkombination sehr verschieden sein kann und weder allgemein noch für die meisten Einzelfälle fundamental verstanden ist. Für FA basierte Systeme wurde sehr früh ein Energie-Offset ΔE_{LUMO} von mindestens 0,3 eV zwischen den LUMO Niveaus der Donor- und Akzeptormoleküle beobachtet [Sch06b, Den09]. Dieser Offset stellt einen intrinsischen Energieverlust dar, der in einer OSC zu einer reduzierten Leerlaufspannung U_{oc} führt. Es wurde versucht, diesen Verlust durch Anpassung der LUMO Niveaus von Donor und Akzeptor auszugleichen [Ser11]. Dies hatte jedoch keinen Erfolg. Daher wurde angenommen, dass diese Energie für eine Dissoziation der Exzitonen notwendig ist [Ohk08] und ist auch als treibende Kraft Δ bekannt. Die Beobachtung eines messbaren intrinsischen Energieverlusts von $\Delta \geq 0{,}3\,\mathrm{meV}$ ist korrekt. Die daraus gezogenen Schlüsse stellen Clarke und Durrant allerdings infrage, da eine Betrachtung der LUMO Niveaus nicht die Existenz eines CT Zustands am Donor-Akzeptor-Übergang miteinbezieht [Cla10]. Die Existenz des CT Zustands ist experimentell bestätigt [Gor06, Van10] und die Energie E_{CT} des CT Zustands wird in direkten Zusammenhang mit dem Energieverlust Δ und der Energie $E_{\mathrm{S_1}}$ des angeregten Singulettzustands $\mathrm{S_1}$ am Donor-Akzeptor-Übergang gesetzt [Vel09, Cla10, Bur15].

$$\Delta = E_{\mathrm{S_1}} - E_{\mathrm{CT}} \tag{2.1}$$

Hierbei ist der Unterschied zwischen dem Zustand $\mathrm{S_1^{D,A}}$ in der Donor- bzw. Akzeptorphase und dem Zustand $\mathrm{S_1}$ am Donor-Akzeptor-Übergang zu beachten (s. Abbildung 2.2). Letzterer bestimmt den Energieverlust Δ in Gleichung 2.1 und berechnet sich aus der Differenz der Elektronenaffinität des Akzeptors und dem Ionisationspotential des Donors. Im Allgemeinen ist die Energie kleiner oder gleich der Energie des $\mathrm{S_1^{D,A}}$ Zustands. Der CT Zustand ist notwendig für die Exzitondissoziation und gleichzeitig ein Zerfallskanal für Exzitonen und freie Polaronen. Da solche Zustände in erster Linie zwischen Donor- und Akzeptormaterialien gebildet werden, ist die molekulare Anordnung der Moleküle für die energetische Ordnung am Donor-Akzeptor-Übergang von entscheidender Bedeutung. Bei einem Vergleich von FA und NFA basierten Mischschichten wird dies im Blick auf das theoretische Modell von [Bur15] am Ende von Kapitel 6 diskutiert.

Der **Transport von Polaronen** in organischen Mischschichten wird mittels einer Stromdichte $\boldsymbol{j}_p$ beschrieben und besteht je nach Vorzeichen p der Ladung aus einer Drift- und Diffusionskomponente.

$$\boldsymbol{j}_p = e\mu_p\rho_p\boldsymbol{E} + eD_p\nabla\rho_p \tag{2.2}$$

Dabei beschreibt e die Elementarladung, μ_p die Mobilität, ρ_p die Ladungsdichte, $\boldsymbol{E}$ das elektrische Feld und D_p die Diffusionskonstante. Das elektrische Feld $\boldsymbol{E}$ setzt sich dabei aus internen und externen Komponenten zusammen. Interne elektrische Felder ergeben sich aus dem gegenseitigen Gleichgewicht der photoelektrischen Prozesse, so dass der Drift von freien Polaronen durch die Entstehung und Dissoziation von Exzitonen beeinflusst wird. Abhängig von der Morphologie der aktiven Schicht, überwiegt im Einzelfall entweder Drift oder Diffusion für den Polarontransport [Nic10]. Auf dem Weg durch die jeweilige Materialphase können die Polaronen wiederum auf einen Donor-Akzeptor-Übergang treffen und dort aufgrund der Coulomb Anziehung mit einem gegenpolig geladenen Polaron einen neuen CT Zustand besetzen (s. Abbildung 2.2 a). Wie zuvor kann dieser entweder in den Zustand getrennter Polaronen (CS)[1] übergehen oder über einen energetisch niedrigeren Triplett Zustand zu einer nicht geminaten Rekombination führen [For05, Vel06, Off06].

2.2.3 Die *Bulk Heterojunction*

Die im vorigen Abschnitt diskutierten grundlegenden Prinzipien des photoelektrischen Energietransfers an einer Grenzfläche sind in einem Zweischichtsystem und einer BHJ identisch. Eine effiziente Exzitondissoziation ist unabhängig davon, ob ein Zweischichtsystem oder eine BHJ vorliegt. Die blauen Rahmen in Abbildung 2.3 markieren jeweils einen Donor-Akzeptor-Übergang in der schematischen Darstellung des Zweischichtsystems bzw. der BHJ, der dem Schema in Abbildung 2.2 b entspricht. Die morphologischen Parameter der gesamten Schicht beeinflussen jedoch maßgeblich die Effizienz der einzelnen Prozesse. Unter dem Begriff Morphologie wird neben der 3D Anordnung von Donor- und Akzeptormolekülen auf der Nanometerskala auch die Materialverteilung in der gesamten Schicht zusammengefasst. Im vorigen Abschnitt wurden die photoelektrischen Prozesse diskutiert, die zunächst auf der Nanometerskala ablaufen. In diesem Abschnitt werden diese Prozesse und die darauf folgenden Dynamiken in einer ganzen Materialschicht in einen Zusammenhang gebracht.

Ein Hauptproblem der meisten organischen Halbleiter für die Performanz eines Bauteils ist eine sehr geringe Exzitondiffusionslänge im Bereich von 10 nm bis 30 nm [Gir10, Fir20]. Damit Exzitonen also in freie Polaronen getrennt werden können,

[1] Abkürzung für die englische Bezeichnung charge separated

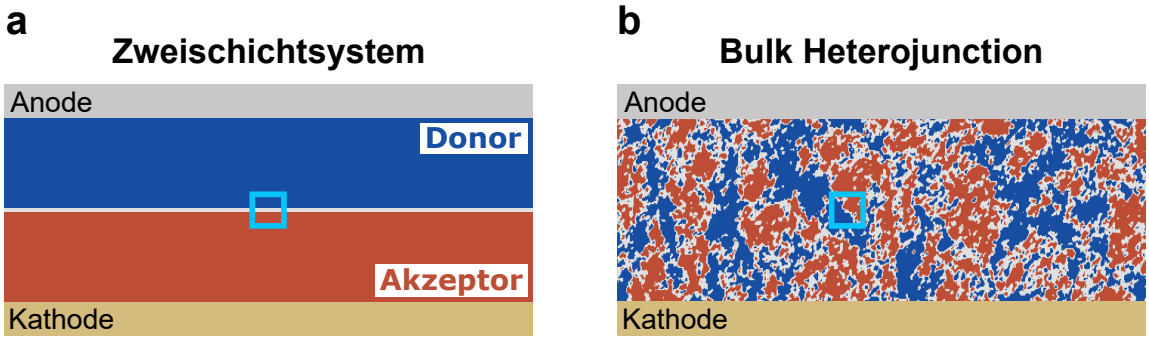


Abb. 2.3: Schematischer Vergleich eines Zweischichtsystems und einer BHJ als Modell für ein elektronisches Bauteil mit aktiver Schicht aus einem Donor-Akzeptor-System. Verglichen wird das Schema eines einfachen Bauteils mit einem **a** Zweischichtsystem und einer **b** BHJ als Modell für die aktive Schicht. Die hellblaue Markierung bezeichnet jeweils einen Bereich des Donor-Akzeptor-Übergangs, welcher in Abbildung 2.2 **b** im Blick auf die photoelektrischen Prozesse auf der Nanometerskala betrachtet wurde.

darf die Entfernung zu einem dafür notwendigen Donor-Akzeptor-Übergang die Exzitondiffusionslänge nicht wesentlich überschreiten. Die Herstellung eines Donor-Akzeptor-Zweischichtsystems mit entsprechender Dicke der beiden Teilschichten ist heutzutage technisch einfach umzusetzen und auch theoretisch modellierbar [Che08]. Die geometrischen Parameter, wie die Dicke der Donor- und Akzeptorschicht, lassen sich gezielt einstellen. Allerdings ist die Photonenabsorption von organischen Schichten mit Dicken zwischen 20 nm und 60 nm sehr gering. Eine Erhöhung der Schichtdicke bewirkt in erster Linie eine Erhöhung des Eigenwiderstands der aktiven Schicht [Nic10]. Für einen sinnvollen Einsatz eines Zweischichtsystems ist also eine möglichst hohe Exziton- und Polarondiffusionslänge nötig. Bauteile auf Basis neuartiger Materialien mit vergleichsweise hoher Exzitondiffusionslänge zeigen heutzutage beim Vergleich von Zweischichtsystem und BHJ eine ähnliche Performanz [Cui18, Sun19b, Don19, Sun19c, Ren20]. In einem Zweischichtsystem dominiert beim Polaronentransport nach Gleichung 2.2 die Diffusionskomponente. In einer BHJ dominiert hingegen die Driftkomponente [Bar03].

Für die Herstellung einer BHJ werden die Materialien in einem Lösemittel gelöst und die Lösung mehrere Stunden bei einer Temperatur zwischen 60 °C und 80 °C gerührt, so dass sich nach der Beschichtung Donor- und Akzeptordomänen in der Größenordnung der Exzitondiffusionslänge bilden. Dadurch wird eine Exzitonrelaxation unabhängig von der Dicke der aktiven Schicht praktisch ausgeschlossen und die interne Quantenausbeute (IQE)[2] k_{IQE} optimiert [Wat05]. Die IQE k_{IQE} gibt an,

[2] Abkürzung für die englische Bezeichnung internal quantum efficiency

wie viele der durch Photonen erzeugten Exzitonen zu freien Polaronen dissoziiert und anschließend an den Elektroden extrahiert werden. Sie ergibt sich aus dem Produkt der Effizienzen von Exzitondiffusion und -dissoziation sowie von Polarontransport und -extraktion und wird maßgeblich von der Morphologie der aktiven Schicht bestimmt. Eine BHJ hat allerdings zwei Nachteile. Wie Abbildung 2.3 b veranschaulicht, kann bei entsprechender Vermischung der Materialien ein Durchfluss von Polaronen zur entsprechenden Elektrode unterbunden werden. Mit zunehmender Schichtdicke wächst auch die Zahl solcher Unterbrechungen und führt zu einer Erhöhung nicht geminater Rekombination. Um dies zu kompensieren, wird durch die in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Nassprozessierungsverfahren versucht ein durchdringendes Netzwerk von Donor- und Akzeptordomänen zu erzielen. Bei FA basierten Systemen konnte durch eine geschickte Anpassung des Donor- und Akzeptorverhältnisses eine feine Verteilung von FA Clustern in der Größenordnung von einigen Nanometern in der Donorpolymerphase erreicht, und die nicht geminate Rekombination reduziert werden [BD20]. Die Erzeugung einer ineinandergreifenden Kammstruktur von Donor- und Akzeptorphasen [Mar07], die denselben Zweck erzielen könnte, ist mit den genannten Nassprozessierungsverfahren nicht umsetzbar. Der zweite Nachteil der BHJ ist, dass den Herstellungsverfahren thermodynamische und kinetische Mechanismen zugrunde liegen, die nur mit sehr komplexen Modellen beschrieben werden können [Roo17]. Aus Experimenten mit hoher Statistik können unter Berücksichtigung bestimmter Herstellungsparameter und der Mischbarkeit der Materialien Phasendigramme eines Materialsystems bestimmt werden. Daraus können anschließend diejenigen Herstellungsbedingungen ermittelt werden, bei denen eine Unterbrechung des Durchflusses unterbunden wird [Ye19]. Auf diese Weise wird versucht, die Entwicklung eines theoretischen Modells zur Bildung der BHJ zu umgehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Materialverteilung und 3D Anordnung der Moleküle in reinen organischen Materialschichten sowie in Mischschichten untersucht. Damit hängen unter anderem morphologische Parameter wie Domänengröße, Kristallinität, die Konfiguration und Ausdehnung des Donor-Akzeptor-Übergangs sowie das potentielle Vorhandensein einer Mischphase am Donor-Akzeptor-Übergang zusammen.

2.3 Eine Schicht - zwei Anwendungen

2.3.1 Physikalisches Modell einer beleuchteten Halbleiterdiode

Zur Quantifizierung der im letzten Abschnitt diskutierten photoelektrischen Prozesse wird eine Bauteilstruktur aus der organischen Elektronik genutzt. Für diese Arbeit wird das physikalische Modell einer Halbleiterdiode verwendet, die mit Licht im op-

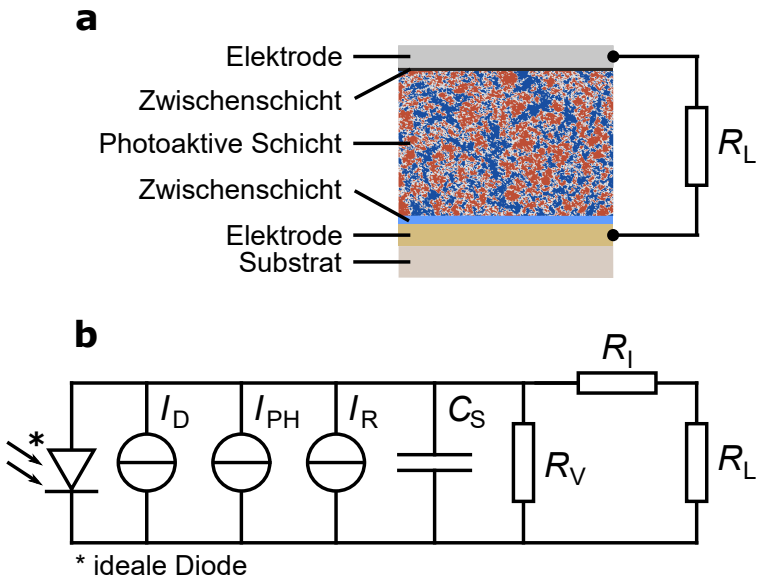


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Bauteilstruktur (normal oder invertiert) einer Halbleiterdiode und deren Ersatzschaubild. a Bauteilstrukturschema einer Halbleiterdiode mit angeschlossenem Lastwiderstand R_L. Angegeben sind die beiden Elektroden, zwei Zwischenschichten zur Polaronextraktion und eine BHJ als photoaktive Schicht sowie das Substrat. Diese Darstellung kann eine normale oder invertierte Bauteilstruktur repräsentieren. **b** Ersatzschaltbild für die in **a** gezeigte Bauteilstruktur. Die Bedeutung der angegebenen Größen wird im Haupttext erläutert.

tischen Wellenlängenbereich (350 nm bis 800 nm) beleuchtet wird. Die schematische Bauteilstruktur ist in Abbildung 2.4 a zu sehen. Das eigentliche Bauteil wird auf ein Substrat aufgebracht und besteht aus zwei Elektroden (Kathode und Anode), einer BHJ als aktive Schicht und zwei Zwischenschichten. Die Zwischenschichten dienen einerseits dazu, die Extraktion positiv bzw. negativ geladener Polaronen aus der aktiven Schicht zu verbessern [Whi06, Fre19] und gleichzeitig die entgegengesetzt geladenen Polaronen zu blockieren [Man11, Mbu13]. Bei FA basierten Systemen können sie die aktive Schicht unter anderem vor thermischer und photonen-induzierter Degradierung schützen, indem sie die Diffusion der FAen einschränken [Lee07, BD18, Cha16]. Hierbei sei angemerkt, dass die Zwischenschichten und die Elektroden die Morphologie der aktiven Schicht ebenfalls beeinflussen können. Beispielsweise können Nanopartikel aus dem Elektrodenmaterial oder den Zwischenschichten während oder nach der Herstellung in die aktive Schicht diffundieren. Ergebnisse dazu sind in der Literatur meist nicht gezeigt, da es sich um fehlerhafte Bauteile handelt. Die Reihenfolge der einzelnen Schichten definiert, ob es sich um eine normale (Kathode oben) oder invertierte (Anode oben) Bauteilstruktur handelt [Jør12].

Als physikalisches Modell des realen Bauteils wird ein Ersatzschaubild verwendet (s. Abbildung 2.4 b), wodurch die wesentlichen physikalischen Größen zur Bestimmung

der Bauteilperformanz eingeführt werden. Die Photostromstärke I_{Ph} ist direkt proportional zu der Anzahl absorbierter Photonen. Je größer das Absorptionsspektrum, desto größer ist entsprechend auch die Photostromstärke I_{Ph} (s. Gleichung 2.5). Die am Bauteil anliegende Spannung U ist dabei nahezu unabhängig von der Beleuchtungsstärke, da die Spannung U durch den Ausgleich interner und externer Felder entsteht. Die Stromstärke I_{sc} beschreibt die Photostromstärke I_{Ph} einer beleuchteten Halbleiterdiode bei Kurzschlussschaltung (sc)[3] also für $R_{\mathrm{L}} = 0$. Dementsprechend beschreibt die Spannung U_{oc} die Spannung einer beleuchteten Halbleiterdiode in Leerlaufschaltung (oc)[4] also $R_{\mathrm{L}} = \infty$. Unter der Stromstärke I_{R} werden alle Rauschströme zusammengefasst, die unterschiedliche Ursachen haben können. An dieser Stelle seien das Schrotrauschen [Dji14], das $1/f$ - Rauschen in Abhängigkeit der Frequenz f [Lin06] und das thermische Rauschen [Wu20] als die drei Hauptursachen elektronischen Rauschens genannt. Der Innenwiderstand R_{I} und der Parallelwiderstand R_{V} beschreiben Verlustmechanismen, die auf Unvollkommenheiten in der Bauteilstruktur zurückzuführen sind. Wie oben erwähnt, kann Elektrodenmaterial in die aktive Schicht diffundieren. Im Extremfall führt dies zu einem Kurzschluss der Elektroden, was im Ersatzschaltbild einer Senkung des Widerstands R_{V} entspräche. Fehler an den Übergängen zwischen aktiver Schicht, den Zwischenschichten und den Elektroden erhöhen hingegen den Innenwiderstand R_{I}. Die Sperrschichtkapazität C_{S} beschreibt die kapazitive Eigenschaft des Bauteils, das mit den Elektroden und dem dazwischen befindlichen Material einem Kondensator mit Dielektrikum entspricht.

2.3.2 Kenngrößen einer beleuchteten Halbleiterdiode

Eine beleuchtete Halbleiterdiode kann unter verschiedenen Modi betrieben werden. Die U-I-Kennlinie einer solchen Diode ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Ohne angelegte äußere Spannung U erzeugt einfallendes Licht aufgrund der im letzten Abschnitt beschriebenen photoelektrischen Prozesse ein internes elektrisches Feld, wodurch die Polaronen in Richtung der jeweiligen Elektrode diffundieren oder driften. Mit zunehmender Ladung der Elektroden entsteht ein externes elektrisches Feld, welches das interne elektrische Feld ausgleicht. Durch Anlegen einer Spannung U in Sperrrichtung kann die Diode als Sensor für Photonen in einem gewünschten Bereich des optischen Lichtspektrums betrieben werden. Ein einfallendes Photon bewirkt eine Veränderung der Photostromstärke I_{Ph}, deren Messung für eine photoelektrische Signalübertragung genutzt werden kann.

[3] Abkürzung für die englische Bezeichnung short circuit
[4] Abkürzung für die englische Bezeichnung open circuit

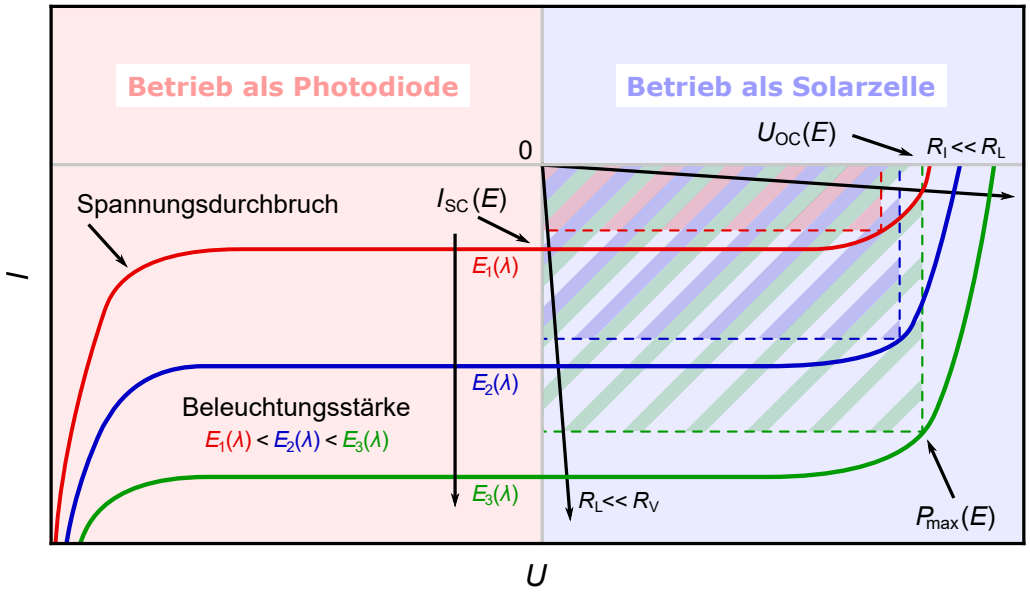


Abb. 2.5: Schematische Kennlinie einer beleuchteten Halbleiterdiode unter verschiedenen Beleuchtungsstärken $E_i(\lambda)$. Die Kennlinie illustriert den Betrieb einer beleuchteten Halbleiterdiode als Photodiode bzw. Solarzelle bei verschiedenen Beleuchtungsstärken $E_i(\lambda)$, die insbesondere die Abhängigkeit der Stromstärke I von der Beleuchtungsstärke $E_i(\lambda)$ bei gegebener Photonenwellenlänge λ veranschaulichen soll. Zusätzlich sind ausgezeichnete Betriebsmodi durch Pfeile und der Spannungsdurchbruch bei entsprechender Sperrspannung hervorgehoben. Bei sehr geringem Lastwiderstand ($R_L << R_V$) ist das Bauteil im Kurzschlussmodus. Entsprechend befindet sich die Solarzelle bei sehr großem Lastwiderstand ($R_I << R_L$) im Leerlaufmodus. Die maximale Leistung P_{max} ist durch ein schraffiertes Rechteck bei der jeweiligen Beleuchtungsstärke $E_i(\lambda)$ dargestellt, was dem realen Betriebsmodus einer Solarzelle entspricht.

Die Dunkelstromstärke I_D einer unbeleuchteten idealen Halbleiterdiode wird nach Schockley beschrieben [Gou51].

$$I_D = I_S(T)\left(\exp\left(\frac{e\,U}{k_B\,T}\right) - 1\right) \tag{2.3}$$

Hierbei beschreibt T die absolute Temperatur, $I_S(T)$ die temperaturabhängige Sättigungssperrstromstärke, U die Anoden-Kathoden-Spannung, k_B die Boltzmannkonstante und e die Elementarladung. Gleichung 2.3 ist im Solarzellenbetrieb ($U > 0$) generell gültig. Im Photodiodenbetrieb ($U < 0$) ist die Gleichung nur bei einer Spannung U oberhalb des Spannungsdurchbruchs gültig. Die Durchbruchserscheinungen können unterschiedliche Ursachen haben. Hier seien beispielsweise der Avalanche- oder auch Lawinendurchbruch [Alb87, Zha19a], der thermische Durchbruch [Zho00] und der Zenereffekt [Kle10] genannt. Für anorganische Halbleiter kann die Sättigungssperrstromstärke $I_S(T)$ modelliert werden [Lét03] und hängt neben der Tem-

peratur T im Wesentlichen vom verwendeten Material ab. Die Dunkelstromstärke I_D ist insbesondere für den Betrieb als Photodiode eine wichtige Kenngröße [Str20].

Wird die Diode nun beleuchtet, ergibt sich die Kurzschlussstromdichte j_sc aus der Photostromdichte j_Ph und der Dunkelstromstärke I_D.

$$j_\mathrm{sc} = j_\mathrm{Ph} - \frac{I_\mathrm{D}}{A} \tag{2.4}$$

Die Photostromdichte j_Ph hängt direkt von der Beleuchtungsstärke pro beleuchteter Fläche A ab und errechnet sich aus der spektralen Energiestromdichte $j_\mathrm{E}(\lambda_\mathrm{Ph})$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ_Ph der Photonen.

$$j_\mathrm{Ph} = \frac{k_\mathrm{EQE}\, e}{h\, c} \int \lambda_\mathrm{Ph}\, j_\mathrm{E}(\lambda_\mathrm{Ph})\, \mathrm{d}\lambda_\mathrm{Ph} \tag{2.5}$$

Das Integral wird über den Wellenlängenbereich ausgeführt, welcher dem Absorptionsbereich des absorbierenden Materials in der aktiven Schicht entspricht. Hierbei beschreibt e die Elementarladung, h das plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und $k_\mathrm{EQE} = \eta_\mathrm{abs} k_\mathrm{IQE}$ die externe Quantenausbeute (EQE), welche sich aus der IQE k_IQE und der Effizienz der Photonenabsorption η_abs ergibt.

Der Wirkungsgrad η einer beleuchteten Solarzelle ergibt sich aus der Leistung P_in des eingestrahlten Lichtspektrums, der Photostromdichte j_Ph, und der Leerlaufspannung U_oc.

$$\eta = \frac{j_\mathrm{sc}\, U_\mathrm{oc}\, FF}{P_\mathrm{in}} \tag{2.6}$$

Der Füllfaktor FF ergibt sich aus dem Verhältnis der maximal übertragenen Leistung P_max und dem Produkt aus Kurzschlussstromdichte j_sc und Leerlaufspannung U_oc.

$$FF = \frac{P_\mathrm{max}}{j_\mathrm{sc}\, U_\mathrm{oc}} \tag{2.7}$$

Die maximal übertragene Leistung P_max ist für eine gegebene beleuchtete Fläche A in Abbildung 2.5 geometrisch durch ein schraffiertes Rechteck dargestellt. Dabei ist auch ersichtlich, dass sie direkt von der Photostromdichte j_Ph und daher der eingestrahlten Leistung P_in abhängt. Der Füllfaktor FF ist hierbei ein Maß für die Qualität der Solarzelle unter realen Betriebsbedingungen.

2.4 Physikalische Grundlagen eines organischen Feldeffekttransistors

Organische Halbleiter eignen sich nicht nur zum Einsatz in Dioden, sondern auch für Transistoren [Glo11]. Ein OFET hängt insofern mit den zuvor erläuterten photoelektrischen Prozessen zusammen, als dass die Exzitonerzeugung und -dissoziation unerwünschte Nebeneffekte sind, welche die Funktion des OFET beeinträchtigen können. Wesentlich ist bei diesem Bauteil vielmehr der Polarontransport im organischen Material zwischen Abflusselektrode (Drain) und Quellelektrode (Source), der mit Hilfe der Torelektrode (Gate) gesteuert wird. Anorganische Feldeffekttransistoren wurden erstmals von Lilienfeld beschrieben [Arn98] und beruhen auf dem Prinzip der Ladungsinversion [Per09]. Das bedeutet, dass in einer p-dotierten Schicht durch die äußere Spannung ein n-Kanal erzeugt wird, also die Ladungsträger invertiert werden. Auf diese Weise kann ein isolierender p-dotierter Halbleiter zwischen zwei n-dotierten Halbleitern durch den Feldeffekt leitend werden. Ein OFET funktioniert hingegen auf dem Prinzip der Ladungsakkumulation [Hor98]. Je nach Vorzeichen der Polaronladung diffundieren die Polaronen in die entsprechende Richtung. Aufgrund der Anforderung an die Stabilität werden für OFETen für gewöhnlich Donormaterialien wie P3HT verwendet [Cle03]. Das Bauteilschema eines OFETs ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Im Gegensatz zu stromgesteuerten Bipolartransistoren, wird ein Feldeffekttransistor über eine Spannung zwischen Gate und Source gesteuert. Im Rahmen dieser Arbeit ist das Gate durch ein isolierendes Dielektrikum von Source und Drain elektrisch getrennt. Als aktive Schicht dient das organische Material P3HT. Das durch die Gatespannung erzeugte elektrische Feld bewirkt eine Anregung der organischen Moleküle, so dass sich negativ geladene Ladungsträger in Richtung Dielektrikum bewegen und eine Ladungsakkumulation erzeugen (Feldeffekt). Auf diese Weise entsteht über positiv geladene Polaronen eine elektrische Verbindung zwischen Source und Drain.

Die charakteristischen Größen eines OFETs können trotz der Unterschiede der physikalischen Grundprozesse ähnlich wie bei anorganischen FETen beschrieben werden [Hor98]. Ist die Drainspannung deutlich kleiner als die Gatespannung ($U_\mathrm{d} << U_\mathrm{g}$), zeigt die U_d-I_d-Kennlinie ein lineares Verhalten.

$$I_\mathrm{d} = \frac{Z}{L}\mu\frac{n}{N}C_\mathrm{di}\left[\left(U_\mathrm{p} - U_\mathrm{g}\right)U_\mathrm{d} - \frac{1}{2}U_\mathrm{d}^2\right] \tag{2.8}$$

Hierbei entspricht I_d der Drainstromstärke, Z der Weite der Drainelektrode, μ der Feldeffektmobilität, C_di der flächen-normierten Kapazität des Dielektrikums, n der Ladungsträgerdichte, N der Dotanden- oder Donordichte und U_p der materialspezifischen Schwellwertspannung der aktiven Schicht. Nähert sich die Drainspannung

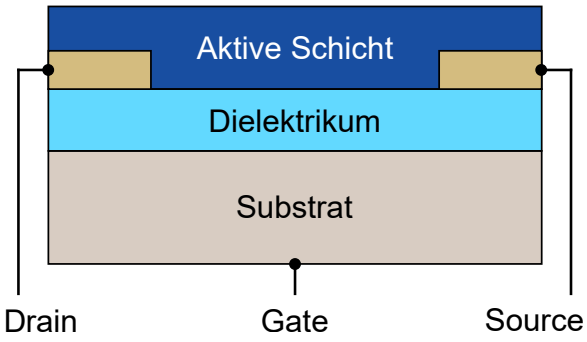


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Bauteilstruktur eines organischen Feldeffekttransistors. Quelle (source) und Abfluss (drain) stellen mit dem Tor (Gate) die drei Elektroden des OFET dar. Auf einem Substrat wird ein von der aktiven Schicht isolierendes Dielektrikum aufgebracht. Für die aktive Schicht wird bei einem OFET ein organischer Halbleiter verwendet.

jedoch der Gatespannung, geht das lineare Verhalten der U_d-I_d-Kennlinie in Sättigung über und ist für $U_\mathrm{d} \geq U_\mathrm{g}$ konstant.

$$I_\mathrm{d,sat} = \frac{Z}{2L}\mu\frac{n}{N}C_\mathrm{di}\,(U_\mathrm{p} - U_\mathrm{g})^2 \tag{2.9}$$

Theoretisch kann ein FET in Abhängigkeit der Gatespannung U_g beliebig hohe Drainstromstärken I_d steuern. Für anorganische FETs sind die Vorzeichen aller Spannungen umgekehrt, was auf das physikalische Prinzip der Ladungsinversion in diesen Bauteilen zurückzuführen ist. In anorganischen Halbleitern gilt außerdem $n = N$, da jeder Dotand genau einen Ladungsträger zur Ladungsdichte n beiträgt. In organischen Halbleitern kann ein Donormolekül jedoch auch mehr als einen Ladungsträger zur Ladungsdichte n beitragen. Darüber hinaus muss die Schwellenspannung U_p für organische Materialien anders beschrieben werden [Hor98].

$$U_\mathrm{p} = \frac{eNd^2}{2\varepsilon_\mathrm{p}}\left(1 + 2\frac{C_\mathrm{p}}{C_\mathrm{di}}\right) + U_\mathrm{di-p} \tag{2.10}$$

Hierbei entspricht e der Elementarladung, d der absoluten Dicke der aktiven Schicht, ε_p der Permittivität der aktiven Schicht, C_p der Kapazität der aktiven Schicht und $U_\mathrm{di-p}$ berücksichtigt den Unterschied der Arbeitsfunktion zwischen Dielektrikum und aktiver Schicht. Somit tragen die dielektrischen Eigenschaften der aktiven Schicht ebenso zum Feldeffekt bei.

3. Theorie der Charakterisierungsmethoden

In Abschnitt 2.2 wurde der Zusammenhang zwischen der Morphologie einer organischen Mischschicht und den darin ablaufenden photoelektrischen Prozessen erläutert. Hierbei können die photoelektrischen Parameter mittels einer Bauteilstruktur bestimmt werden. Zur Untersuchung der morphologischen Parameter werden in diesem Kapitel entsprechend die Charakterisierungsverfahren vorgestellt. Zu Beginn werden die Elektronen-Materie-Wechselwirkungen eingeführt, welche die physikalische Grundlage der elektronenmikroskopischen Charakterisierungsverfahren in der vorliegenden Arbeit bilden. Darauf folgt eine Darstellung der Grundlagen aus der Beugungstheorie. Da diese im Allgemeinen unabhängig vom gebeugten Objekt (Photon oder Elektron) ist, wird neben der Elektronendiffraktometrie (ED) auch die Röntgendiffraktometrie unter weitem streifenden Einfallswinkel (GIWAXD)[1] als weiteres Ensembleverfahren eingeführt. Letztere ist eine Variante der Röntgendiffraktometrie, die speziell zur Untersuchung dünner (organischer) Schichten entwickelt wurde. Anschließend werden die abbildenden Verfahren der Elektronenmikroskopie erläutert, welche im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Dazu zählt die Hellfeld Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)[2] und die Elektronen-spektroskopische Bildgebung (ESI)[3]. EELS und ESI bilden als Methoden der Energie-gefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (EF-TEM)[4] die analytische Transmissionselektronenmikroskopie (aTEM). Für die Elektronentomographie wird das Vorgehen der Tomographie mit TEM kombiniert. Dafür werden die Grundlagen der Tomographie eingeführt. Mit einer kurzen Darstellung der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)[5] und speziellen Varianten der Rasterkraftmikroskopie (AFM)[6] sowie Rasterelektronenmikroskopie (SEM)[7] schließt dieses Kapitel ab.

[1] Abkürzung für die englische Bezeichnung gracing incident wide angle x-ray diffractometry
[2] Abkürzung für die englische Bezeichnung electron energy loss spectroscopy
[3] Abkürzung für die englische Bezeichnung electron spectroscopic imaging
[4] Abkürzung für die englische Bezeichnung energy-filtered transmission electron microscopy
[5] Abkürzung für die englische Bezeichnung scanning transmission electron microscopy
[6] Abkürzung für die englische Bezeichnung atomic force microscopy
[7] Abkürzung für die englische Bezeichnung scanning electron microscopy

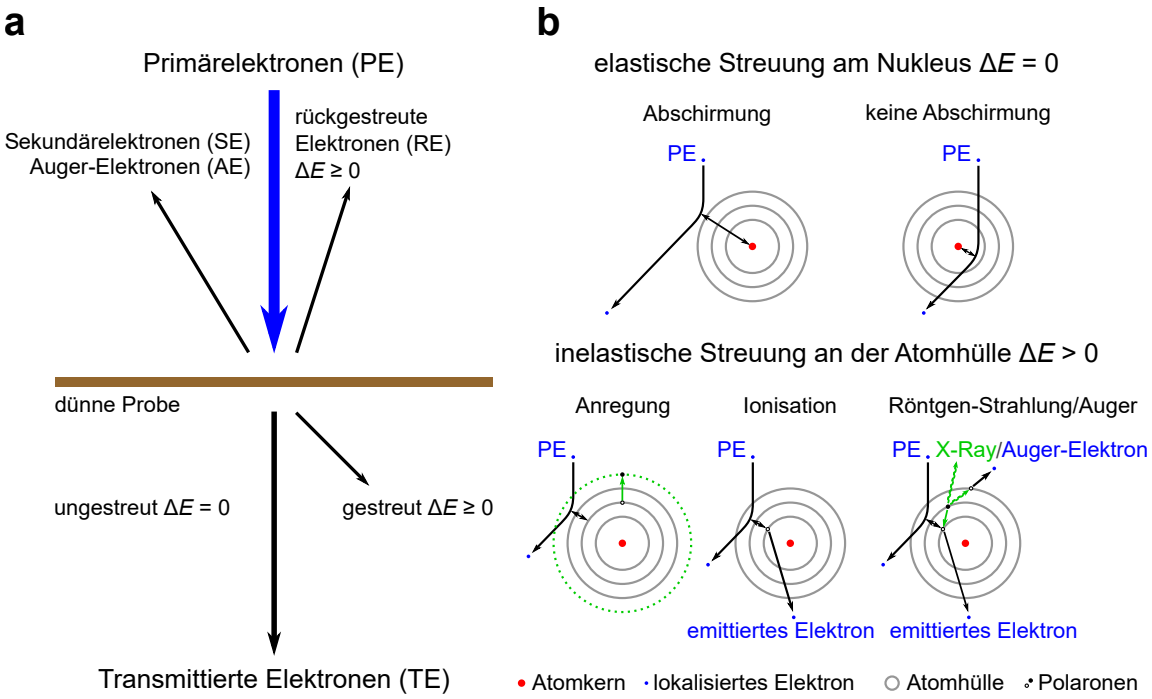


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen eines Strahls hochenergetischer Elektronen mit einer dünnen Probe. a Darstellung der Streurichtung und des Energieverlusts ΔE von Elektronen, welche die Probe transmittieren oder aufgrund der in **b** dargestellten Wechselwirkungen gestreut werden können. Durch Primärelektronen (PEen) erzeugte Sekundärelektronen (SEen) und Auger-Elektronen (AEen) sind ebenfalls angegeben. **b** Semi-klassische Illustration der Interaktion von PEen mit einem Atom. Unterschieden wird zwischen elastischer Streuung ohne Energieverlust ($\Delta E = 0$) und inelastischer Streuung mit Energieverlust ($\Delta E > 0$) der Elektronen. Bei der inelastischen Streuung kann das Atom angeregt oder ionisiert werden. Die Streurichtung hängt direkt von den Wechselwirkungen ab und wird im Haupttext erklärt.

3.1 Physikalische Grundlagen

3.1.1 Elektron-Materie-Wechselwirkungen

Die Charakterisierung der Proben in dieser Arbeit basiert auf der Wechselwirkung hochenergetischer Elektronen (bis zu $E_{\mathrm{e,kin}} = 300\,\mathrm{keV}$) mit der Materie. Die folgenden Ausführungen basieren auf der einschlägigen Literatur von David B. Williams und C. Barry Carter [Wil09] bzw. R. F. Egerton [Ege11] und sollen die für die vorliegende Arbeit wesentlichen theoretischen Aussagen zusammenfassen.

Abbildung 3.1 a zeigt eine schematische Darstellung der möglichen Arten von Elektronenstreuung infolge der Wechselwirkung eines Strahls von PEen mit einer dünnen Probe. Nicht berücksichtigt wurden hier erzeugte Photonen im optischen (Kathodo-

lumineszenz) oder Röntgenwellenlängenbereich, da sie im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Charakterisierung verwendet wurden. R. D. Heidenreich definierte den Wirkungsquerschnitt σ_{atom} eines einzelnen, isolierten Atoms mit effektivem Radius r_{eff} als eine projizierte Kreisfläche [Hei64].

$$\sigma_{\text{atom}} = \pi r_{\text{eff}}^2 \tag{3.1}$$

Der effektive Radius r_{eff} ist dabei abhängig vom Streuprozess, so dass der Wirkungsquerschnitt σ_{atom} für den jeweiligen Prozess unterschiedlich sein kann. Der Wirkungsquerschnitt σ_{atom} beschreibt in Abhängigkeit des effektiven Radius r_{eff} die Wahrscheinlichkeit für den jeweiligen Streuprozess und wird in der Praxis aus dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$ zu einem gegebenen Raumwinkelelement $\mathrm{d}\Omega$ bestimmt. Dabei besteht durch Anwendung von Kugelkoordinaten (normierter Kugelradius) ein geometrischer Zusammenhang zwischen dem Raumwinkelelement $\mathrm{d}\Omega$ und dem Streuwinkelelement $\mathrm{d}\theta$.

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{2\pi \sin\theta} \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\theta} \tag{3.2}$$

Ist der differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$ bekannt, kann durch Integration über den Streuwinkel θ von 0 bis π der Wirkungsquerschnitt σ_{atom} für den jeweiligen Streuprozess berechnet werden.

$$\sigma_{\text{atom}} = \int_0^{\pi} \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} \sin\theta \mathrm{d}\theta \tag{3.3}$$

Für ein isoliertes, einzelnes Atom kann nun mit Gleichung 3.3 der totale Wirkungsquerschnitt σ_{total} für die beleuchtete Probe mit $N = \frac{N_{\text{A}}\rho}{A}$ Atomen definiert werden.

$$\sigma_{\text{total}} = N\sigma_{\text{atom}}t = \frac{N_{\text{A}}\sigma_{\text{atom}}\rho}{A} \tag{3.4}$$

Hierbei beschreibt N_{A} die Avogadro-Konstante, A die molare Masse der streuenden Atome und ρ die Dichte der Probe. Über den Kehrwert von Gleichung 3.4 ist die Größe λ_{mean} definiert, welche die mittlere freie Weglänge von Elektronen in der Probe beschreibt. Mit der Dicke t der Probe wird weiterhin die Wahrscheinlichkeit p_{scatter} definiert, mit der ein Elektron in der Probe gestreut wird.

$$p = \frac{t}{\lambda_{\text{mean}}} = \frac{N_{\text{A}}\sigma_{\text{atom}}\rho t}{A} \tag{3.5}$$

Ist die mittlere freie Weglänge λ_{mean} bekannt, lässt sich aus dieser Beziehung die Probendicke t experimentell abschätzen [Mal88]. Wie zu Beginn von Abschnitt 3.2.1 betont wird, ist die Dicke t der Probe ein wichtiger und limitierender Faktor für die

Bildgebung in der TEM. Eine zuverlässige Interpretation des Kontrasts in Bildern ist nur dann gewährleistet, wenn die Dicke t der Probe die mittlere freie Weglänge λ_{mean} unterschreitet. Damit rechtfertigt man die Näherung, dass Elektronen höchstens einmal mit der Probe wechselwirken und damit als schwaches Phasen- und Amplitudenobjekt betrachtet werden können.

Eine analytische Berechnung der mittleren freien Weglänge λ_{mean} ist allerdings nicht möglich, da der differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$ selbst für vergleichsweise einfache Streuprozesse nicht exakt zu bestimmen ist. Je nach Situation liefern jedoch passende Näherungen des differentiellen Wirkungsquerschnitts $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$ eine sehr gute Beschreibung. Dazu ist notwendig, zunächst zwischen elastischer und inelastischer Streuung zu unterscheiden. In Abbildung 3.1 b sind verschiedene Prozesse der elastischen und inelastischen Streuung schematisch dargestellt. Hierbei wurde der Anschaulichkeit wegen eine semi-klassische Darstellung gewählt, obwohl eine korrekte Beschreibung einzelner Elektronen durch ein Wellenobjekt mit Amplitude und Phase gegeben ist (s. Gleichung 3.21). Die erste Näherung besteht darin, dass Primärelektronen (PEen) bei den hier betrachteten Primärenergien (bis 300 keV) an den Nuklei der Atome elastisch und inelastisch und an den Atomhüllen nur inelastisch gestreut werden. Diese Näherung ist valide in Anbetracht der jeweiligen Massenverhältnisse zwischen gestreuten und streuenden Objekten.

Oberhalb einer Primärenergie von 2,5 keV sind relativistische Korrekturen der Elektronenwellenlänge nicht mehr zu vernachlässigen, da die Geschwindigkeit der Elektronen mehr als 10 % der Lichtgeschwindigkeit beträgt. Aus der kinetischen Energie eU_{acc} eines Elektrons mit Masse m_{e}, Impuls p und der de-Broglie Beziehung $p = \frac{h}{\lambda_{\mathrm{e}}}$ kann die Elektronenwellenlänge λ_{e} unter Einbeziehung der speziellen Relativitätstheorie korrigiert werden.

$$\lambda_{\mathrm{e}} = \frac{h}{\left[2m_{\mathrm{e}}eU_{\mathrm{acc}}\left(1 + \frac{eU_{\mathrm{acc}}}{2m_{\mathrm{e}}c^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \tag{3.6}$$

Hierbei beschreibt e die Elementarladung, h das Plancksche Wirkungsquantum und U_{acc} die Beschleunigungsspannung der Elektronen. Wenn die kinetische Energie eU_{acc} klein genug ist, so dass $\frac{eU_{\mathrm{acc}}}{2m_{\mathrm{e}}c^2} \approx 0$ ergibt, dann erhält man die Elektronenwellenlänge λ_{e} für den nicht relativistischen Grenzfall.

Cecil Edwin Hall beschrieb die elastische Streuung von beschleunigten Elektronen an isolierten Atomen durch hyperbolische Trajektorien, welche im Wesentlichen von der Elementarladung e, der Beschleunigungsspannung U_{acc} bzw. der kinetischen Primärenergien $E_{\mathrm{e,kin}}$ des Elektrons, der Kernladungszahl Z des Atoms und dem Streuwinkel

θ abhängen [Hal66]. Für große Streuwinkel ($\theta > 3\,°$) und Primärenergie bis 300 keV kann der elastische Wirkungsquerschnitt von Elektronen an einem Nukleus mit Kernladungszahl Z durch den abgeschirmten, relativistischen Rutherford-Wirkungsquerschnitt $\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_\mathrm{R}$ beschrieben werden.

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_\mathrm{R} = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 E_\mathrm{e,kin}}\right)^2 \frac{1}{\left[\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\theta_0^2}{4}\right]^2} \tag{3.7}$$

Hierbei beschreibt ε_0 die elektrische Permittivität. Die relativistische Korrektur geht in die kinetische Energie $E_\mathrm{e,kin}$ des Elektrons ein. Ist das Elektron bei der elastischen Wechselwirkung weit vom Nukleus entfernt, so wird dies durch den Abschirmungsparameter θ_0 berücksichtigt.

$$\theta_0 = \frac{0.117\, Z^{\frac{1}{3}}}{E_\mathrm{e,kin}^{\frac{1}{2}}} \tag{3.8}$$

Ohne den Abschirmungsparameter ($\theta_0 = 0$) und für entsprechend geringe Geschwindigkeiten des Elektrons, erhält man den von Ernest Rutherford erstmals formulierten Wirkungsquerschnitt [Rut11]. Für die Beschreibung der in dieser Arbeit betrachteten elastischen Elektronenstreuung ist der abgeschirmte, relativistische Rutherford-Wirkungsquerschnitt $\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_\mathrm{R}$ eine gute Näherung, wobei er für kleine Streuwinkel ($\theta < 3\,°$) nicht optimal ist. Bei Beschleunigungsspannungen U_acc oberhalb von 300 kV und Elementen mit einer Kernladungszahl $Z > 30$ liefert der Mott-Wirkungsquerschnitt eine bessere Beschreibung, da er den Spin des Elektrons miteinbezieht [Mot65]. Dieses Regime wird bei den hier verwendeten Elektronenmikroskopen und den betrachteten Kohlenstoffmaterialien allerdings nicht erreicht. Eine quantenmechanische Beschreibung der elastischen Streuung ist durch die Definition des atomaren Streufaktors $f(\theta)$ gegeben, welcher ein Maß für die Amplitude der Elektronenwelle darstellt [Rei97].

$$f(\theta) = \frac{\left(1 + \frac{E_\mathrm{e,kin}}{m_\mathrm{e}c^2}\right)}{8\pi^2 a_0} \frac{\lambda_\mathrm{e}^2}{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \left(Z - f_\mathrm{X}(\theta)\right) \tag{3.9}$$

Dabei beschreibt $a_0 = \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi m_\mathrm{e} e^2}$ den Bohrradius und f_X den atomaren Streufaktor für Röntgenstrahlen.

$$f_\mathrm{X}\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = 2\sum_{i=1}^{4}\left[a_i \exp\left(\frac{b_i \sin^2\theta}{\lambda^2}\right)\right] + c \tag{3.10}$$

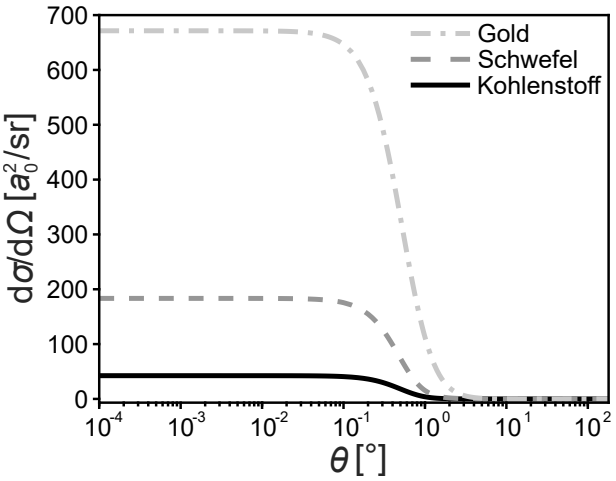


Abb. 3.2: Elastischer Elektronen Wirkungsquerschnitt verschiedener Elemente. Die elastischen Wirkungsquerschnitte wurden von [Pow96] nach Gleichung 3.9 und 3.11 für verschiedene Elemente berechnet. Die Beschleunigungsspannung wurde auf $U_{\mathrm{acc}} = 200\,\mathrm{kV}$ gesetzt.

Die Parameter a_i, b_i und c wurden für diverse neutrale Elemente berechnet und tabelliert [Cro68]. Aus dem Betragsquadrat von Gleichung 3.9 bzw. 3.10 ergibt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung, der insbesondere für die Hellfeld TEM und die ED von Bedeutung ist.

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(\theta)}{\mathrm{d}\Omega} = |f(\theta)|^2 \tag{3.11}$$

Dieser Wirkungsquerschnitt ist komplementär zum Rutherford-Wirkungsquerschnitt $\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{R}}$, berücksichtigt jedoch die Wellennatur der beschleunigten Elektronen, welche über eine entsprechende Wellenfunktion $\psi_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r}) = \psi_0 \exp(2\pi i \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})$ mit Amplitude ψ_0, Wellenvektor $\boldsymbol{k}$ und in Abhängigkeit des Ortsvektors $\boldsymbol{r}$ beschrieben wird. Die elastische Streuung an einem Nucleus (Punktladung) geht mit einer Phasenänderung einher und ergibt eine sphärisch symmetrische Welle.

$$\psi_{\mathrm{sc}}(\boldsymbol{r}) = \psi_0 f(\theta) \frac{\exp(2\pi i \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})}{r} \tag{3.12}$$

Abbildung 3.2 zeigt den elastischen Wirkungsquerschnitt $\frac{\mathrm{d}\sigma(\theta)}{\mathrm{d}\Omega}$ für Kohlenstoff ($Z = 6$), Schwefel ($Z = 16$) und Gold ($Z = 79$). Er erhöht sich mit zunehmender Kernladungszahl Z und fällt bereits bei einem Streuwinkel θ von $< 1\,^\circ$ rapide ab. Ein Großteil der Elektronen wird demnach bei elastischer Streuung in einem kleinen Streuwinkel nach vorne gestreut. Eine Streuung um $180\,^\circ$ ist dennoch möglich. In einem SEM können solche rückgestreuten Elektronen für die Bildgebung genutzt werden.

Eine der wichtigsten Informationsquellen bei der Charakterisierung von Materialien bilden spektrale Signale in Folge von inelastischen Elektronen-Materie-Wechselwirkungen. Die inelastischen Wechselwirkungen sind sehr vielfältig und können in drei

wesentliche Kategorien von Prozessen eingeteilt werden, bei denen (i) Röntgenstrahlen entstehen, (ii) Sekundärelektronen erzeugt oder (iii) Elektronenverteilungen kollektiv angeregt werden. In allen Fällen verliert ein PE einen Teil seiner Energie. Durch ein energiedispersives Element im Strahlengang kann allerdings der Energieverlust ΔE der PEen gemessen werden. Alle genannten Prozesse und damit verbundenen Wirkungsquerschnitte sind für den Energieverlust ΔE der PEen von Bedeutung. Auf eine genaue Betrachtung der resultierenden Sekundärstrahlung soll jedoch verzichtet werden, da sie im verwendeten TEM der vorliegenden Arbeit nicht detektiert werden.

Elektronen können unter Aussendung von Röntgenstrahlung inelastisch an einem Nukleus gestreut werden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess mit nachfolgender Bremsstrahlung ist durch den Kramer-Wirkungsquerschnitt bzw. die Zahl $N(E)$ der Photonen gegeben, welche bei der Energie $E < E_{\mathrm{e,kin}}$ erzeugt werden [Kra23, Lif75, Egg18].

$$N(E) = \frac{KZ(E_{\mathrm{e,kin}} - E)}{E} \tag{3.13}$$

Hierbei entspricht K der Kramer Konstante und Z der Kernladungszahl des Atoms. Nach Kramer ist es nicht möglich, dass ein Elektron seine komplette Energie durch Bremsstrahlung verliert.

In einem TEM werden typischerweise Primärenergien deutlich oberhalb der kritischen Ionisationsenergie $E_{\mathrm{c}} < 20\,\mathrm{keV}$ der Elemente in einer untersuchten Probe verwendet. Das ist eine notwendige Bedingung für die Ionisation von Atomen. Der Energieverlust ΔE der PEen entspricht in diesem Fall der abgegebenen Ionisationsenergie. Der totale Wirkungsquerschnitt σ_{B} dieser Wechselwirkung kann mit Hilfe der Überlegungen von Hans Bethe und entsprechender relativistischer Korrekturen beschrieben werden [Bet30, Wil32]. In einem TEM ist der totale Wirkungsquerschnitt σ_{B} nach Bethe für gewöhnlich unabhängig von der Primärenergie $E_{\mathrm{e,kin}}$ der PEen.

$$\sigma_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\pi e^4 b_{\mathrm{s}} n_{\mathrm{s}}}{E_{\mathrm{e,kin}} E_{\mathrm{c}}}\right)\left(\log\left(\frac{c_{\mathrm{s}} E_{\mathrm{e,kin}}}{E_{\mathrm{c}}(1-\beta^2)}\right) - \beta^2\right) \tag{3.14}$$

Hierbei beschreiben die Parameter n_{s} die Zahl der Elektronen in der ionisierten Schale, b_{s} sowie c_{s} Konstanten der entsprechenden Schale und $\beta = \frac{v}{c}$ ist der relativistische Faktor aus Lichtgeschwindigkeit c und Geschwindigkeit v der Elektronen. Die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen kann hierbei vernachlässigt werden, da die PE im Wesentlichen vorwärts gestreut werden ($<\approx 10\,\mathrm{mrad}$). Statt eines Röntgenphotons kann auch ein Auger-Elektron ausgesendet werden. Am Energieverlust ΔE des PE lässt sich dies allerdings nicht feststellen. Auf ähnliche

Weise kann ein Atom auch ionisiert werden, indem Elektronen aus dem Valenz- bzw. Leitungsband angeregt werden. In einem TEM ist dieser Prozess im Vergleich zu den anderen Prozessen jedoch sehr unwahrscheinlich.

Schließlich können PEen kollektive Elektronenoszillationen (Plasmonen) oder akustische Oszillationen (Phononen) anregen. Letztere sind für die Arbeit aufgrund ihrer geringen Anregungsenergie ($E_{\mathrm{Ph}} < 0{,}1\,\mathrm{eV}$) und der vorhandenen Energieauflösung nicht durch EELS nachzuweisen. Die darin enthaltenen Informationen über die Probe können daher nicht genutzt werden. Die Anregung von Phononen geht allerdings infolge der erhöhten Temperatur mit einer Schädigung der Probe einher. Gleichzeitig werden Elektronen, die mit Phononen wechselwirken zu vergleichsweise hohen Winkeln gestreut (5 mrad bis 15 mrad) und tragen zur Hintergrundintensität von Elektronendiffraktogrammen der ED bei. Die Anregung von Plasmonen hingegen ist zur Visualisierung der Materialverteilung in organischen Mischschichten von wesentlicher Bedeutung, da sie chemisch-optische Informationen über die lokalisierten Elektronensysteme organischer Materialien enthält. Unter einem Plasmon versteht man die Anregung von Valenzelektronen eines Festkörpers. Bei genauer Betrachtung trifft diese Definition auf organische Materialien nicht zu. Da aber die Elektronenverteilungen kovalenter σ- und π-Bindungen organischer Verbindungen im TEM in ähnlicher Weise wie Plasmonen angeregt werden, wird diese Anregung der Einfachheit ebenfalls als Plasmon bezeichnet [Ege09]. Eine genaue Spezifikation der plasmonischen Anregung erfolgt an entsprechender Stelle. Da sich organische Materialien hauptsächlich in ihrer chemischen Struktur unterscheiden, bewirken Signalunterschiede aus diesen Elektronenenergieverlust (EEL) Materialkontrast in ESI Bildern (s. Abschnitt 5.2.3). Der differentielle Wirkungsquerschnitt plasmonischer Anregungen lässt sich über eine Lorentz-Verteilung beschreiben.

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{P}} = \frac{1}{2\pi a_0}\left(\frac{\theta_{\mathrm{P}}}{\theta^2+\theta_{\mathrm{P}}^2}\right) \tag{3.15}$$

Wobei a_0 den Bohrschen Radius und $\theta_{\mathrm{P}} = \frac{E_{\mathrm{P}}}{2E_{\mathrm{e,kin}}}$ den charakteristischen Streuwinkel für die Plasmonstreuung beschreiben. Die Anregungsenergie E_{P} für Plasmonen liegt in einem Bereich zwischen 10 eV und 40 eV, was im Vergleich zur Primärenergie von mindestens 60 keV klein ist. Ähnlich wie bei der Ionisation von Atomen werden Primärelektronen nach einer Plasmonenanregung nach vorne gestreut ($\theta_{\mathrm{P}} \ll 1\,\mathrm{mrad}$). Für die ESI ist dies ein wichtiges Kriterium, wie in Abschnitt 3.3.2 noch genauer erläutert wird.

3.1.2 Beugungstheorie

In Diffraktionsexperimenten wird die Wellennatur kohärenter Photonen bzw. Elektronen genutzt, um Kristallstrukturen im Probenmaterial aufzulösen. Hierbei ist es entscheidend, dass sich die Wellenlänge der gestreuten Objekte bei der Wechselwirkung mit der Probe nicht verändert. Daher können für diese Verfahren lediglich elastisch gestreute Objekte genutzt werden. Für Spektroskopieverfahren sind im Wesentlichen inelastisch gestreute Objekte von Bedeutung wie beispielsweise bei der EELS, die in Abschnitt 3.3 genauer erörtert wird. Abgesehen von speziell gezüchteten organischen Einkristallen [Han17, Ald19] ist aufgrund der verwendeten Herstellungsverfahren organischer Mischschichten (s. Abschnitt 2.2.1) im besten Fall mit einer semikristallinen Ordnung der Moleküle zu rechnen. Eine Lokalisierung der einzelnen unterschiedlich orientierten Kristalle in der Probe ist ohne Hinzunahme abbildender Verfahren nicht möglich.

Die allgemeinen geometrischen Grundlagen der Diffraktometrie sind unabhängig davon, ob elastisch gestreute Elektronen oder Photonen betrachtet werden. Die physikalischen Unterschiede der jeweiligen Wechselwirkungen werden in den entsprechenden elastischen Wirkungsquerschnitten in Gleichung 3.9 für Elektronen und in Gleichung 3.10 für Röntgenphotonen berücksichtigt und haben Auswirkungen auf die Dimensionierung des Messaufbaus. Nach der elastischen Streuung wird in beiden Fällen von sphärisch symmetrischen und planen Kugelwellen ausgegangen, die daraufhin destruktiv bzw. konstruktiv interferieren. Voraussetzung dafür ist, dass die eingehende Welle eine ebene, kohärente Welle ist, die Wellenlänge zur Größenordnung der aufzulösenden Struktur passt und während der Wechselwirkung keine Energie auf die Probe übertragen wird. Der Messaufbau ist jeweils so dimensioniert, dass die Bedingungen für die Fraunhofer-Näherung erfüllt sind ($\theta \approx \alpha_\mathrm{f}$).

Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Darstellung des Messaufbaus in der GIWAXD. Dabei wird die Probe im streifenden Röntgenstrahl ($\alpha < 3\,^\circ$) rotiert, was einer Art kontinuierlichen Euler-Drehung entspricht [Eul76]. Je nach Kristallorientierung sind entsprechende Intensitätsmaxima bei konstruktiver Interferenz auf dem Detektor in z-Richtung aus der Ebene (OP) oder in xy-Richtung in der Ebene (IP) zu messen. Auf diese Weise kann die Kristallinität einer dünnen organischen Schicht ähnlich dem Debye-Scherrer-Verfahren charakterisiert werden [Deb16]. In einem TEM wird die Probe mit dem Elektronenstrahl in z-Richtung durchstrahlt. Beim Vergleich der Ergebnisse muss also die jeweilige Geometrie des Messaufbaus berücksichtigt werden. Zur Beschreibung von Interferenz wird das Konzept des reziproken Gitters mit Basisvektoren $\boldsymbol{a}_i^*$ (i = 1,2,3) genutzt, welches die Fouriertransformierte eines geometrischen Bravais-Gitters [Bra50] im realen Raum mit Basisvektoren $\boldsymbol{a}_i$ beschreibt.

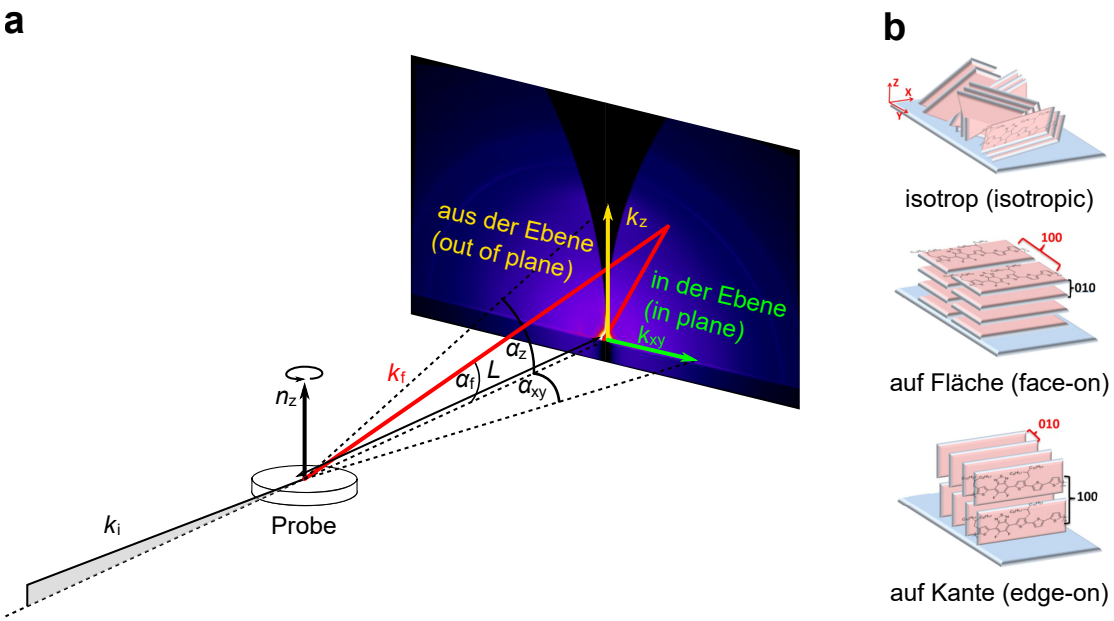


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Messaufbaus der GIWAXD und von möglichen Kristallorientierungen in einer organischen Dünnschicht. a Dargestellt sind die geometrischen Größen vom Messaufbau der GIWAXD zwischen rotierender Probe und Detektor. Die Linien zur Auswahl von IP (grün) und OP (gelb) Beugungsprofilen deuten an, welche Reflexionen zur Detektion der entsprechend in **b** gezeigten Kristallorientierung genutzt werden. Der schwarze Streifen in der Mitte des Detektors resultiert aus der Abschattung des total reflektierten Zentralstrahls. **b** Mögliche Kristallorientierungen, die aufgrund konstruktiver Interferenz in der entsprechenden Richtung als Intensitätsmaximum für einen gitterspezifischen Abstand vermessen werden können. Aufgrund der Rotation der Probe handelt es sich bei den Intensitätsmaxima um ein gemitteltes Signal des Probenvolumens (ähnlich dem Debye-Scherrer-Verfahren [Deb16]). Der Einfallswinkel wird für $\alpha < 3\,^\circ$ als streifend bezeichnet. Teilabbildung **b** mit Genehmigung von [Ali20], veröffentlicht im Journal of Applied Physics, AIP Publishing, 2020.

Richtung und Betrag der reziproken Gittervektoren können über das Kronecker-Delta definiert werden.

$$\boldsymbol{a}_i \boldsymbol{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij} \tag{3.16}$$

Im weiteren Verlauf werden die reziproken Gittervektoren zur besseren Orientierung mit $\boldsymbol{a}^*$, $\boldsymbol{b}^*$ und $\boldsymbol{c}^*$ bezeichnet und entsprechend die realen Gittervektoren mit $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ und $\boldsymbol{c}$. Die Definition der Winkel α, β und γ im realen Raum und α^*, β^* und γ^* im reziproken Raum folgt den üblichen Konventionen der Beschreibung für die Einheitszelle eines Bravais-Gitters und werden von den entsprechenden Gittervektoren aufgespannt [Boh79]. Der Winkel α ist beispielsweise durch die Gittervektoren $\boldsymbol{b}$ und $\boldsymbol{c}$ festgelegt und kann aus deren Skalarprodukt berechnet werden. Entsprechendes gilt

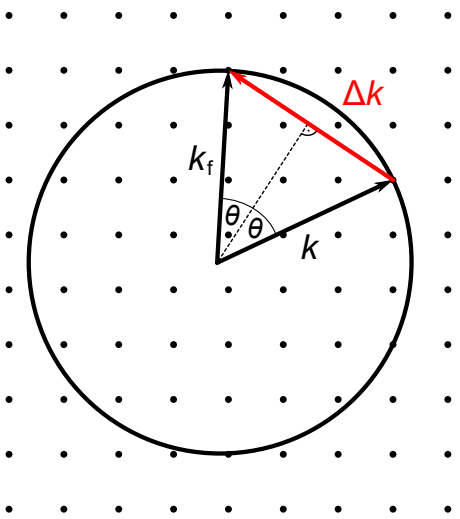


Abb. 3.4: Ewaldkonstruktion der elastischen Streuung von Röntgenphotonen bzw. Elektronen an einem 2D Punktgitter. Angegeben sind jeweils die Wellenvektoren $\boldsymbol{k}$ und $\boldsymbol{k}_\mathrm{f}$ (schwarze Pfeile) der aus- und eingehenden Wellen und deren Differenz $\Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_\mathrm{f} - \boldsymbol{k}$ (roter Pfeil), die hier einem reziproken Gittervektor im dargestellten 2D Bravais-Punktgitter entspricht. Des Weiteren ist der Streuwinkel θ angegeben.

für die anderen Winkel im realen und reziproken Raum. Unter der Annahme, dass ein Kristallgitter unendlich ausgedehnt ist, kommt es nur zur konstruktiven Interferenz, wenn die Differenz $\Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_\mathrm{f} - \boldsymbol{k}$ von aus- und eingehender Welle mit Wellenvektoren $\boldsymbol{k}_f$ und $\boldsymbol{k}$ einem reziproken Gittervektor $\boldsymbol{g}^*$ entspricht (Laue-Bedingung) [Fri13].

$$\boldsymbol{g}^* = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^* = \Delta\boldsymbol{k} \tag{3.17}$$

Hierbei entsprechen h, k und l ganzen Zahlen, die als sogenannte Miller-Indizes eine eindeutige Ebenenschar $\{hkl\}$ des Kristallgitters repräsentieren können [Mil39]. Die Ewald-Konstruktion ist die geometrische Entsprechung der Laue-Bedingung im reziproken Raum [Ewa13], welche für den 2D Fall exemplarisch in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Aus den geometrischen Zusammenhängen in Abbildung 3.4 ergibt sich mit der Definition des Wellenvektors $|\boldsymbol{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ bei gegebener Wellenlänge λ der gestreuten Objekte die Bragg-Bedingung [Bra13].

$$\mathrm{n}\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta_\mathrm{B}) \tag{3.18}$$

Hierbei beschreibt n eine natürliche Zahl, welche die Beugungsordnung angibt, λ die Wellenlänge der Photonen bzw. Elektronen, d die Gitterebenenabstände der Ebenenschar $\{hkl\}$ und θ_B den Braggwinkel, welcher sich durch die Erfüllung der Laue-Bedingung ergibt.

Aus dem Abstand L der Probe zu dem Detektor und dem Abstand R der Intensitätsmaxima vom Zentralmaximum kann aufgrund der Fraunhofer-Näherung ($\theta \approx \alpha_\mathrm{f}$) auf den Gitterabstand eines Kristalls geschlossen werden.

$$d_{hkl} = \frac{\mathrm{n}\lambda}{2\sin(\theta_\mathrm{B})} \approx \frac{\mathrm{n}\lambda L}{2R} \tag{3.19}$$

In einem TEM wird die Größe L auch Kameralänge genannt. Bei sehr kleinen Kristallen ($\ll 100\,\mathrm{nm}$), wie sie im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, kann nicht mehr von einem unendlich ausgedehnten Kristallgitter ausgegangen werden. Dies hat zur Folge, dass sich die Intensitätsmaxima in der hinteren Brennebene aufweiten, was in diesem Größenbereich direkt mit der Kristallgröße korreliert. Die Scherrer-Gleichung beschreibt, wie die mittlere Größe der Kristalle aus der mittleren Breite Δ_{FHWH} des Intensitätsmaximums bestimmt werden kann [Sch12]. Es wird dabei vereinfacht angenommen, dass die Kristalle Würfeln mit der Kantenlänge L_{Scherrer} entsprechen.

$$L_{\mathrm{Scherrer}} = K \frac{\lambda}{\Delta_{\mathrm{FHWH}} \cos(\theta_{\mathrm{B}})} \tag{3.20}$$

Hierbei bezeichnet $K = 2\sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}}$ den Scherrer-Formfaktor, Δ_{FHWH} die volle Halbwertsbreite des Beugungsmaximums und θ_{B} den Braggwinkel. Die Kantenlänge L_{Scherrer} muss dabei in der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge λ der gebeugten Objekte sein.

Obwohl GIWAXD und ED analog beschrieben werden können, sind wichtige Unterschiede in der Praxis zu beachten. Der Hauptunterschied ergibt sich aus der Größe des Beleuchtungsfeldes. In der ED kann das Beleuchtungsfeld durch entsprechende Blenden vor der Probe nahezu beliebig verkleinert werden. Bei der GIWAXD ist das grundsätzlich auch möglich, allerdings ist das nur sinnvoll, wenn der beleuchtete Bereich zur Orientierung mit hinreichend guter Auflösung abgebildet werden kann. Da die ED in einem Mikroskop für gewöhnlich mit abbildender Hellfeld TEM kombiniert wird (s. nächsten Abschnitt 3.2), können Nanokristalle mit Kantenlängen deutlich unterhalb von 100 nm abgebildet werden. Selbst wenn das Auflösungsvermögen zur Abbildung der Kristallstruktur nicht ausreichend ist, kann durch eine entsprechende Blende und einen kippbaren Probenhalter die Struktur eines solchen Nanokristalls bestimmt werden (unter anderem durch Dunkelfeldbildgebung). Die Interpretation der Ergebnisse ist aufgrund der räumlichen Auflösung sehr valide, vorausgesetzt die Kristalle sind im Elektronenstrahl hinreichend stabil. Ein genereller Nachteil ist allerdings, dass diese Experimente aufgrund des hohen Aufwands häufig keine statistisch validen Aussagen liefern. Da GIWAXD bei einer Messung mit einem größeren Beleuchtungsfeld entsprechend größere Volumen im Mittel charakterisiert, ist dadurch eine statistische Validität gegeben. Mit der Kombination beider Diffraktometrieverfahren können demnach bei moderatem Aufwand in der Interpretation und der Statistik valide Aussagen getroffen werden.

3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

3.2.1 Kontrasttransfer

In der abbildenden Hellfeld TEM interferieren elastisch gestreute Elektronen und erzeugen durch ein elektronen-optisches Element (magnetische Sammellinse) ein Bild der beleuchten Probe in der Bildebene hinter der Sammellinse. Durch ein energiedispersives Element mit entsprechender Blende kann die Bildqualität verbessert werden, indem das Bild von der Intensität inelastisch gestreuter Elektronen gefiltert wird. Die weiteren Ausführungen folgen den Argumentationen in der Literatur [Bus89, Hor94, Wil09] Die Intensität in der Bildebene des TEM ergibt sich dabei aus der Modulation einer elastisch gestreuten Elektronenwelle.

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \exp(-i\phi(\boldsymbol{r}) - \mu(\boldsymbol{r})) \tag{3.21}$$

Wobei die Phasenverschiebung $\phi(\boldsymbol{r})$ und Amplitudenänderung $\mu(\mathbf{r})$ der gestreuten Elektronen durch die Wechselwirkung einer normierten ebenen Welle mit den Coulomb-Potentialen der Probe verursacht wird (s. Gleichung 3.12). Hinreichend dünne Proben können als schwaches Phasen- und Amplitudenobjekt betrachtet werden, weshalb Gleichung 3.21 über die Näherung $\phi(\boldsymbol{r}) \ll 1$ und $\mu(\boldsymbol{r}) \ll 1$ in einer Taylorreihe unter Vernachlässigung aller Terme ab der zweiten Ordnung entwickelt werden kann.

$$\psi(\boldsymbol{r}) = 1 - i\phi(\boldsymbol{r}) - \mu(\boldsymbol{r}) \tag{3.22}$$

Da die Amplitudenänderung im Vergleich zur Phasenänderung vergleichsweise klein aber nicht vernachlässigbar ist, beschreibt man die Amplitudenänderung in Gleichung 3.22 durch die Phasenverschiebung $\phi(\boldsymbol{r})$ über eine Konstante W, die das Verhältnis zwischen Amplituden- und Phasenkontrast darstellt.

$$\psi(\boldsymbol{r}) = 1 - i\phi(\boldsymbol{r})(1 - iW) \tag{3.23}$$

Die elektronenoptischen Komponenten modulieren die gestreute Welle unter einem bestimmten Fokus f, so dass sie in der Bildebene mit der ungestreuten Welle interferiert. Die Modulation der Welle wird im Realraum der Bildebene $g(\boldsymbol{r})$ durch eine Faltung mit der Punktspreizfunktion $\mathrm{h}(\boldsymbol{r})$ beschrieben.

$$\mathrm{g}(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r}) \otimes \mathrm{h}(\boldsymbol{r}) \tag{3.24}$$

Die Punktspreizfunktion $\mathrm{h}(\boldsymbol{r})$ ist ein Maß dafür wie stark ein Punkt in der Probe auf den entsprechenden Bildpunkt in der Bildebene der Objektivlinse aufgeweitet wird. Die Weite dieser Punktspreizung limitiert die Bildauflösung. Je größer die Weite,

desto geringer ist die Auflösung, da nah beieinander liegende Punkte aufgrund der Aufweitung nicht mehr unterschieden werden können. Die Punktspreizfunktion $\mathrm{h}(\boldsymbol{r})$ hängt von zahlreichen Mikroskopparametern ab wie beispielsweise den Eigenschaften der Elektronenquelle oder von Probendrift und -vibration. Den größten Einfluss haben jedoch intrinsische Eigenschaften der Elektronenlinse wie der gewählte Defokus sowie Linsenaberrationen, weshalb insbesondere Strahlen am Rand der Linse nicht auf die vorgesehenen Punkte in der Bildebene fokussiert werden und zu der genannten Aufweitung führen.

Die Faltung in Gleichung 3.24 lässt sich mittels Fouriertransformation durch ein Produkt der Fouriertransformierten $\Psi(\boldsymbol{k})$ der gestreuten Welle $\psi(\boldsymbol{r})$ sowie der Fouriertransformierten $\mathrm{H}(\boldsymbol{k})$ der Punktspreizfunktion $\mathrm{h}(\boldsymbol{r})$ ausdrücken.

$$\mathrm{G}(\boldsymbol{k}) = \Psi(\boldsymbol{k}) \cdot \mathrm{H}(\boldsymbol{k}) \tag{3.25}$$

Der Vektor $\boldsymbol{k}$ mit dem Betrag $k = |\boldsymbol{k}|$ beschreibt den Wellenvektor im Frequenzraum. In dieser Form lässt sich die Modulationsfunktion $\mathrm{H}(\boldsymbol{k})$ als Produkt der Blendenfunktion $\mathrm{A}(\boldsymbol{k})$, der Aberrationsfunktion $\mathrm{B}(\boldsymbol{k})$ und der Hüllkurvenfunktion $\mathrm{E}(\boldsymbol{k})$ darstellen, welche den Einfluss einzelner Mikroskopkomponenten auf die Modulation der gestreuten Welle beschreiben.

$$\mathrm{H}(\boldsymbol{k}) = \mathrm{A}(\boldsymbol{k})\mathrm{B}(\boldsymbol{k})\mathrm{E}(\boldsymbol{k}) \tag{3.26}$$

Die Blendenfunktion $\mathrm{A}(\boldsymbol{k})$ modelliert das Abschneiden von Raumfrequenzen oberhalb einer bestimmten Raumfrequenz $\boldsymbol{k}_a$ durch eine Blende in der Fourierebene der Objektivlinse. Normalerweise werden runde Blenden verwendet, die auf den Zentralstrahl zentriert werden. Dies kann beispielsweise durch einen Tiefpassfilter beschrieben werden. Frequenzen oberhalb von $\boldsymbol{k}_a$ werden nicht mehr in die Bildebene übertragen, wodurch sich das Auflösungsvermögen verringert. Andererseits erhöht sich dadurch der Amplitudenkontrast beispielsweise von abgebildeten Objekten (streuend) und Vakuum (nicht streuend), da von Objekten gestreute Elektronen durch die Objektivblende absorbiert werden und die Bildebene nicht erreichen.

Die Aberrationsfunktion $\mathrm{B}(\boldsymbol{k})$ ist eine komplexe Funktion mit der Delokalisationsfunktion $\chi(\boldsymbol{k})$ im Argument.

$$\mathrm{B}(\boldsymbol{k}) = \exp(i\chi(\boldsymbol{k})) \tag{3.27}$$

$$= \cos(\chi(\boldsymbol{k})) + i\sin(\chi(\boldsymbol{k})) \tag{3.28}$$

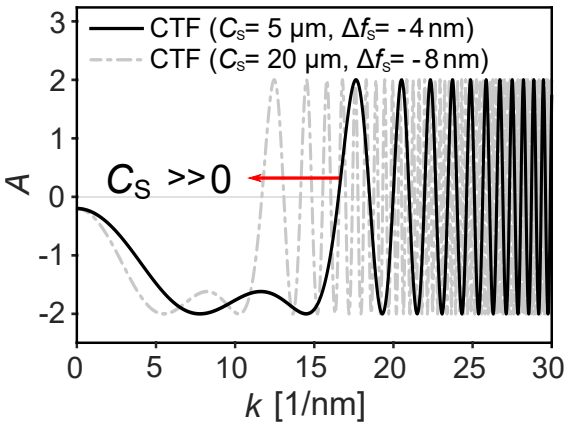


Abb. 3.5: Einfluss sphärischer Aberration beschrieben durch den Koeffizienten C_s auf die eindimensionale Kontrasttransferfunktion CTF(k) im Scherzerdefokus Δf_S bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Das Amplituden- zu Phasenkontrastverhältnis W beträgt hier $\frac{1}{10}$, der Koeffizient der sphärischen Aberration jeweils 5 µm bzw. 20 µm, woraus sich der entsprechende Scherzerfokus Δf_S nach Gleichung 3.32 ergibt.

Die Delokalisationsfunktion $\chi(\boldsymbol{k})$ hängt dabei von der relativistischen Wellenlänge λ_e der Elektronen (s. Gleichung 3.6), dem Koeffizienten der sphärischen Aberrationen C_s sowie dem Defokus Δf ab.

$$\chi(\boldsymbol{k}) = 2\pi \left(\frac{1}{4} C_s \lambda_e^3 \boldsymbol{k}^4 + \frac{1}{2} \Delta f \lambda_e \boldsymbol{k}^2 \right) \tag{3.29}$$

Die Bildintensität ergibt sich schließlich aus dem Betragsquadrat von Gleichung 3.25. Mit Hilfe von Gleichung 3.28 erhält man unter Vernachlässigung der quadratischen Terme die Intensität $I(\mathbf{k})$ im Fourierraum.

$$I(\boldsymbol{k}) = (\delta(\boldsymbol{k}) + 2\Phi(\boldsymbol{k})(\sin(\chi(\boldsymbol{k})) + W\cos(\chi(\boldsymbol{k}))\,\mathrm{A}^2(\boldsymbol{k})\mathrm{E}^2(\boldsymbol{k}) \tag{3.30}$$

Hierbei ist $\delta(\boldsymbol{k})$ die Deltafunktion, $\Phi(\boldsymbol{k})$ die Fourtransformierte der Phasenänderung $\phi(\boldsymbol{r})$ und W das Verhältnis aus Amplituden- und Phasenkontrast, welches in Gleichung 3.23 eingeführt wurde. Gleichung 3.30 definiert die Kontrasttransferfunktion (CTF)[8] CTF($\boldsymbol{k}$), die im Wesentlichen von der Delokalisationsfunktion $\chi(\boldsymbol{k})$ und damit von dem Koeffizienten C_s sowie dem eingestellten Defokus Δf bei gegebener Elektronenwellenlänge λ_e abhängt.

$$\mathrm{CTF}(\boldsymbol{k}) = 2(\sin(\chi(\boldsymbol{k})) + W\cos(\chi(\boldsymbol{k}))) \tag{3.31}$$

Die unvermeidbare sphärische Aberration runder Elektronenlinsen, die durch den Koeffizienten C_s beschrieben werden, beeinflussen die Informationsübertragung im TEM derart, dass sie eine grundsätzliche Schranke für das Auflösungsvermögen setzen, die selbst durch geschickte Kombination verschiedener Linsen nicht kompensiert werden kann (s. Abbildung 3.5). Diese Schranke kann durch technische Optimierung des Mikroskops versetzt, jedoch nicht beseitigt werden [Sch36]. Wie in Abbildung

[8] Abkürzung für die englische Bezeichnung contrast transfer function

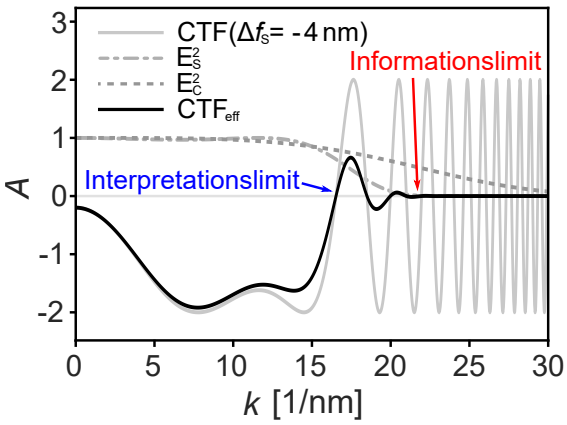


Abb. 3.6: Veranschaulichung des Interpretations- und Informationslimits anhand der effektiven Kontrasttransferfunktion $\mathbf{CTF_{eff}}(\boldsymbol{k})$. Dargestellt sind zusätzlich die eindimensionale Kontrasttransferfunktion $\mathrm{CTF}(\boldsymbol{k})$ im Scherzerdefokus Δf_S und die Quadrate der Hüllkurvenfunktionen $\mathbf{E_c}(\boldsymbol{k})$ und $\mathbf{E_s}(\boldsymbol{k})$. Die Beschleunigungsspannung beträgt 200 kV, das Amplituden-Phasenkontrast-Verhältnis W ist $\frac{1}{10}$, der Koeffizient der sphärischen und chromatischen Aberrationen jeweils 5 µm, der Öffnungswinkel α ist 3 mrad und die Energiebreite ΔE der Elektronenquelle 0,1 eV.

3.5 deutlich zu sehen ist, verändert eine Änderung des Koeffizienten C_s um einige Mikrometer deutlich das Kontrasttransferverhalten des Mikroskops. Das ist auch der Fall, wenn die sphärische Aberration durch entsprechende Einstellung des Defokus Δf kompensiert wird, auf dessen Optimierung im Folgenden eingegangen wird. Eine hinreichende Korrektur der sphärischen Aberration der Objektivlinse ist daher notwendig und sinnvoll. Dies ist durch eine Anordnung von mindestens zwei aufeinanderfolgenden magnetischen Hexapolen in der Säule hinter der Objektivlinse möglich [Hai98, Het04]. Die primäre sphärische Aberration des ersten Hexapols wird durch die sphärische Aberration des zweiten Hexapols kompensiert. Bei entsprechender Einstellung der beiden Hexapole kann insgesamt ein negativer Koeffizient C_s^- generiert werden, welcher den positiven Koeffizienten C_s der Objektivlinse reduziert. Dazu ist eine genaue Messung der sphärischen Aberration der Objektivlinse nötig, weshalb axiale Aberrationen wie Astigmatismus und außeraxiale Aberrationen wie Koma zuvor korrigiert werden müssen. In Abbildung 3.5 entspricht die Korrektur der sphärischen Aberration einer Versetzung der Nullstelle der CTF zu höheren Raumfrequenzen, also der entgegengesetzten Richtung des eingezeichneten roten Pfeils.

Abbildung 3.6 zeigt eine Darstellung der Kontrasttransferfunktion $\mathrm{CTF}(\boldsymbol{k})$ im Scherzerdefokus unter Berücksichtigung der wesentlichen Hüllkurvenfunktionen. Die erste Nullstelle der Kontrasttransferfunktion $\mathrm{CTF}(\boldsymbol{k})$ bestimmt das Interpretationslimit im Blick auf das Auflösungsvermögen des Mikroskops. Für die experimentelle Datenaufnahme hat die Kontrasttransferfunktion $\mathrm{CTF}(\boldsymbol{k})$ die größte Bedeutung, da sie direkt vom Defokus Δf abhängt, welcher die sphärischen Aberrationen der Objektivlinse zu einem bestimmten Grad kompensieren kann. Der Fokuswert muss jedoch für jede Probenstelle neu optimiert werden, da sich die Probenhöhe beim Bewegen des Probenhalters ändern kann. Der Scherzerdefokus Δf_S definiert den optimalen

Defokus, bei dem die Kontrasttransferfunktion CTF($\boldsymbol{k}$) Probensignale über einen möglichst großen Raumfrequenzbereich in die Bildebene transferiert und damit für gewöhnlich den angestrebten Defokus für die Bildaufnahme angibt. Der Scherzerdefokus Δf_{S} kann aus der Delokalisationsfunktion $\chi(\boldsymbol{k})$ in Gleichung 3.29 analytisch berechnet werden [Sch49].

$$\Delta f_{\mathrm{S}} = -1{,}2(C_{\mathrm{s}}\lambda_{\mathrm{e}})^{\frac{1}{2}} \tag{3.32}$$

Doch selbst wenn das Interpretationslimit durch die erste Nullstelle der Kontrasttransferfunktion CTF($\boldsymbol{k}$) bestimmt ist, so zeigt Abbildung 3.6, dass das Informationslimit in einem idealen TEM mit sphärischen Aberrationen beliebig groß ist. Die Information über die Probe könnte in diesem Fall theoretisch aus den Bildern extrahiert werden. Die Kontrasttransferfunktion CTF($\boldsymbol{k}$) muss für das entsprechende Mikroskop aus dem sogenannten Leistungsspektrum hinreichend gut modelliert werden. Ein mögliches Verfahren bietet beispielsweise der Wiener Filter [Pen97, Zhu97].

$$\Phi(\boldsymbol{k}) = \frac{\mathrm{CTF}^{*}(\boldsymbol{k})}{|\mathrm{CTF}(\boldsymbol{k})|^{2} + \frac{1}{\mathrm{SNR}}} \tag{3.33}$$

Hierbei beschreibt SNR das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, welches stets größer als Null ist und Artefakte durch kleine Werte der Kontrasttransferfunktion CTF($\boldsymbol{k}$) verhindert. Die Information an den Nullstellen der Kontrasttransferfunktion CTF($\boldsymbol{k}$) kann dadurch allerdings nicht zurückgewonnen werden. Dies kann durch eine Bilderserie mit unterschiedlichen Defoki erreicht werden, bei der die genannten Nullstellen an anderen Raumfrequenzen liegen. Über eine Summe von korrigierten Bildern nach dem Vorbild von Gleichung 3.33 kann ein Großteil der transferierten Information über die Probe rekonstruiert werden. Es finden sich verschiedene Verfahren zur Rekonstruktion der Objektinformation [Xio09], die im Rahmen der durchgeführten Kryo-Tomographie zur Phaseninversion vor Berechnung der Rekonstruktion eingesetzt wurden und in IMOD implementiert sind [Mas17].

In der Praxis ist das Informationslimit jedoch nicht beliebig groß, denn andere Faktoren dämpfen den Kontrasttransfer für hohe Raumfrequenzen. Mathematisch wird dies durch die Hüllkurvenfunktion E($\boldsymbol{k}$) beschrieben, die sich aus den Hüllkurvenfunktionen verschiedener Parameter zusammensetzt und für die Datenaufnahme berücksichtigt werden muss.

$$\mathrm{E}(\boldsymbol{k}) = \mathrm{E_c}(\boldsymbol{k})\mathrm{E_s}(\boldsymbol{k})\mathrm{E_d}(\boldsymbol{k})\mathrm{E_v}(\boldsymbol{k})\mathrm{E_D}(\boldsymbol{k}) \tag{3.34}$$

Hierbei stehen die Hüllkurvenfunktionen $\mathrm{E_c}(\boldsymbol{k})$ für chromatische Aberrationen, $\mathrm{E_s}(\boldsymbol{k})$ für die Abhängigkeit von der Aufweitung des Elektronenstrahls, $\mathrm{E_d}(\boldsymbol{k})$ für den Probendrift, $\mathrm{E_v}(\boldsymbol{k})$ für die Probenvibration und $\mathrm{E_D}(\boldsymbol{k})$ für den Detektor. Die ersten bei-

den können mit Hilfe von festen Parametern des TEM berechnet werden, während die anderen im Wesentlichen von der Bedienung des Mikroskops bzw. vom verwendeten Detektor abhängen. Auf die ersten beiden wird im Folgenden genauer eingegangen.

Die Hüllkurvenfunktion $\mathrm{E_c}(\boldsymbol{k})$ für die chromatische Aberration des TEM hängt von der relativistischen Elektronenwellenlänge λ_e, dem Koeffizienten für die chromatische Aberration C_c, der Instabilität der Elektronenstrahlstromstärke $\Delta I_\mathrm{obj}/I_\mathrm{obj}$ und der Hochspannungsversorgung $\Delta U_\mathrm{acc}/U_\mathrm{acc}$ sowie der intrinsischen Energiebreite $\Delta E/U_\mathrm{acc}$ der Elektronenquelle ab.

$$\mathrm{E_c}(\boldsymbol{k}) = \exp\left[-\frac{1}{4}\left(\pi\lambda_\mathrm{e}C_\mathrm{c}\right)^2\boldsymbol{k}^4\left[4\left(\frac{\Delta I_\mathrm{obj}}{I_\mathrm{obj}}\right)^2+\left(\frac{\Delta E}{U_\mathrm{acc}}\right)^2+\left(\frac{\Delta U_\mathrm{acc}}{U_\mathrm{acc}}\right)^2\right]\right] \tag{3.35}$$

Die Hüllkurvenfunktion zur Beschreibung der Aufweitung des Elektronenstrahls hängt von dem Koeffizienten C_s für die sphärische Aberration, der Elektronenwellenlänge λ_e, dem Öffnungswinkel α für die Aufweitung des Elektronenstrahls und der Delokalisationsfunktion $\chi(\boldsymbol{k})$ ab.

$$\mathrm{E_s}(\boldsymbol{k}) = \exp\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{2\lambda_\mathrm{e}}\right)^2\left(\frac{\partial\chi(\boldsymbol{k})}{\partial\boldsymbol{k}}\right)^2\right] \tag{3.36}$$

$$= \exp\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\pi\alpha}{\lambda_\mathrm{e}}\right)^2\left(C_\mathrm{s}\lambda_\mathrm{e}^3k^3+\Delta f\lambda_\mathrm{e}k\right)^2\right] \tag{3.37}$$

Für gewöhnlich werden die Hüllkurvenfunktionen als die jeweiligen Quadrate der Gleichungen 3.35 und 3.37 definiert [Wil09]. Dies wurde hier formal durch einen zusätzlichen Faktor $\frac{1}{2}$ im Exponenten berücksichtigt.

Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Hüllkurvenfunktionen $\mathrm{E_c}(\boldsymbol{k})$ und $\mathrm{E_s}(\boldsymbol{k})$, lässt sich die effektive Kontrasttransferfunktion $\mathrm{CTF_{eff}}(\boldsymbol{k})$ definieren.

$$\mathrm{CTF_{eff}}(\boldsymbol{k}) = \mathrm{CTF}(\boldsymbol{k})\mathrm{E_c^2}(\boldsymbol{k})\mathrm{E_s^2}(\mathbf{k}) \tag{3.38}$$

Abbildung 3.6 zeigt die effektive Kontrasttransferfunktion $\mathrm{CTF_{eff}}(\boldsymbol{k})$ für das in dieser Arbeit verwendete Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und verdeutlicht das durch die Hüllkurvenfunktionen beschriebene Dämpfungsverhalten beim Transfer der Raumfrequenzen. Dabei wird gleichzeitig veranschaulicht, dass die einzelnen Komponenten des Elektronenmikroskops sinnvoll aufeinander abgestimmt sind. Eine Optimierung der Quelle ist nur dann sinnvoll, wenn beispielsweise die sphärische Aberration der Objektivlinse durch entsprechende Korrektoren [Hai98, Hai08] korrigiert werden kann, um das Interpretationslimit anzuheben. Auf der anderen Seite ist die Korrektur der sphärischen Aberration unnötig, wenn Raumfrequen-

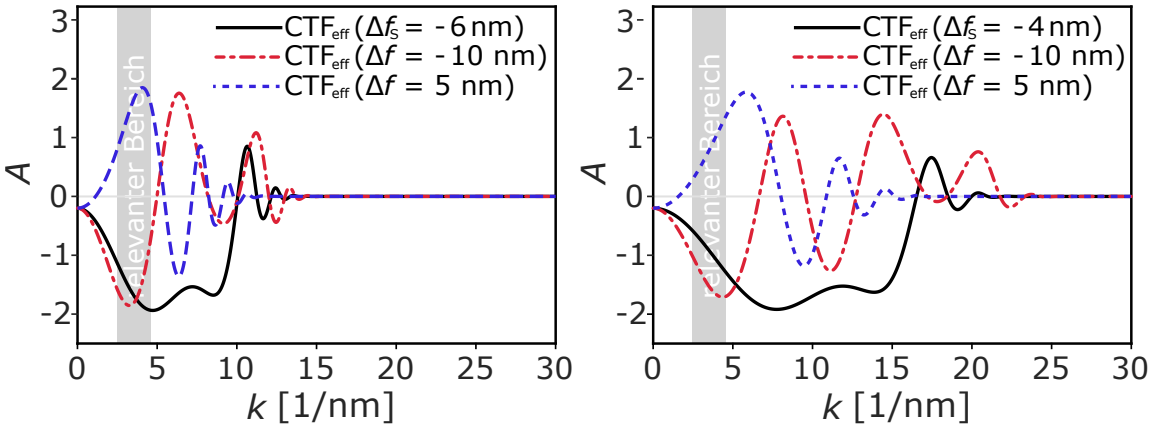


Abb. 3.7: Einfluss des Defokus Δf auf die effektive Kontrasttransferfunktion $\mathbf{CTF_{eff}}(\boldsymbol{k})$ als Funktion des eindimensionalen Wellenvektors $\boldsymbol{k}$. Links die effektive Kontrasttransferfunktion $\mathrm{CTF_{eff}}(\boldsymbol{k})$ für 60 kV und rechts für 200 kV. Verglichen wird jeweils der Scherzerdefokus Δf_S mit einem Fokuswert im Überfokus ($\Delta f = 5\,\mathrm{nm}$) und Unterfokus ($\Delta f = -10\,\mathrm{nm}$). Des weiteren ist der für diese Arbeit relevante Raumfrequenzbereich markiert, in dem Signale von Ebenenabständen organischer Kristalle zu erwarten sind. Die festen Mikroskopparameter für die Berechnung der Kurven sind dieselben wie in Abbildung 3.6.

zen unterhalb des Interpretationslimits durch andere limitierende Faktoren gedämpft werden. Eine Korrektur der chromatischen Aberration hat erst bei sehr kleinen Beschleunigungsspannungen eine signifikante Auswirkung auf das Auflösungsvermögen [Eis18].

Die Verwendung des Scherzerdefokus Δf_S ist in der Praxis nicht immer die beste Option. In Abbildung 3.7 ist die effektive Kontrasttransferfunktion $\mathrm{CTF_{eff}}(\boldsymbol{k})$ des in dieser Arbeit verwendeten Mikroskops bei Beschleunigungsspannungen von 60 kV und 200 kV für verschiedene Defoki zu sehen. Bei Überfokus ($\Delta f > 0$) befindet sich die erste Nullstelle bei sehr kleinen Raumfrequenzen. Daher ist darauf zu achten, dass man grundsätzlich im Unterfokus ($\Delta f < 0$) arbeitet. Die Raumfrequenz des Interpretationslimits entspricht bei 60 kV einem Abstand im Ortsraum von etwa 0,6 nm und bei 200 kV etwa 0,4 nm. Durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung kann das Interpretationslimit ebenfalls erhöht werden. Bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV ohne Korrektur der sphärischen Aberration liegt der Koeffizient C_s bei etwa 2,7 mm. Dadurch verschiebt sich das Interpretationslimit auf eine Raumfrequenz von etwa $0{,}5\,\frac{1}{\mathrm{nm}}$, also einem Abstand von 2 nm im Ortsraum (s. Abbildung 6.4 in Abschnitt 6.2.1). Im Vergleich zu einer Korrektur der sphärischen Abberation mit $C_\mathrm{s} < 5\,\mu\mathrm{m}$ ist die Erhöhung der Beschleunigungsspannung möglicherweise von geringer Bedeutung. Die Wahl einer höheren Beschleunigungsspannung kann dennoch

für die Untersuchung vergleichsweise dicker Proben sinnvoll sein, damit Gleichung 3.22 gültig bleibt. Im Rahmen dieser Arbeit werden organische Kristalle untersucht, deren Gitterebenenabstände sich im Bereich von 1,5 nm bis 2,3 nm befinden. In Abbildung 3.6 wurde die entsprechende Bandbreite im Frequenzraum als relevanter Bereich markiert. Im Scherzerdefokus wird dieser Bereich durchaus übertragen und sollte im Bild aufgelöst werden können. Allerdings zeigt eine Veränderung des Defokus Δf, dass der Kontrasttransfer bei größerem Defokus höher ist und dennoch eine Interpretation des relevanten Bereichs möglich ist. Zugunsten eines besseren Kontrasttransfers kann auf ein optimales Auflösungsvermögen bei Verwendung des Scherzerdefokus verzichtet werden.

3.2.2 Mehrdimensionale diskrete Fourieranalyse

Die Bilder aus der Hellfeld TEM werden mittels einer 4K Kamera aufgenommen, die in digitalen 16 bit Dateien mit diskreten Bildpunkten gespeichert werden. Die 2D Projektion kristalliner Strukturen erscheint hierbei als eine periodische Anordnung von parallelen Linien. Gleichung 3.34 beschreibt, dass der Detektor das Auflösungslimit ebenfalls beeinflusst. Ist der auf der Kamera abgebildete Gitterebenenabstand kleiner als der Abstand zweier Detektorelemente, wird dieser Abstand im digitalen Bild nicht aufgelöst. Durch eine entsprechende Vergrößerung des Bildes kann dieses Limit jedoch überwunden werden. Für die Analyse von periodischen Signalen (2D Projektion von Kristallebenen) bietet sich eine Fourieranalyse an [Fou22], mit der Periodizität, Orientierung und Ort der Kristalle im Rahmen der Messgenauigkeit bestimmt werden können, sofern diese auf der Kamera abgebildet werden. Da es sich bei den Bildern um Grauwerte in diskreten Abständen handelt, muss entsprechend auch eine diskrete Fourieranalyse angewendet werden [Bra84]. In den meisten Analyseprogrammen (z.B. Fiji [Sch12]) wird heutzutage ein effizienter Algorithmus zur Berechnung der schnellen diskreten Fouriertransformation (FFT)[9] genutzt [Che07]. Eine komplexwertige eindimensionale FFT $\mathrm{G}(u)$ wird von einem eindimensionalen diskreten Signal $\mathrm{g}(x)$ mit M Abtastwerten berechnet.

$$\mathrm{G}(u) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{x=0}^{M-1} \mathrm{g}(x) \exp\left(-i2\pi \frac{ux}{M}\right) \quad \text{für } 0 \leq x < M \tag{3.39}$$

Die Frequenzen u sind dabei ebenfalls eine diskrete Folge mit $u_\mathrm{s} = \frac{1}{Mt_\mathrm{s}}$, wobei t_s dem Abstand zweier aufeinanderfolgender Abtastwerte entspricht. Das Leistungs-

[9] Abkürzung für die englische Bezeichnung fast fourier transform

spektrum $|\mathrm{G}(u)|$ und das Phasenspektrum $|\phi(u)|$ ergeben sich jeweils aus der komplexwertigen FFT $\mathrm{G}(u)$ für jede Frequenz $0 \leq u < M$.

$$|\mathrm{G}(u)| = \sqrt{\mathrm{G}_{\mathrm{Re}}^2(u) + \mathrm{G}_{\mathrm{Im}}^2(u)} \tag{3.40}$$

$$|\phi(u)| = \arctan\left(\frac{\mathrm{G}_{\mathrm{Im}}(u)}{\mathrm{G}_{\mathrm{Re}}(u)}\right) \tag{3.41}$$

Aus Amplitude und Phase der Fouriertransformierten kann diese wieder über eine Fouriertransformation in den Ortsraum transformiert werden. Man spricht dabei von der inversen Fouriertransformation, die dem ursprünglichen Bild entspricht.

$$\mathrm{g}(x) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{u=0}^{M-1} \mathrm{G}(u) \exp\left(i2\pi \frac{ux}{M}\right) \quad \text{für } 0 \leq u < M \tag{3.42}$$

Die Analyse n-dimensionaler Datensätze in Form eines diskreten Signals $\mathrm{g}(\boldsymbol{x})$ geschieht über die sukzessive Anwendung der eindimensionalen FFT auf jede der n Dimensionen. Dadurch erhält man entsprechend eine n-dimensionale FFT $\mathrm{G}(\boldsymbol{u})$.

$$\mathrm{G}(\boldsymbol{u}) = \frac{1}{\sqrt{M_1 ... M_n}} \sum_{x=0}^{M_1-1} ... \sum_{y=0}^{M_n-1} \mathrm{g}(\boldsymbol{x}) \exp\left(-i2\pi \left(\frac{u_1 x_1}{M_1} + ... + \frac{u_n x_n}{M_n}\right)\right) \tag{3.43}$$

Zur Berechnung der FFT von 2D Projektionen aus der Hellfeld TEM in Kapitel 4 und 5 wird das Programm Fiji verwendet [Sch12]. Für die Analyse von 3D Datensätzen in Kapitel 6 wurden entsprechende Funktionen in MATLAB genutzt [MAT20]. Abbildung 3.8 a zeigt beispielhaft eine sinusoidale Funktion. Deren Leistungs- und Phasenspektrum der FFT ist jeweils in Abbildung 3.8 b und c dargestellt. Da das ursprüngliche Bild mit zwei trigonometrischen Funktionen beschrieben werden kann, wird es im Leistungsspektrum durch zwei Intensitätsmaxima an den entsprechenden Raumfrequenzen repräsentiert. Auf die beiden Pixel weisen zwei weiße Pfeile hin. Abbildung 3.8 d bis f zeigt die analogen Bilder für eine simulierte 2D Projektion organischer Kristalle mit hinzugefügtem Rauschen. Eine Faltung mit der Punktspreizfunktion nach Gleichung 3.24 wurde hier zunächst nicht simuliert. In Kapitel 6 ist dies für konkret gemessene Mikroskopparameter geschehen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei einer Fouriertransformation von simulierten Daten Artefakte entstehen können, die sich aus der mathematischen Berechnung der Fouriertransformierten ergeben. Enthält das Bildsignal ein periodisches Signal, welches nicht an jeder Stelle stetig ist, werden für die Darstellung dieses Signals Fourierkomponenten höherer Ordnung verwendet. Das Hauptproblem ist, dass eine Unstetigkeitsstelle nicht mit stetigen Funktionen beschrieben werden kann. Das sogenannte Gibbs'sche Phänomen für Fouriertransformierte von periodischen, unstetigen Funktionen [Hew79] ist in Abbildung 3.8 e deutlich an den Raumfrequenzen

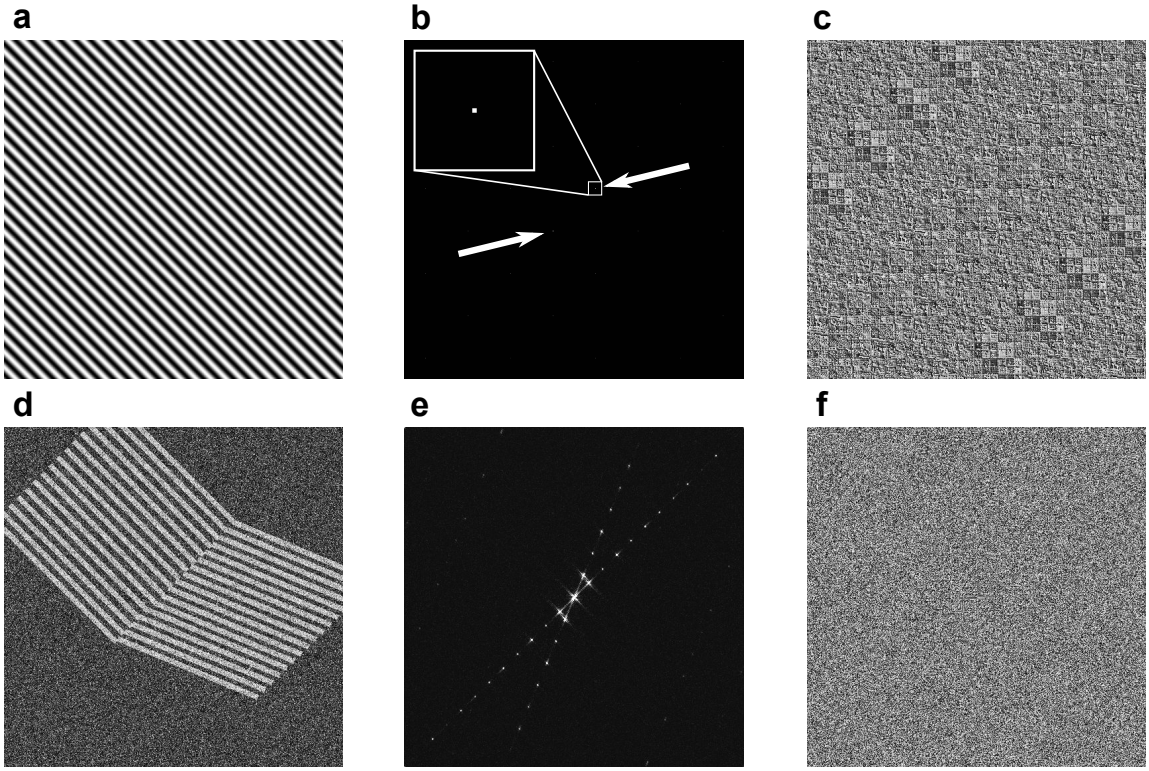


Abb. 3.8: Beispiel einer mittels Fiji [Sch12] durchgeführten 2D Fourieranalyse anhand von simulierten Daten. a Sinusoidales Bild der 2D Funktion g(x,y) = $\sin(2\pi\frac{1}{16}(x-y))$ und das dazugehörige Leistungs- und Phasenspektrum jeweils in **b** und **c**. Die weißen Pfeile in **b** zeigen auf die Raumfrequenzen, mit der die sinusoidale Funktion aus **a** beschrieben wird und die nur an zwei am Ursprung gegenüberliegenden Pixeln ungleich Null ist (s. vergrößerten Ausschnitt in **b**). **d** Lokales Rechtecksignal mit hinzugefügtem Rauschen, was eine 2D Projektion organischer Kristalle in Hellfeld TEM Bildern simuliert. **e** und **f** zeigen entsprechend das Leistungs- und Phasenspektrum des simulierten Signals in **d**.

der Fourierkomponenten höherer Ordnung zu sehen. Die Fouriertransformierte einer Rechteckfunktion, der das 2D Signal in Abbildung 3.8 d ansatzweise entspricht, kann durch die Sinc-Funktion $\mathrm{sinc}(x) = \frac{sin(\pi x)}{\pi x}$ beschrieben werden [Woo53]. Dies erklärt unter anderem auch das große Intensitätsmaximum im Ursprung des Leistungsspektrums. Solche und andere Artefakte sind bei einer Fourieranalyse der Daten zu berücksichtigen. In der Praxis wird neben dem Bild (Abbildung 3.8 a und d) für gewöhnlich nur das Leistungsspektrum (Abbildung 3.8 b und e) gezeigt, da an der Raumfrequenz der Intensitätsmaxima Periodizität und Orientierung der abgebildeten periodischen Struktur im Rahmen der Messgenauigkeit bestimmt werden können. In den Phasenspektren (Abbildung 3.8 c und f) sind intuitiv keine relevanten Informationen zu erkennen. Dennoch ist die Phase für eine Rücktransformation der FFT notwendig, damit eine Lokalisierung der periodischen Strukturen im Bild

erfolgen kann. An dieser Stelle wird deshalb darauf hingewiesen, dass neben dem gezeigten Leistungsspektrum auch die Phaseninformation im Hintergrund gespeichert ist, selbst wenn das Leistungsspektrum allein gezeigt wird. Bei der Bestimmung von Kristallwinkeln und -gitterebenenabständen aus dem Leistungsspektrum sind insbesondere in 3D Datensätzen die Zusammenhänge zwischen realen und reziproken Vektoren zu beachten (s. Gleichung 3.16).

3.3 Energie gefilterte Transmissionselektronenmikroskopie

Zu Beginn von Abschnitt 3.2.1 wurde erwähnt, dass elastisch und inelastisch gestreute Elektronen in einem energiedispersiven Element (Spektrometer) voneinander getrennt werden können. Wie bei den meisten elektronenoptischen Linsen in einem TEM geschieht dies mittels magnetischer Felder, so dass sich Elektronen unterschiedlicher Energie aufgrund der Lorentzkraft im Spektrometer auf unterschiedlichen Kreisbahnen bewegen. Werden nun Elektronen bestimmter Energie gezielt mit einem Energiefilter (Blende in der Spektrumsebene) für die Bildgebung ausgewählt, so spricht man von der Energie-gefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (EF-TEM). Im Rahmen dieser Arbeit wird ein aberrationskorrigierter Omega-Filter [Kuj90] mit Spektrometer und Energiefilter im Strahlengang hinter der Probe verwendet. Eine schematische Darstellung von zwei wichtigen Verfahren der EF-TEM ist in Abbildung 3.9 zu sehen. Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wird zur Analyse optischer und chemischer Eigenschaften reiner Materialien und die ESI zur Visualisierung dieser Eigenschaften von Mischschichten verwendet. Die Kombination beider Methoden wird als analytische Transmissionselektronenmikroskopie (aTEM) bezeichnet und ermöglicht eine Visualisierung der Materialverteilung organischer Mischschichten [Pfa11].

3.3.1 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Ein EEL Spektrum gibt Aufschluss über optische und chemische Materialeigenschaften (z.B. Bandlücken, Plasmonenanregungen oder Ionisationskanten). Die inelastischen Wirkungsquerschnitte zu den verschiedenen Elektronen-Materie-Wechselwirkungen wurden in Abschnitt 3.1.1 aufgeführt. Auch für die Analyse der inelastischen Streuung ist wichtig, dass die transmittierten Elektronen näherungsweise nur einmal mit der Probe wechselwirken. Im Laufe dieses Abschnitts wird dies noch weiterführend erläutert. Die Elektronen werden vom Spektrometer nach ihrem Energieverlust ΔE getrennt und in der Spektrumsebene fokussiert. Im EELS Modus wird diese Ebene auf den Fluoreszenzschirm oder die Kamera projiziert. Das EEL Signal wird dabei über den Probenbereich gemittelt, der ggf. von einer Filtereingangsblende in

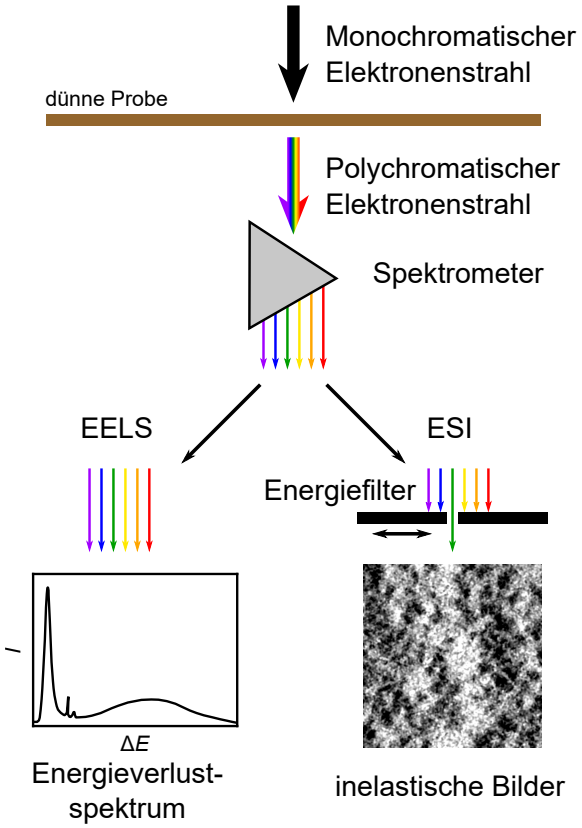


Abb. 3.9: Schematische Darstellung zweier Methoden aus der EF-TEM zur Untersuchung chemischer und optischer Materialeigenschaften. Ein Teil der Elektronen des monochromatischen Primärstrahls verliert durch inelastische Wechselwirkung mit der Probe Energie. Ein Spektrometer weitet als dispersives Element den polychromatischen Elektronenstrahl nach dem Energieverlust ΔE auf. Das Mikroskop kann in den Modi der EELS oder der ESI betrieben werden.

das Spektrometer gelangt. Um Signale bei einem vergleichsweise hohen Energieverlust ($40\,\mathrm{eV} \ll \Delta E$) zu messen (z.B. Ionisationskanten), wird die Hochspannung des TEM entsprechend verändert. Dies führt zu einer Verschiebung des Spektrums in Richtung des Energieverlusts ΔE. Die Veränderung der Elektronenwellenlänge λ_e ist dabei vernachlässigbar, da der Ionisations-Wirkungsquerschnitt σ_B nach Gleichung 3.14 von den hier betrachteten Primärenergien $E_\mathrm{e,kin}$ und damit von der Elektronenwellenlänge λ_e unabhängig ist. Wechselwirken Elektronen mehrfach mit der Probe, kann das folgende Probleme nach sich ziehen. Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 erwähnt, erfahren inelastisch gestreute Elektronen keinen stark richtungsändernden Impuls und werden unter sehr kleinem Winkel gestreut ($\theta \ll 10\,\mathrm{mrad}$). Näherungsweise kann also angenommen werden, dass inelastisch gestreute Elektronen auch den entsprechenden Ort in der Bildebene durchlaufen, der zu dem Probenbereich gehört, in dem die inelastische Wechselwirkung stattfand. Findet nun eine weitere elastische Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe unter einem deutlich höheren Streuwinkel statt, so kann der Energieverlust des Elektrons nicht mehr dem ursprünglichen Ort zugeordnet werden. Ähnlich ist dies im umgekehrten Fall. Ist die zweite Wechselwirkung des Elektrons inelastisch, erhöht sich dessen Energieverlust ΔE. Auch wenn sich die Flugbahn nicht wesentlich ändert, so wird dieses Elektron doch bei einem deutlich höheren Energieverlust ΔE im EEL Spektrum registriert. Diese sogenannte

Mehrfachstreuung kann nicht vollständig vermieden werden. Insbesondere bei der Aufnahme von Ionisationskanten registriert man bei entsprechend höherem Energieverlust ΔE Elektronen, die durch eine weitere inelastische Wechselwirkung Plasmonen angeregt haben (s. Abbildung 4.9), die sonst im Energieverlustbereich zwischen 10 eV und 40 eV gemessen werden. Bei sehr stark ausgeprägter Mehrfachstreuung ist eine Interpretation des EEL Signals deutlich erschwert. Aus diesem Grund muss die Dicke der Probe abgeschätzt werden, um die Daten in erster Näherung zuverlässig interpretieren zu können.

Auf Basis von Gleichung 3.5 lässt sich die mittlere Probendicke mit Hilfe von EELS bestimmen. Das sogenannte Log-Verhältnis-Verfahren basiert auf der Poisson-Statistik [Mal88].

$$\frac{t}{\lambda_{\text{mean}}} = \ln\left(\frac{I_{\text{t}}}{I_0}\right) \tag{3.44}$$

Hierbei beschreibt λ_{mean} die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Probenmaterial, t die Probendicke, I_{t} die ungefilterte Intensität des beleuchteten Probenbereichs und I_0 das Nullverlustsignal, also die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen. Experimentell wird mit dem Energiefilter in der Spektrumsebene zunächst das elastische Signal im EELS Modus ausgewählt und anschließend ein Bild im ESI Modus aufgenommen, auf den im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird. Als nächstes wird die Blende entfernt und ein Bild mit elastischem und inelastischem Signal aufgenommen, welches die ungefilterte Intensität I_{t} enthält. Die Probendicke t wird dann mathematisch für jeden Pixel des Bildes, also an jeder Probenstelle, über Gleichung 3.44 bestimmt. Die mittlere Dicke ergibt sich dann entsprechend aus dem Mittelwert über alle Bildpixel.

Die in Spektren auftretende Mehrfachstreuung kann in der Nachbearbeitung kompensiert werden. Ähnlich wie in Gleichung 3.24 ist das experimentelle EEL Spektrum $\mathrm{i}_{\text{EELS}}(\Delta E)$ eine Faltung aus einer Punktspreizfunktion $\mathrm{h}_{\text{EELS}}(\Delta E)$ und dem idealen EEL Spektrum $\mathrm{s}_{\text{EELS}}(\Delta E)$. Wie zuvor in Gleichung 3.44 kann nach einer Fouriertransformation das ideale Spektrum durch Division der Fouriertransformierten $\mathrm{I}_{\text{EELS}}(\Delta E)$ des experimentellen Spektrums und $\mathrm{H}_{\text{EELS}}(\Delta E)$ der Punktspreizfunktion das ideale Spektrum $\mathrm{s}_{\text{EELS}}(\Delta E)$ nach inverser Fouriertransformation von $\mathrm{S}_{\text{EELS}}(\Delta E)$ bestimmt werden [Ege11].

$$\mathrm{S}_{\text{EELS}}(\Delta E) = \frac{\mathrm{I}_{\text{EELS}}(\Delta E)}{\mathrm{H}_{\text{EELS}}(\Delta E)} \tag{3.45}$$

Die Güte des Nullenergieverlustsignals (elastisch gestreute Elektronen) ist hierbei von entscheidender Bedeutung, weshalb eine Feld-Emissions-Kathode in Kombina-

tion mit einem Monochromator im TEM verwendet wird. Diese Fourier-Verhältnis-Methode verstärkt jedoch hochfrequentes Rauschen. Experimentell kann das Rauschen durch eine sukzessive Verschiebung des EEL Spektrums mit anschließender Mittelung reduziert werden. Dennoch ist es für eine Entfaltung des Spektrums von Mehrfachstreuung sinnvoll einen Algorithmus zu wählen, der gegenüber Rauschen weniger anfällig ist. Diese alternativen Verfahren beruhen auf einer Bayes'schen Entfaltung der Spektren [Ege08, Wan08].

Im Rahmen der aTEM dient die EELS zur Identifikation von spektroskopischen Unterschieden in den EEL Spektren von Materialien, die in einer Mischschicht kombiniert werden. In der ESI werden diese Unterschiede in Form von Materialkontrast visualisiert und können über einen Vergleich der jeweiligen EEL Spektren direkt interpretiert werden (s. Abbildung 5.1).

3.3.2 Elektronenspektroskopische Bildgebung

Mit Hilfe des Energiefilters in der Spektrumsebene können Materialien über einen Amplitudenkontrast in der Bildebene voneinander unterschieden werden, wenn sich die spektralen Signale der Materialien bei einem gegebenen Energieverlust ΔE unterscheiden. Der so entstehende Materialkontrast ist durch einen Vergleich der EEL Spektren reiner Materialien direkt interpretierbar (s. vorigen Abschnitt). Für $\Delta E = 0\,\mathrm{eV}$ ergibt sich die in Abschnitt 3.2.1 eingeführte Hellfeldbildgebung, womit auch diese der EF-TEM zugeordnet werden kann. Hierbei muss eine hinreichend große Spaltblende in der Spektrumsebene verwendet werden. In Kapitel 5 wird die angewandte Methodik zur Visualisierung der Materialverteilung organischer Mischschichten detailliert beschrieben. Je nach verwendetem Energieverlustsignal ist die räumliche Auflösung von ESI unterschiedlich. Die Richtungsänderung bei der inelastischen Wechselwirkung ist zwar gering, aber dennoch vorhanden. Dadurch ist grundsätzlich ein Auflösungsverlust in der ESI gegeben. Hinzu kommt der inhärente Auflösungsverlust bei Anregung delokalisierter Elektronensysteme (Plasmonen). Diese können auch von Elektronen angeregt werden, welche das delokalisierte Elektronensystem nur in der Nähe passieren, aber nicht transmittieren (*aloof*-Anregung). Dieser Effekt ist insbesondere bei der Anregung von Oberflächen-Plasmonen von Nanopartikeln in entsprechenden ESI Aufnahmen zu sehen, bei denen die Delokalisation einige Nanometer betragen kann [Lec77, Kam21b]. Nutzt man hingegen den Energieverlust infolge von Ionisation, liegt die räumliche Auflösung in der Größenordnung eines Atoms. Die Visualisierung von Ionisationskanten erfolgt über die sogenannte Drei-Fenster-Methode [Ege11]. Abbildung 3.10 illustriert wie Elementkarten über die Visualisierung einer Ionisationskante erstellt werden können. Intuitiv nimmt man ein Bild in dem Energiefenster von ΔE_2 und ΔE_4 auf, welches der Intensität der ioni-

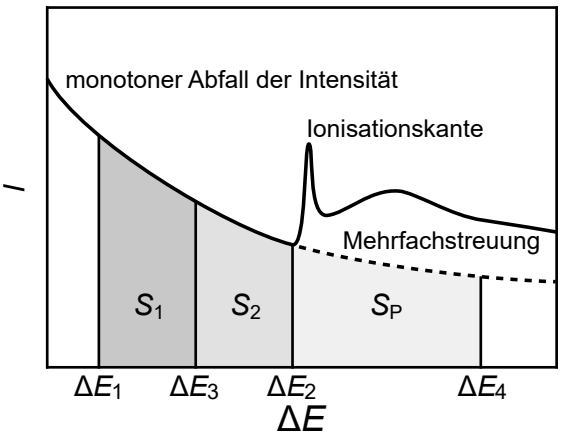


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der Drei-Fenster-Methode zur Erstellung von Elementkarten über eine Ionisationskante eines Elements. Angegeben ist der Verlauf der Intensität I als Funktion des Energieverlusts ΔE. Die drei Energiefenster sind durch die integrierten Intensitäten S_1, S_2 und S_P bezeichnet und mit verschiedenen Grauwerten hinterlegt. Die Integrationsgrenzen sind hierbei mit ΔE_1 bis ΔE_4 angegeben. In der Darstellung der Ionisationsintensität wurde die Mehrfachstreuung berücksichtigt.

sierenden Elektronen entspricht. Solche Fenster erstrecken sich über 20 eV bis 30 eV, da die inelastische Mehrfachstreuung aufgrund der zu vernachlässigenden Streurichtung für zusätzliches Signal hinzugenommen werden kann. Ein variabler Spalt als Energiefilter kann entsprechend auf die Energiebreite der einzelnen Fenster eingestellt werden. Allerdings verringert das Hintergrundsignal (S_P in Abbildung 3.10) den Materialkontrast im Bild. Durch eine ESI Aufnahme an drei Energiefenstern $\Delta E_3 - \Delta E_1$, $\Delta E_2 - \Delta E_3$ und $\Delta E_4 - \Delta E_2$ kann die Hintergrundintensität S_P an der Ionisationskante kompensiert werden. Der Hintergrund kann durch einen monotonen Abfall mit den Parametern A und r beschrieben werden.

$$I(\Delta E) = A\,\Delta E^{-r} \tag{3.46}$$

Ziel ist es nun, die Parameter A und r aus den integrierten Intensitäten S_1 und S_2 zu bestimmen. Diese entsprechen den experimentell gemessenen Intensitäten der ESI Aufnahmen in den jeweiligen Energiefenstern. Das geometrische Mittel ist eine gute Näherung für den Zusammenhang in Gleichung 3.46 und kann für beide integrierten Intensität analog beschrieben werden.

$$S_1 \cong (\Delta E_3 - \Delta E_1)\,(I(\Delta E_3) I(\Delta E_1))^{-\frac{r}{2}} \tag{3.47}$$

$$S_2 \cong (\Delta E_2 - \Delta E_3)\,(I(\Delta E_2) I(\Delta E_3))^{-\frac{r}{2}} \tag{3.48}$$

$$\Rightarrow \frac{S_1}{S_2} \approx \frac{(\Delta E_3 - \Delta E_1)}{(\Delta E_2 - \Delta E_3)} \left[\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2}\right]^{-\frac{r}{2}} \tag{3.49}$$

Ist $\Delta E_3 = \frac{1}{2}(\Delta E_1 + \Delta E_2)$ gerade die Mitte von ΔE_1 und ΔE_2, was experimentell leicht umzusetzen ist, erhält man einen sehr einfachen Zusammenhang.

$$\frac{S_1}{S_2} \approx \left[\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2}\right]^{-\frac{r}{2}} \tag{3.50}$$

$$\Rightarrow r \approx 2\frac{\log(S_1/S_2)}{\log(\Delta E_2/\Delta E_1)} \tag{3.51}$$

Laut Egerton entspricht diese Näherung für $r = 2$ exakt dem analytischen Integral von Gleichung 3.46. Für größere Werte von r liegt der systematische Fehler unter 1 % [Ege11]. Mit Gleichung 3.51 kann nun der Parameter A bestimmt werden.

$$A = \frac{(1-r)(S_1 + S_2)}{(\Delta E_2^{(1-r)} - \Delta E_1^{(1-r)})} \tag{3.52}$$

Aus den Parametern A und r kann nun der Hintergrund S_P mit Hilfe von Gleichung 3.46 extrapoliert und durch eine pixelweise Subtraktion der jeweiligen Grauwerte in der ESI Aufnahme abgezogen werden.

$$S_\mathrm{P} = \frac{A}{1-r}\left(\Delta E_4^{(1-r)} - \Delta E_2^{(1-r)}\right) \tag{3.53}$$

Als Ergebnis erhält man die Elementkarte des entsprechenden Elements. Der Energieverlustwert für die Ionisation von Atomen ist vergleichsweise hoch ($> 100\,\mathrm{eV}$). Gleichung 3.46 besagt jedoch, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) mit steigendem Energieverlust ΔE je nach r sehr stark abfällt [Ege11]. Zur Visualisierung von Materialkontrast anhand von Ionisationskanten ist daher eine hohe Elektronendosis nötig (s. Abbildung 5.1). Das SNR kann durch eine Optimierung der Energiefenster verbessert werden [Kot98]. Für organische Materialien ist die Anregung von Niedrigenergieverlustsignalen für eine Visualisierung der Materialverteilung aufgrund des höheren SNR vorzuziehen, da es für die weitere Analyse vorteilhafter ist (s. Abschnitt 5.2.3). Wie bereits erwähnt, muss hierfür ein Verlust des Auflösungsvermögens in Kauf genommen werden. Die räumliche Auflösung bei Anregungen von π- und σ-Plasmonen ist trotz der Delokalisation ausreichend.

3.3.3 Multivariate statistische Analyseverfahren

Die Charakterisierung organischer Mischschichten mittels aTEM ergibt multidimensionale Datensätze mit 40 ESI Bildern zu 1000x1000 Pixeln. Eine manuelle Analyse von ESI Datensätzen ist daher nicht möglich. Aus diesem Grund werden dafür seit vielen Jahren Verfahren der multivariaten statistischen Analyse (MSA) eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden bereits vorhandene Methoden genutzt, die in der Ver-

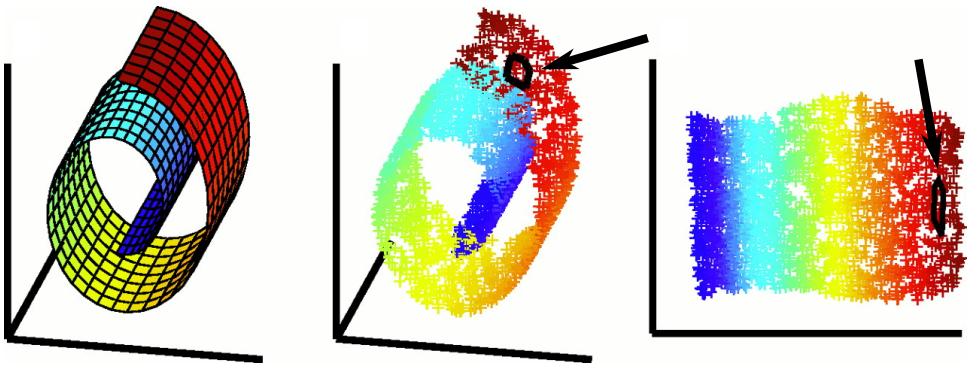


Abb. 3.11: Illustration der Problematik nicht-linearer Dimensionsreduktion von multidimensionalen Datensätzen. Gezeigt ist ein multidimensionaler Datensatz mit einer eingebetteten 2D Untermannigfaltigkeit. Ein nicht-linearer Algorithmus erkennt die lokale Korrelation der Datenpunkte (schwarzer Pfeil) und dadurch die eingebettete Untermannigfaltigkeit. Schließlich stellt der Algorithmus die Untermannigfaltigkeit in der entsprechend niedrigeren Dimension dar. Abbildung mit Genehmigung von [Row00]. Urheberrecht AAAS (2000).

gangenheit erfolgreich auf FA basierte Mischschichten angewendet wurden [Pfa11]. Eine Weiterentwicklung und Anwendung neuer MSA Verfahren erfolgte in einer anderen Arbeit [Kam21a]. Daher seien an dieser Stelle nur die wesentlichen Merkmale zusammengefasst. Für die weiteren Details wird auf die angegebene Literatur verwiesen.

Der verwendete MSA-Algorithmus wird auf einer Teilmenge eines multidimensionalen Datensatzes trainiert wie beispielsweise auf Teilen einer ESI Serie in Abschnitt 5.2.3. Durch die manuelle Auswahl dieser Trainingsspektren auf Basis der Zugehörigkeit zu erwarteten Materialphasen spricht man von überwachter MSA. Durch Lernen an zufällig ausgewählten Teilsätzen oder am ganzen Datensatz kommt nichtüberwachte MSA zum Einsatz. Der bekannteste Algorithmus beruht auf der sogenannten Hauptkomponentenanalyse (PCA)[10], der auf Datensätze der EF-TEM angewendet wurde [Abd10, Bon99, Bos06]. Dabei handelt es sich um eine lineare Koordinatentransformation, die beginnend mit der größten Varianz im Datensatz sukzessive neue orthogonale Basisvektoren (Komponenten) bestimmt. Die wesentlichen Informationen befinden sich in den ersten Komponenten, wobei die Übrigen das Rauschen beschreiben. Dieses Verfahren eignet sich demnach grundsätzlich für eine Entrauschung von ESI Bildern, wie es auch in dieser Arbeit umgesetzt wurde. Die Hauptschwierigkeit besteht dennoch in der Auswahl der Komponenten, die vernachlässigt werden sollen. In dieser Arbeit ist dies durch die visuelle Ellenbogenmethode durchgeführt worden [Gav17, Pot19].

[10] Abkürzung für die englische Bezeichnung principal component analysis

Nachteil der PCA ist jedoch, dass dadurch wesentliche physikalische Unterschiede in nicht-linearen Untermannigfaltigkeiten der Datensätze nicht erkannt werden. Dies ist in Abbildung 3.11 illustriert. Durch ein globale lineare Koordinatentransformation lässt sich die eingebettete 2D Untermannigfaltigkeit des multidimensionalen Datensatzes nicht darstellen. Ein nicht-linearer lokaler Algorithmus wie beispielsweise lokale lineare Einbettung (LLE) erkennt die Korrelation eng beieinander liegender Datenpunkte dieser Untermannigfaltigkeit und kann diese anschließend in einer entsprechend geringeren Dimension darstellen. Neben LLE existieren noch zahlreiche weitere nicht-lineare Algorithmen [Bis06] zur Analyse multidimensionaler Daten, auf die an dieser Stelle nicht weiter eingegangen wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Klassifizierung ein überwachtes Random-Forest-Verfahren auf Basis der LLE angewendet, welches in der Software ilastik implementiert ist [Som11] (s. Abschnitt 5.2.5).

3.4 Kryo-Elektronentomographie

Die bisher genannten Charakterisierungsverfahren der Elektronenmikroskopie erzeugen 2D Projektionen von 3D Objekten. Eine vollständige Strukturanalyse von Kristallen oder auch eine Visualisierung der 3D Materialverteilung in organischen Schichten ist damit allein nicht möglich. Diese abbildenden Verfahren können jedoch mit Tomographie kombiniert werden, um die Probe in drei Dimensionen zu rekonstruieren [Gor11]. Dies ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Hierbei wird jeweils die Fouriertransformierte der Probe (reziproker Raum) und der Rekonstruktion schematisch betrachtet. Daran wird eher ersichtlich, welche Information über die Probe durch die Tomographie in die Rekonstruktion transferiert wird. Die Fouriertransformierte der 3D Rekonstruktion kann über Gleichung 3.43 berechnet werden.

Für die Tomographie wird die Probe nach einem zuvor gewählten Kippschema im Bereich von $-60\,^\circ$ und $+60\,^\circ$ gekippt. Aufgrund der rasch zunehmenden relativen Dicke hin zu höheren Kippwinkeln wurden in der vorliegenden Arbeit oberhalb von $60\,^\circ$ bzw. unterhalb von -60 ° keine Bilder aufgenommen. Wie bereits in Abschnitt 3.3 diskutiert wurde, führt eine höhere Probendicke zu einer verstärkten Mehrfachstreuung, so dass die Information in den Bildern bei hohen Kippwinkeln nicht mehr zuverlässig bestimmbar ist. Darüber hinaus ist der Defokus Δf bei hohen Kippwinkeln stark ortsabhängig. Je nach Vergrößerung ist eine Kompensation dieser Ortsabhängigkeit nicht möglich, so dass dadurch einzelne Bilder der Kippserie für die Rekonstruktion gegebenenfalls entfernt werden müssen. In Anbetracht dessen, dass für die Durchführung einer Rekonstruktion keine vollständige Kippserie von $0\,^\circ$ bis $180\,^\circ$ erforderlich ist, kann auf einen Teil der Information verzichtet werden. Dies äußert sich in der Fouriertransformierten der Rekonstruktion in sogenannten fehlenden Keilen. Ist dennoch

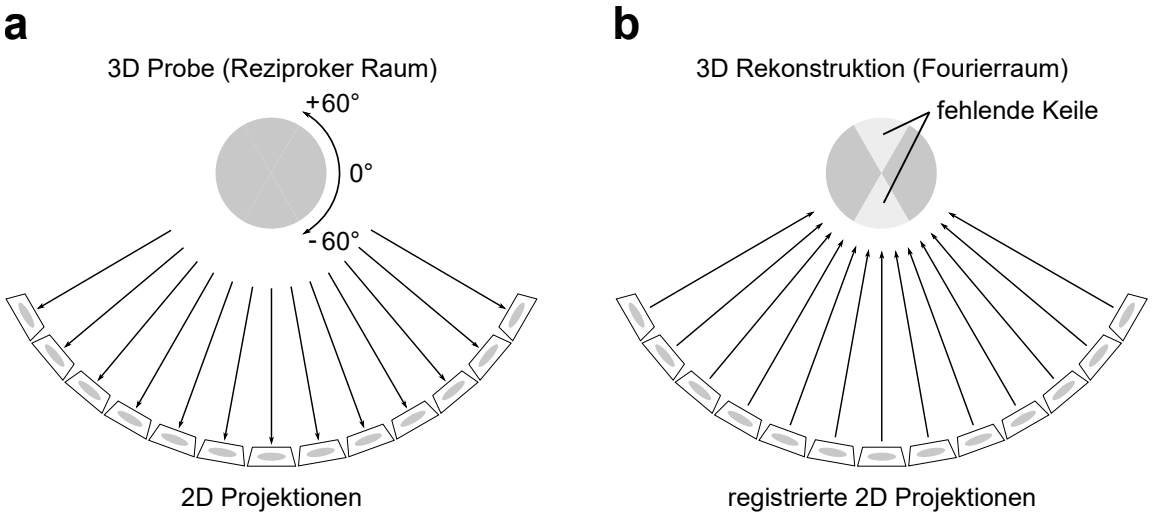


Abb. 3.12: Schematische Darstellung von Tomographie und Rekonstruktion einer 3D Probe. a Die Probe, dargestellt als deren Fouriertransformierte, wird nach einem Kippschema sukzessive gekippt, so dass ausreichend 2D Projektionen im Kippbereich zwischen $-60\,^\circ$ und $+60\,^\circ$ vorhanden sind. **b** Nach Registrierung der 2D Projektion wird das Probenvolumen über einen Algorithmus rekonstruiert wie beispielsweise über die simultane iterative Rekonstruktionstechnik (SIRT). Dabei werden Informationen in den sogenannten fehlenden Keilen im Fourierraum nicht rekonstruiert, da hierfür die notwendigen 2D Projektionen bei den entsprechenden Kippwinkeln fehlen.

ein Zugang zu diesen Informationen nötig, muss entweder die Tomographie über zwei Achsen durchgeführt werden [Mas97] oder die Probe entsprechend präpariert werden, damit deren Dicke bei jedem Kippwinkel gleich ist [Pfa15]. Vor- und Nachteile dieser Ansätze werden in Kapitel 6 detailliert diskutiert. Kippschemata können uni- oder bidirektional sein und mit beliebigen Winkelinkrementen typischerweise zwischen $0{,}5\,^\circ$ und $5\,^\circ$ durchgeführt werden [Hag17]. Welches Kippschema mit welchen Winkelinkrementen im Einzelfall am besten ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Einer davon ist die maximal verwendbare Elektronendosis bevor die Probe für weitere Aufnahmen zu stark geschädigt ist. Ein weiterer Faktor ist die Mindestzahl m an Bildern bei verschiedenen Kippwinkeln, die bei gegebenen Durchmesser D des zu rekonstruierenden Objekts und vorhandener Auflösung d benötigt wird.

$$m = \pi \frac{D}{d} \tag{3.54}$$

Dies ist in der Tomographie als das Crowther-Kriterium bekannt und dient als eine grobe Abschätzung für die Aufnahme einer Kippserie von $0\,^\circ$ bis $180\,^\circ$ [Cro70]. Die Wahl des Kippschemas besteht also in einem sinnvollen Kompromiss zwischen mehreren Faktoren, die in Kapitel 6 im Detail für die vorliegende Arbeit erläutert werden. Durch entsprechende Maßnahmen wie beispielsweise einer Kühlung der

Probe kann die maximal verwendbare Elektronendosis erhöht werden [Pfa13]. Die Kryo-Elektronenmikroskopie wurde ursprünglich für die Charakterisierung biologischer Proben entwickelt. Da eine Einbettung der Proben in Harz die biologischen Strukturen unter anderem nicht so gut erhält wie beispielsweise Wasser, wurde ein komplexer Einkühlmechanismus entwickelt. Dabei entstehen wenige Eiskristalle, die eine Charakterisierung der Proben im TEM erschweren [Gan12, Dod17]. Die in dieser Arbeit betrachteten Schichten benötigen diesen Mechanismus zwar nicht, aber eine Erhöhung der maximal verwendbaren Elektronendosis ist für die Rekonstruktion organischer Kristalle notwendig, die sehr empfindlich gegenüber dem Elektronenstrahl sind (s. beispielsweise Abschnitt 4.3.2).

In der Praxis muss bei jedem Kippwinkel die Probe neu auf den Strahl ausgerichtet werden. Gegebenenfalls sind eine Anpassung des Fokus, eine Verschiebung des Elektronenstrahls, eine Vergrößerung oder andere Maßnahmen erforderlich, um das nächste Bild der Kippserie aufzunehmen. Diese Verfahren können heutzutage automatisiert durchgeführt werden. Wie zuverlässig jedoch eine automatisierte Kippserie funktioniert, kann auch über die Wahl des Kippschemas beeinflusst werden [Hag17]. Um aus der Serie die Rekonstruktion zu berechnen, sollten die einzelnen Bilder pixelgenau registriert werden. Bei der Präparation werden beide Oberflächen der Probe mit Goldpartikeln benetzt, die es dem Registrierungsalgorithmus erlauben den Kippvorgang zu verfolgen und die Bilder aufeinander abzustimmen.

Nach erfolgreicher Registrierung wird aus den 2D Projektionen das Volumen der Probe rekonstruiert. Wie bereits bei der mehrdimensionalen Fourieranylse von Hellfeld TEM Bildern, wird dies auch hier als ein diskretisiertes Problem betrachtet. Jede 2D Projektion besteht aus diskreten Pixeln mit Grauwerten. Dementsprechend ergibt sich für die 3D Rekonstruktion ein Volumen aus diskreten Voxeln mit Grauwerten. Für die Berechnung der Rekonstruktion bieten sich algebraische Methoden an, die von Beginn an mit diskreten Werten arbeiten und sich am besten über Matrizen und Vektoren beschreiben lassen.

$$\mathbf{A}\boldsymbol{x} = \boldsymbol{b} \tag{3.55}$$

Der n-dimensionale Vektor $\boldsymbol{x}$ entspricht dem ursprünglichen Objekt, also dem zu rekonstruierenden Probenvolumen. Der m-dimensionale Vektor $\boldsymbol{b}$ entspricht den 2D Projektionen aus der Messung und die $n \times m-$Matrix $\mathbf{A}$ beschreibt den Abbildungs- oder Projektionsprozess. Mit der Aufstellung dieses linearen Gleichungssystems 3.55 wird gleichzeitig angenommen, dass alle Voxel x_i zur Erzeugung aller 2D Projektionen $\boldsymbol{b}$ beitragen. Die Matrix $\mathbf{A}$ ist hierbei nur spärlich besetzt, was eine Lösung des linearen Gleichungssystems 3.55 grundsätzlich erleichtert, da die meisten Einträge der Matrix $\mathbf{A}$ Null sind. Aufgrund der hohen Dimensionalität des Datensatzes

ist die Lösung des Gleichungssystem 3.55 zeitaufwendig und wird daher am besten iterativ gelöst. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür die simultane iterative Rekonstruktionstechnik (SIRT)[11] eingesetzt [Gil72]. Beginnend mit dem Startwert $\boldsymbol{x} = \mathbf{0}$ führt der Algorithmus abwechselnd eine Vor- und Rückprojektion aus, was mit einer Aktualisierungsgleichung beschrieben werden kann.

$$\boldsymbol{x}^{(t+1)} = \boldsymbol{x}^{(t)} + \mathbf{C}\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{R}(\boldsymbol{b} - \mathbf{A}\boldsymbol{x}^{(t)}) \tag{3.56}$$

Hierbei sind $\mathbf{C}$ und $\mathbf{R}$ jeweils eine $n \times n-$ bzw. $m \times m-$Gewichtungsmatrix, auf deren Diagonalen inverse Summen der Abbildungsmatrix $\mathbf{A}$ stehen.

$$c_{jj} = \left(\sum_i a_{ij} \right)^{-1} \tag{3.57}$$

$$r_{ii} = \left(\sum_j a_{ij} \right)^{-1} \tag{3.58}$$

Die Vorprojektion wird durch die Multiplikation $\mathbf{A}\boldsymbol{x}^{(t)}$ beschrieben, die anschließend von der gemessenen Projektion $\boldsymbol{b}$ subtrahiert wird. Die Differenz wird zurück projiziert, was im Wesentlichen über die Multiplikation mit $\mathbf{A}^{\mathrm{T}}$ geschieht. $\mathbf{C}$ und $\mathbf{R}$ stellen hierbei lediglich eine Gewichtung dar. So ergibt sich der Korrekturfaktor für die Rekonstruktion $\boldsymbol{x}^{(t)}$. Neben SIRT gibt es noch weitere Rekonstruktionsalgorithmen wie beispielsweise die simultane algebraische Rekonstruktionstechnik (SART) [And84].

[11] Englisch simultaneous iterative reconstruction technique

4. Referenzuntersuchungen reiner organischer Materialschichten

Im Rahmen dieses Kapitels werden die Erkenntnisse aus Experimenten mit reinen Materialschichten diskutiert. Diese sind für die darauf folgenden Diskussionen grundlegend und werden als Referenz herangezogen. Zunächst wird neben der Notwendigkeit auch die Problematik solcher Referenzuntersuchungen diskutiert, da die im vorigen Kapitel vorgestellten Untersuchungsmethoden in ihrer Aussagekraft teilweise begrenzt sind. Außerdem sind sie für die Charakterisierung reiner organischer Materialschichten zum Teil anders geeignet als für organische Mischschichten, in welchen mindestens zwei verschiedene Materialien kombiniert werden. Anschließend folgt eine detaillierte Beschreibung der Protokolle zur Probenherstellung und -präparation sowie der durchgeführten Experimente. Es werden die Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie unter weitem streifenden Einfallswinkel (GIWAXD), der Elektronendiffraktometrie (ED), der Hellfeld Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) diskutiert. Einen wesentlichen Bestandteil bildet dabei die Diskussion über die Schädigung von Kohlenstoffmaterialien durch die Wechselwirkung mit hochenergetischen Elektronen. Darüber hinaus wird für den weiteren Verlauf dieser Arbeit erläutert, inwiefern die Ergebnisse für die Visualisierung der Morphologie organischer Mischschichten relevant sind.

4.1 Notwendigkeit und Problematik von Referenzuntersuchungen

Die Kombination aus je einem Donor- und Akzeptormaterial in der aktiven Schicht eines elektronischen Bauteils bildet einen sinnvollen Kompromiss zwischen Herstellung und Optimierung der Performanz eines Bauteils. Die beiden Materialien sind so gewählt, dass sich ihre komplementären Eigenschaften zu Gunsten einer besseren Funktion des Bauteils ergänzen. Gleichzeitig bleibt die Komplexität des Systems auf einem Niveau, das eine Charakterisierung und eine daraus resultierende Beschreibung der Morphologie der aktiven Schicht erlaubt. Die Funktion eines Bauteils hängt unter anderem von der Photonenabsorption, HOMO und LUMO Niveau und der Leitfähigkeit der jeweiligen Materialien, sowie von den Wechselwirkungseigenschaften der Moleküle ab [Mor78, Zuo18, Li18, Lin14]. Insbesondere bei Nicht-Fulleren Akzeptoren (NFAen) können durch das Design der Endgruppen eines Moleküls einzelne oder mehrere der genannten Materialeigenschaften gezielt angepasst werden,

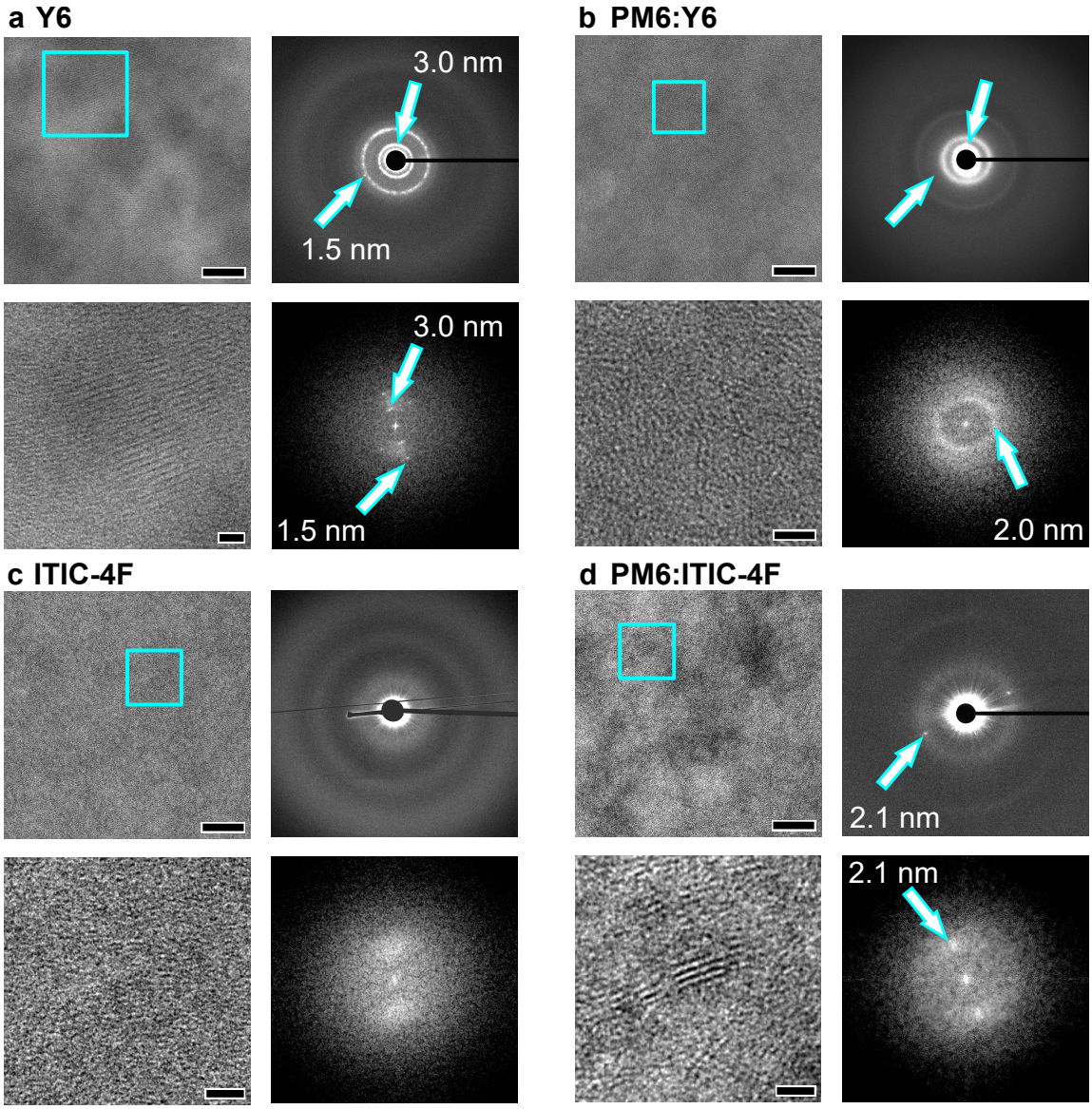


Abb. 4.1: Vergleich der Kristallinität der Akzeptormaterialien ITIC - 4F und Y6 jeweils in einer reinen Materialschicht und in der Mischschicht mit dem Polymer PM6. a Hellfeld TEM Aufnahme einer reinen Y6 Schicht. Die Skala entspricht 50 nm. Der hellblau markierte Bereich ist darunter vergrößert mit dem daraus berechneten Leistungsspektrum dargestellt. Die Skala des vergrößerten Bildes entspricht 10 nm. Die Pfeile im Leistungsspektrum zeigen auf die Raumfrequenzen, die sich aus den periodischen Strukturen mit den Abständen 1,5 nm und 3,0 nm des vergrößerten Bereichs ergeben. Dieselben Abstände sind auch in dem Elektronendiffraktogramm neben der ersten Hellfeldaufnahme zu sehen und mit Pfeilen markiert. Y6 zeigt in der reinen Materialschicht semikristalline Phasen. **b** Entsprechende Aufnahmen wie in **a** für eine PM6:Y6 Mischschicht, in der die in **a** gefundenen periodischen Strukturen von Y6 nicht zu finden sind. Die Pfeile deuten auf die fehlenden Ringe im Diffraktogramm. Die sichtbaren Ringe können dem Polymer PM6 zugeordnet werden (s. Abbildung 4.3 **c**). Die Kameralänge der Diffraktogramme in **a** und **b** ist gleich. **c** und **d** zeigen die entsprechenden Aufnahmen für ITIC - 4F und PM6, welche ein zum Y6-System gegensätzliches Verhalten zeigen. In der reinen Schicht ist ITIC - 4F amorph, in Kombination mit dem Polymer PM6 kristallisiert ITIC - 4F. Die Interpretation von **c** und **d** wird von ESI Bildgebung in Abbildung 5.9 in Abschnitt 5.3.3 gestützt. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt.

wie beispielsweise die Bandlücke für die Anregung im optischen Wellenlängenbereich [Yao17, Fen17, Dai17, Zha17b, Li17, Yi17]. Auf diese Weise kann das Gesamtabsorptionsspektrum einer Solarzelle im Blick auf das Sonnenspektrum optimiert werden, ohne Materialsynthese und Bauteilherstellung wesentlich zu verändern. Eine Veränderung der Molekülendgruppen beeinflusst jedoch auch die Wechselwirkungseigenschaften der Moleküle, welche neben dem Herstellungsprozess die Morphologie der aktiven Schicht eines Bauteils wesentlich verändern. Für eine Mischschicht bedeutet dies den Unterschied, ob ein Material in der Mischschicht kristalline, semikristalline, polymorphe oder amorphe Materialphasen bildet und ob es sich auf der Nanometerskala gut mit einem anderen Material mischen lässt. Für die Korrelation von morphologischen Parametern der aktiven Schicht und der Funktion des Bauteils ist daher die Kenntnis der relevanten Materialeigenschaften ebenso wichtig wie die Kenntnis der Morphologie selbst. Zum Beispiel kann die Leitfähigkeit eines Materials eine eher unvorteilhafte Materialverteilung kompensieren [Str20]. Die Leitfähigkeit hängt dabei nicht nur von der Orientierung und Verteilung der Moleküle in einer Mischschicht ab, sondern in erster Linie von dem Moleküldesign des Materials. Eine solche Erkenntnis bildet die Basis für das Auffinden von anderen Herstellungsverfahren zur Optimierung der Morphologie. Im umgekehrten Fall kann eine Anpassung des Moleküldesigns angebracht sein.

Zur Charakterisierung und Beschreibung der Morphologie von organischen Mischschichten aus je einem Donor- und Akzeptormaterial ist ein Vorwissen über die jeweiligen Materialeigenschaften der einzelnen Materialien also notwendig. Dieses Vorwissen wird für gewöhnlich experimentell gewonnen. Dafür verwendete Charakterisierungsmethoden wurden in Abschnitt 3 vorgestellt. Ein Vergleich der Charakterisierungsergebnisse reiner Materialien liefert Ansätze, die sich im nächsten Schritt beispielsweise für eine Visualisierung der Materialverteilung mittels aTEM verwenden lassen.

Hierbei ist zu beachten, dass sich Moleküle in einer Mischschicht im Allgemeinen anders verhalten als in einer reinen Materialschicht, da zusätzlich die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Molekülen zu berücksichtigen ist. Dies kann die intrinsische Verdrehung einzelner Moleküle zu verschiedenen Isomeren betreffen sowie die Anordnung und Orientierung der Moleküle zueinander. Ein Material, das in einer reinen Schicht semikristalline Phasen bildet, kann in einer Mischschicht amorphe Phasen bilden und umgekehrt. In Abbildung 4.1 ist zu sehen, dass der Akzeptor ITIC - 4F in reinen Schichten amorph vorliegt, in Kombination mit dem Polymer PM6 jedoch kristallisiert (s. insbesondere Abbildung 5.9 in Abschnitt 5.3.3). Der Akzeptor Y6 hingegen zeigt in reiner Schicht sehr ausgeprägte semikristalline Phasen, welche in Kombination mit dem Polymer PM6 nicht zu finden sind. Die Kameralänge der Diffraktogramme in Abbildung 4.1 a und b ist gleich, so dass man deutlich sehen kann,

dass die Y6 Signale in der reinen Schicht nicht in der Mischschicht mit PM6 zu finden sind. Die dort sichtbaren Signale sind hingegen nicht in der reinen Y6 Schicht zu finden, dafür aber in Diffraktogrammen von reinen PM6 Schichten (s. Abbildung 4.3 c). Infolgedessen sind periodische Strukturen in PM6:ITIC - 4F Mischschichten eher dem Polymer zuzuordnen. Ähnlichkeiten der kombinierten Materialien, beispielsweise in der atomaren Zusammensetzung und den Gitterebenenabständen der jeweiligen Kristalle, erschweren die Interpretation der Ergebnisse zusätzlich. Das zeigt sich daran, dass die Hellfeld TEM Aufnahmen in Abbildung 4.1 einen ähnlichen Kontrast aufweisen, der hauptsächlich auf Dicke- und Dichteunterschiede zurückzuführen ist. In Kapitel 5 wird gezeigt, wie dieses Problem durch spektroskopische Bildgebung umgangen werden kann. Die sich daraus ergebende Konsequenz für das in dieser Arbeit eingehend betrachtete Materialsystem PBDB - T:ITIC ist, dass ITIC einen Polymorph bilden kann, der einen ähnlichen Netzebenenabstand aufweist wie die Kristalle des Polymers PBDB - T. Dabei richten sich die Moleküle beider Materialien vorzugsweise auf Fläche parallel zum Substrat aus (s. Kapitel 6). Allerdings kristallisiert ITIC in der Mischschicht mit PBDB - T vorzugsweise zu genau jenem Polymorph mit dem ähnlichem Gitterabstand von PBDB - T [Kön20]. Ohne zusätzliche spektrale Informationen würden ITIC Kristalle fälschlicherweise einem Polymerkristall zugeordnet werden. Eine Übertragung der Ergebnisse aus Referenzmessungen kann demnach zu Fehlinterpretationen der Ergebnisse aus Experimenten mit Mischschichten führen.

Diese Beispiele veranschaulichen eindrücklich den Umstand, dass sich NFAen in reinen Materialschichten anders verhalten als in Mischschichten. Dies erschwert nicht nur die Interpretation der Ergebnisse, sondern führt auch zu Unterschieden bei der Korrelation der Morphologie der aktiven Schicht mit der Funktion des Bauteils. Um einer Fehlinterpretation der Daten entgegen zu wirken, ist eine Gesamtsicht aller Ergebnisse zu einem Materialsystem durch verschiedene Charakterisierungsverfahren notwendig. Die Wahl des Verfahrens kann je nach Materialsystem unterschiedlich ausfallen. In allen Fällen ist entscheidend, dass eine Interpretation nicht von den Ergebnissen der Referenzmessungen allein bestimmt wird.

4.2 Methoden

4.2.1 Probenpräparation

Wenn nicht anders angegeben erfolgte die Herstellung reiner Materialschichten im Reinraum des Centre for Advanced Materials an der Heidelberg Universität. Auf diese Weise konnte die Zeit zwischen Herstellung und Transfer der Materialschichten zum Elektronenmikroskop möglichst kurz gehalten werden. Die Herstellung der

Mischschichten geschah in anderen Laboren nach einem ähnlichen Protokoll, wie im folgenden angegeben. Auf die Unterschiede wird im nächsten Kapitel genauer eingegangen. Aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Rotationsbeschichter in den verschiedenen Laboren können beispielsweise die Rotationsgeschwindigkeiten geringfügig abweichen. Daher dient die Dicke einer hergestellten Schicht als Vergleichsbasis zwischen den verschiedenen Laboren.

Borsilikat-Gläser beschichtet mit einer 15 Ω/sq Indiumzinnoxid (LUMTEC, Luminescence Technology Corporation) dienten als Substrat. Die erste Reinigung der Substrate geschah jeweils in einem Ultraschallbad mit den Lösungsmitteln in der Reihenfolge Aceton (ACS reagent, ≥99.5 %, Sigma-Aldrich), Isopropanol (anhydrous, 99.5 %, Sigma-Aldrich) und destilliertem Wasser. Nach ausreichender Trocknung befanden sich die Substrate im Anschluss für 1 min in einem Sauerstoffplasma bei 100 W (RIE-1701, Nordson) bzw. 10 min in einem thermischen Ozonreiniger (PSDP-UVT, Novascan Technologies, Inc.). Die gereinigten Substrate wurden mittels eines Rotationsbeschichters (POLOS200 Advanced, SPS-Europe) an Luft mit Poly (3,4 − ethylenedioxythiophene) − poly (styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) (CLEVIOSTM AI 4083, Heraeus Holding GmbH) bei 1500 U/min zu einer nominalen Dicke von etwa 50 nm beschichtet. Vor der Beschichtung wurde die PEDOT:PSS Lösung durch einen Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm Nylon, VWR) gereinigt. Nach der Rotationsbeschichtung trockneten die Substrate 20 min bei 120 °C auf einer Heizplatte (MCS 77, Ingenieurbüro CAT, M. Zipperer GmbH). In einer Handschuhbox wurden die Substrate mittels eines Rotationsbeschichters desselben Typs wie zuvor mit einem Material bei 9500 U/min für 2 min in inerter Stickstoffatmosphäre beschichtet. Die nominale Schichtdicke betrug anschließend ca. 35 nm. Soweit nicht anders angegeben, wurden kommerziell erhältliche Materialien der Firma 1-Material – Organic Nano Electronic verwendet. Die organischen Materialien wurden vor der Beschichtung in Chlorbenzol (anhydrous, 99.8 %, Sigma-Aldrich) gelöst und mindestens 12 h bei 80 °C gerührt (650 U/min). Die Gesamtkonzentration betrug dabei 10 g/l. Nach der Beschichtung trockneten die Substrate mindestens weitere 12 h bei Zimmertemperatur in inerter Stickstoffatmosphäre. Die Verwendung anderer Lösemittel, zusätzlicher Colösungsmittel oder ein Tempern der Substrate nach der Beschichtung ist an entsprechender Stelle angegeben.

4.2.2 Röntgenbeugung unter streifendem Einfallswinkel

Die Röntgendiffraktometrie unter weitem streifenden Einfallswinkel (GIWAXD) erfolgte durch Tomoyuki Koganezawa und Prof. Noriyuki Yoshimoto (Department of Physical Science and Materials Engineering, Iwate University, Ueda Morioka 020 8551, Japan) in der Industrial Application Division des Synchrotron Radiation Rese-

arch Institute (JASRI) in Sayo, Hyogo 679-5198, Japan. Dabei streifte Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von 0,1 nm die Materialschicht unter einem Einfallwinkel von 0,13 ° zur Substratoberfläche. Zum Nachweis gestreuter Röntgenphotonen diente ein sensitiver 2D Röntgendetektor (PILATUS 300K,DECTRIS).

4.2.3 Spektroskopie, Elektronenbeugung und Hellfeldbildgebung

Die Charakterisierung der Schichten erfolgte mit dem KRONOS, einem Libra 200 MC Cryo DMU (Carl Zeiss Microscopy GmbH) mit eingebautem CETCOR (CEOS GmbH), am Centre for Advanced Materials der Heidelberg Universität. Dafür wurden kleine Stücke der Materialschichten mit destilliertem Wasser vom Substrat gelöst. Das wasserlösliche PEDOT:PSS wurde dabei größtenteils von den Schichtstücken entfernt, die danach auf der Wasseroberfläche schwammen. Anschließend konnten einzelne Stücke mit einem Kupfernetzchen mit perforiertem Kohlefilm (QUANTIFOIL, Quantifoil Micro Tools GmbH) aufgenommen werden. Für eine bessere Aufnahme der Probenstücke wurden die Kupfernetzchen zuvor mittels Luftplasma (20 s bei 40 W) mit einem Niederdruckplasmagerät (Zepto, Diener electronic GmbH + Co. KG) hydrophilisiert. Im Falle der Dotandenmaterialien O-BnO-DMBI und O-AzBnO-DMBI war dieses Verfahren nicht erfolgreich, weshalb die Kupfernetzchen auf einem Substrat direkt mit den jeweiligen Dotandenlösungen beschichtet wurden. Das Mikroskop ist mit einem korrigierten Spektrometer und einem Monochromator ausgestattet, bei dem je nach Anwendung unterschiedliche Monochromatorspaltblenden verwendet werden können. Die Beschleunigungsspannung konnte nach Bedarf auf 60 kV oder 200 kV eingestellt werden. Für Messungen, die zu vergleichen sind, wurde bei gegebener Beschleunigungsspannung dieselbe Beleuchtungsstufe gewählt. Zur Begrenzung des Beleuchtungsfeldes auf der Probe wurde eine Kondensorblende mit einem Durchmesser von 37,5 µm verwendet, wodurch eine ausreichende Beleuchtung der Kamera bei den verwendeten Vergrößerungen gegeben ist. Je nach Modus des Mikroskops wird das Bild auf einen Fluoreszenzschirm projiziert, der für die Datenaufnahme mit einer CMOS Kamera (TemCam-F416 (R), Tietz Video and Image Processing Systems GmbH) hochgeklappt werden kann.

Zur Optimierung der Energieauflösung bei der EELS wurde ein Monochromatorspalt von 0,5 µm verwendet. Mit optimalen Einstellungen kann eine Energieauflösung von bis zu 50 meV erreicht werden. Eine Filtereingangsblende mit einem Durchmesser von 10 µm vor dem Spektrometer wurde gewählt, um den Bereich der Probe zur Generierung eines Spektrums festzulegen. Über die Vergrößerung des Mikroskops konnte der von der Filtereingangsblende ausgewählte Bereich zusätzlich verändert werden. Die in den Filter eingehende Leuchtfeldgröße blieb dabei allerdings konstant. Für die Aufnahme von Spektren wurde die kleinste Ojektivblende mit einem Durchmes-

ser von 30 µm verwendet, um unter hohen Winkeln elastisch gestreute Elektronen herauszufiltern. Auf diese Weise werden Artefakte in der Nähe des Nullverlustsignals vermieden. Da Elektronen durch Ionisation von Atomen nach Gleichung 3.14 oder Anregung von Plasmonen nach Gleichung 3.15 erwartungsgemäß nach vorne gestreut werden ($\theta < 10\,\mathrm{mrad}$), gehen durch die Nutzung einer Objektivblende bei der Spektroskopie kaum inelastisch gestreute Elektronen verloren. Dies verbessert das Ausrichten zu mittelnder Spektren und damit auch die endgültige Energieauflösung, welche an entsprechender Stelle dieser Arbeit angegeben ist. Da Schwankungen der Beschleunigungsspannung die Energieauflösung gemittelter Spektren reduzieren, wurden die Einzelspektren mit Hilfe eines selbstgeschriebenen Makros (Jochen Kammerer, Centre for Advanced Materials, Universität Heidelberg) in der Kamerasoftware (EM-Menu, Tietz Video and Image Processing Systems GmbH) bei kurzen Belichtungszeiten aufgenommen. Anschließend konnten die Einzelspektren vor der Mittelung zueinander ausgerichtet werden ohne die Energieauflösung zu verringern.

Für Hellfeldaufnahmen wird ein Monochromatorspalt von 60 µm eingesetzt, um einen besseren Kompromiss zwischen Signalstärke und Energiebreite des Nullenergieverlustsignals zu erreichen. Für optimalen Phasenkontrast bei der Hellfeldbildgebung können inelastisch gestreute Elektronen mittels einer Spaltblende in der Energieebene des Spektrometers herausgefiltert werden. Die Breite des Spaltes entspricht je nach Anwendung einer Energie von 1 eV oder 2,5 eV in der kalibrierten Spektrenebene. Der eingebaute C_s-Korrektor erlaubt es, zusätzlich Linsenfehler wie Astigmatismus und Koma vollständig sowie die sphärischen Aberrationen der Objektivlinse auf unter 10 µm zu korrigieren. Dadurch wird nicht nur die räumliche Auflösung in der Bildebene des Objektives sondern auch die Delokalisation des Phasenkontrasts optimiert.

Die Aufnahme von Diffraktionsbildern erfolgte im Diffraktionsmodus mit denselben Einstellungen wie bei der Hellfeldgebung. Allerdings wurde eine geringere Beleuchtungsstufe sowie eine kleinere Kondensorblende mit einem Durchmesser von 15 µm verwendet, was die Qualität der Beugungsbilder verbesserte.

Mittels Mikro Dosis Fokussierung wurde sicher gestellt, dass die untersuchten Probenstellen zuvor unbestrahlt waren. Dadurch konnte gleichzeitig die Elektronendosis bestimmt werden, die bei einer Messung auf der Probenstelle verwendet wurde. Auf diese Weise ist die Schädigung der Kohlenstoffmaterialien in Abhängigkeit von der Elektronendosis untersucht worden. Darüber hinaus wurde die Kontamination der Probe durch den Elektronenstrahl mit Hilfe eines durch flüssigen Stickstoff gekühlten Cryo-Antikontaminators minimiert. Die Bildbearbeitung und Analyse der Daten erfolgte über selbst geschriebene Python Skripte (Jochen Kammerer et al., Centre for Advanced Materials, Heidelberg Universität) sowie durch die Anwendung der open source Software ImageJ (NIH, USA). Für eine erste Entrauschung von extremen

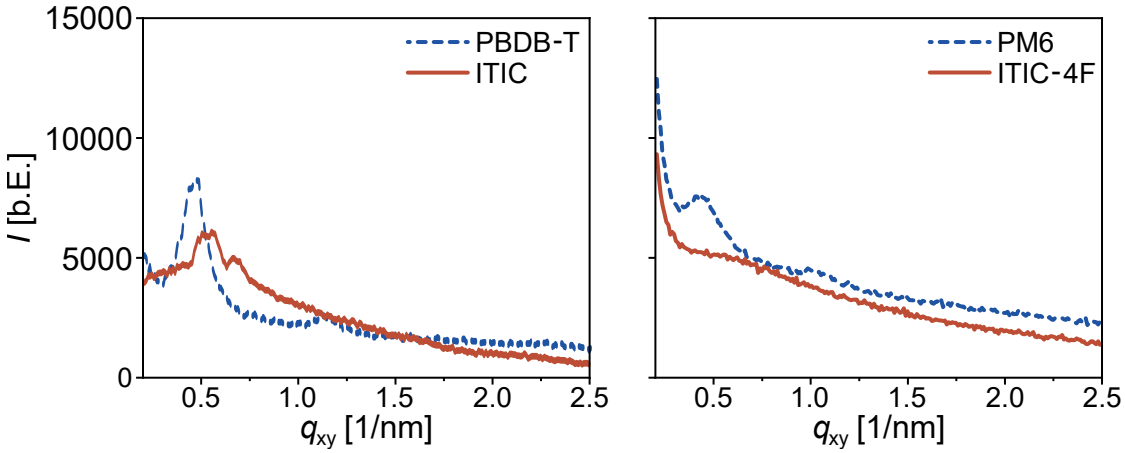


Abb. 4.2: GIWAXD IP Profile der reinen organischen Dünnschichten zum direkten Vergleich der Materialsysteme PBDB-T:ITIC und PM6:ITIC-4F. Das linke IP Profil zeigt den Vergleich reiner PBDB-T und ITIC Schichten, die deutlich Signale für Kristallinität in den reinen Schichten zeigen. Rechts entsprechend für reine PM6 und ITIC-4F Schichten, wobei für ITIC-4F ein amorphes Profil zu sehen ist. Die Daten wurden von Koganezawaet et al. (s. Abschnitt 4.2.2) für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

Grauwerten wurde ein Schwellenwertfilter auf alle Bilder angewendet. Diffraktogramme wurden durch Ellipsen angepasst und durch eine Ellipsen-Kreis-Transformation entzerrt. Nachdem etwaige Artefakte maskiert wurden, konnte die radiale Intensität in Abhängigkeit des Streuwinkels durch radiales Mitteln der entzerrten Diffraktogramme bestimmt werden.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Röntgen- und Elektronenbeugung

Die GIWAXD ist eine in der Festkörperphysik und Materialwissenschaft etablierte Charakterisierungsmethode, welche für die Untersuchung von organischen Dünnschichten angewendet wird (s. Abschnitt 3.1.2). Die Röntgenstrahlung wechselwirkt durch den streifenden Einfall mit dem dünnen organischen Material auf der Substratoberfläche. Je nach verwendeter Wellenlänge der Röntgenstrahlung gibt die Messung Aufschluss über unterschiedliche morphologische Parameter der Materialschicht. Mit dem Wellenlängenbereich von 1 nm bis 10 nm (weiche Röntgenstrahlung mit Energien zwischen 100 eV und 1000 eV) können aufgrund der Ionisationskanten verschiedener Elemente Aussagen über die mittlere Größe von Materialdomänen getroffen werden [Yan12, Guo13, MB14]. In diesem Fall spricht man von resonanter weicher Röntgendiffraktometrie. Dies ist allerdings nur möglich, wenn sich die elementare

Zusammensetzung der kombinierten Materialien ausreichend unterscheidet. Im Wellenlängenbereich von 0,1 nm bis 1 nm (harte Röntgenstrahlung mit Energien zwischen 1 keV und 10 keV) kann die Kristallinität in einer Materialschicht untersucht werden [MB14, Sch16]. Dabei handelt es sich jeweils um eine gemittelte Intensität im reziproken Raum des untersuchten Probenvolumens. Dieses Verfahren hat eine hohe statistische Aussagekraft, allerdings geht die laterale Information dabei verloren. Für diese Arbeit ist insbesondere die mittels GIWAXD untersuchte Kristallinität einer organischen Dünnschicht zum Vergleich mit den Ergebnissen aus der Elektronenmikroskopie von Bedeutung. Gitterabstände können über die Bragg-Gleichung 3.18 und die mittlere Größe von Kristallen über die Scherrer-Gleichung 3.20 aus der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung, den gemessenen Winkeln α_f, der Signalintensität und -halbwertsbreite bestimmt werden.

Abbildung 4.2 zeigt die mittels GIWAXD aufgenommenen IP Profile von reinen PBDB-T und ITIC sowie PM6 und ITIC-4F Schichten, welche aufgrund des Messaufbaus und der Detektorgeometrie direkt mit den Ergebnissen der ED und der Hellfeld TEM Bildgebung (s. nächsten Abschnitt) verglichen werden können. Die OP Profile von PM6 und ITIC-4F sind in Abbildung A.1 zu sehen und liefern abgesehen von einer erhöhten Signalintensität keine Hinweise auf zusätzliche Strukturinformationen der beiden Materialien. In beiden IP Profilen der Polymere PBDB-T und PM6 sind bei $q_\mathrm{xy} = 0{,}48\,1/\mathrm{nm}$ und $q_\mathrm{xy} = 1{,}00\,1/\mathrm{nm}$ deutliche Reflexionen zu sehen, welche einem Gitterabstand von etwa 2,1 nm und 1,0 nm entsprechen und den (1 0 0)-Ebenen bzw. (0 1 0)-Ebenen des jeweiligen Polymers zugewiesen werden können. Die beiden ITIC Derivate verhalten sich jedoch unterschiedlich. Der Akzeptor ITIC zeigt sichtbare Kristallabstände von 1,8 nm und 1,5 nm, welche den (1 0 0)-Ebenen und (0 0 1)-Ebenen zugeordnet werden können (s. Tabelle 4.1) [Han17]. ITIC-4F ist dagegen amorph. Da die Reflexionen der jeweiligen Gitterebenenabstände insbesondere bei ITIC eine sehr hohe Halbwertsbreite aufweisen, scheint es sich um eine Überlagerung von Reflexionen mehrerer kleiner Kristalle zu handeln, die eine unterschiedliche Gitterstruktur besitzen. Dies ist in Einklang mit atomistischen Simulationen zu ITIC [Han17]. ED erlaubt eine höhere Auflösung von Diffraktionssignalen, da das untersuchte Probenvolumen kleiner ist. Dadurch wird die durch GIWAXD gegebene hohe Statistik mit einer validen Interpretation durch die ED gestützt. Abbildung 4.3 zeigt jeweils die Elektronendiffraktogramme der derivaten Polymere PBDB-T und PM6 und der NFA Materialien ITIC und ITIC-4F. Dabei ist auffällig, dass abgesehen von ITIC die Beugungsreflexe aller Materialien auf eine vergleichsweise ungeordnete Anordnung der Moleküle hinweisen. Wenn sich geordnete Strukturen bilden, ergibt sich dafür nach der Scherrer-Gleichung 3.20 ein mittlerer Durchmesser von 5 nm bis 10 nm. Dass bei den Polymeren eine semikristalline Ordnung der Molekülketten und im Fall von ITIC-4F eine amorphe Anordnung der Moleküle vorliegt, wird im folgenden Abschnitt durch Hellfeldbildgebung bestätigt. Dies ist in Überein-

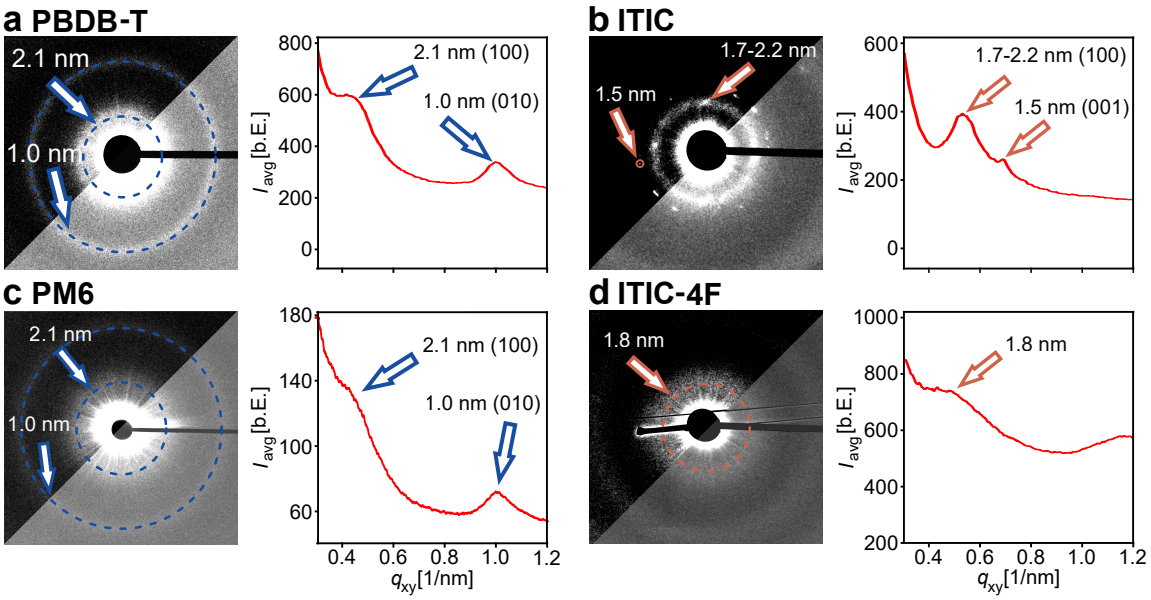


Abb. 4.3: Elektronen Diffraktogramme von 30 nm dicken reinen Materialschichten von PBDB-T und ITIC und deren Derivaten PM6 und ITIC-4F. Diffraktogramm und radial gemitteltes Profil von **a** PBDB-T, **b** ITIC, **c** PM6 und **d** ITIC-4F. Beugungsringe, für die nicht eindeutig entschieden werden kann, ob sie von amorphen oder kristallinen Strukturen stammen, sind in den Diffraktogrammen durch gestrichelte Linien und in den Profilen entsprechend durch Pfeile markiert. Die Zuordnung der Kristallebenen für die Polymere PBDB-T und PM6 beruhen auf den Daten der Hellfeldbildgebung in Abschnitt 4.3.2. Deutliche Beugungsreflexe von ITIC Kristallen sind durch Pfeile in **b** markiert. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt. **a** und **b** wurden bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry, 2020.

stimmung mit den IP Profilen in Abbildung 4.2. Die ED Diffraktogramme von ITIC erlauben allerdings detailliertere Einblicke in die molekulare Anordnung der Moleküle in einer reinen Schicht (s. Abbildung 4.4). Als Referenz für die hier gefundenen ITIC Kristallstrukturen dienen mittels Röntgendiffraktometrie bestimmte Gitterparameter von Einkristallen, die in der Literatur zu finden und in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind. Die jeweiligen Quellen sind in der Tabelle angegeben. Die Tabelle zeigt, dass ITIC mindestens zwei verschiedene Erscheinungsformen (Polymorphe) besitzt. Dass beide auch in einer reinen Materialschicht und in einer Mischschicht mit PBDB-T vorkommen können, wird von weiteren Berichten bestätigt [Yu19]. Die eingeklammerten Werte in Tabelle 4.1 gehören zu den Gitterebenen, die aufgrund eines schwachen Strukturfaktors unterdrückt werden und daher in experimentellen Daten nicht sichtbar sind. Da neben den hier betrachteten Ergebnissen im reziproken Raum auch Informationen im Ortsraum durch Hellfeld TEM Bildgebung vorliegen, sind in Tabelle 4.1 die Parameter für beide Räume angegeben. Zur Unterscheidung sind die

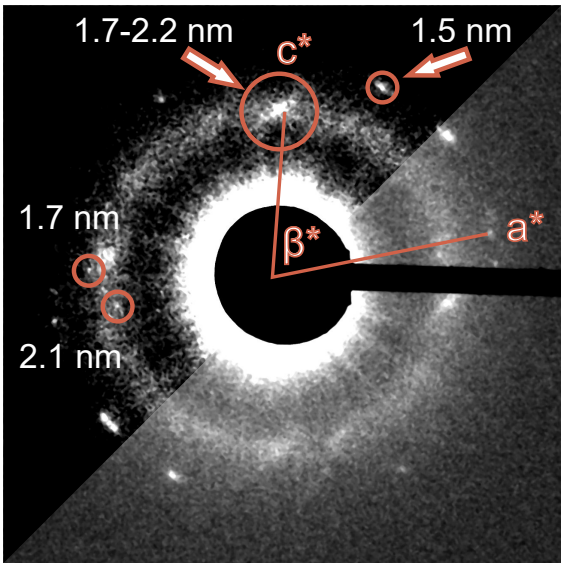


Abb. 4.4: Vergrößerter Ausschnitt des Elektronen Diffraktogramms aus Abbildung 4.3 b einer reinen ITIC Schicht. Die Beugungsreflexe von ITIC Kristallen mit unterschiedlichen Gitterebenenabständen sind durch Pfeile und Kreise markiert. Darüber hinaus sind Vektoren zu zwei Reflexen eingezeichnet, die bestimmten Gitterabständen a^* und c^* in Tabelle 4.1 zugewiesen werden können und den Winkel β^* aufspannen. Die Reflexe werden dabei mit den entsprechenden Werten aus [Han17] gleichgesetzt. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry, 2020.

Tab. 4.1: Gitterparameter aus Röntgendiffraktometriemessungen an ITIC Polymorphen mit verschiedener Gitterstruktur. Die Messungen wurden von unterschiedlichen Arbeitsgruppen durchgeführt, deren Referenzen in der ersten Spalte angegeben sind. Zu jeder Quelle sind jeweils die Gitterparameter im Realraum (1. Zeile) und im reziproken Raum (2. Zeile*) angegeben. Die eingeklammerten Werte werden aufgrund des Strukturfaktors unterdrückt, weshalb sie experimentell messbar sind.

Quelle	a [nm] a^* [1/nm]	b [nm] b^* [1/nm]	c [nm] c^* [1/nm]	α [°] α^* [°]	β [°] β^* [°]	γ [°] γ^* [°]
[Han17]	1,49 0,67*	(1,55) (0,65*)	1,81 0,55*	(99,3) (76,1*)	101,5 74,5*	(108,4) (69,0*)
[Ald19]	(0,84) (1,19*)	2,30 0,43*	2,31 0,43*	101,8 101,9*	(95,3) (84,3*)	(91,1) (87,7*)

Werte im reziproken Raum mit einem * gekennzeichnet. Aufgrund fehlender lateraler Information lassen sich verschiedene Reflexe in den Diffraktogrammen semikristalliner Proben nicht eindeutig einem Kristall zuordnen. Allerdings ist der Winkel β^* zwischen entsprechenden Reflexionen a^* und c^* in den Diffraktogrammen zu finden, die dem Polymorph aus [Han17] entsprechen könnten (s. Abbildung 4.4). Diese Interpretation ist aus diesen Daten zwar nicht allein validierbar, sie widersprechen ihr aber auch nicht. Des Weiteren ist auffällig, dass die Beugungsreflexe auf Kristalle mit Gitterabständen im Bereich zwischen 1,7 nm und 2,2 nm hinweisen. Dies lässt sich nicht in jedem Fall durch eine Elongation der Beugungsreflexe erklären, die durch in eine Raumrichtung stark begrenztes Kristallvolumen zustande kommen. Die Varianz

in den Reflexionen ließe sich zum Teil darauf zurückführen, dass die Zonenachsen der ITIC Kristalle nicht optimal zur optischen Achse des Mikroskops ausgerichtet sind, wie es auch in Mischschichten mit PBDB-T beobachtet wird (s. Kapitel 6). Wenn jedoch nur eine Kristallkonfiguration aus [Han17] vorhanden wäre, würden die größten Gitterabstände dennoch einen Wert von 1,8 nm nicht überschreiten. Da dies nicht der Fall ist und insbesondere Reflexe zu einem Abstand von 2,2 nm ähnlich wie bei [Ald19] messbar sind, befinden sich mindestens zwei Polymorphe von ITIC in der Schicht. Da alle genannten Reflexionen sehr nahe beieinander liegen, sind sie in den Röntgen-IP Profilen in Abbildung 4.2 durch die Überlagerung nicht aufzulösen. Ob es sich um die Kristallstrukturen in Tabelle 4.1 handelt, lässt sich aus den hier gezeigten Daten nicht endgültig belegen. Dafür müssten die Kristalle ähnlich dem Laue-Verfahren [Bra13] von unterschiedlichen Richtungen untersucht werden. Dennoch deuten die Daten darauf hin, dass ITIC in einer reinen Materialschicht die Bildung des von [Han17] berichteten Polymorphs bevorzugt.

4.3.2 Hellfeld TEM Bildgebung

Hellfeld TEM Bildgebung hat gegenüber der Diffraktometrie den Vorteil, dass Kristalle räumlich lokalisiert werden können, solange die laterale Auflösung hinreichend gut ist. Sollten die Kristallgitterabstände unter dem Informationslimit des Mikroskops liegen, ist eine Lokalisierung mittels Dunkelfeldbildung dennoch möglich. Allerdings werden die hier untersuchten Materialien im Elektronenstrahl derart geschädigt, dass die Kristallstruktur bereits nach geringer Dosis verloren geht. Die Schädigung der Kristalle ist bereits zu groß, nachdem Reflexe in der hinteren Brennebene für ein Dunkelfeldbild ausgewählt werden. Die laterale Auflösung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Mikroskope ist jedoch gut genug, um die betrachteten Gitterabstände durch Hellfeldbildgebung zu visualisieren.

Abbildung 4.5 zeigt Hellfeldbilder von PBDB-T und ITIC für unterschiedliche Elektronendosen. Das Bild jeweils in der ersten Reihe wurde mit einer Dosis von 20 e/Å^2 für PBDB-T und 10 e/Å^2 für ITIC von einer unberührten Probenstelle aufgenommen. Die Bilder in der zweiten Reihe wurden nach einer Gesamtdosis von 40 e/Å^2 für PBDB-T und 140 e/Å^2 von ITIC entsprechend von derselben Probenstelle wie in der ersten Zeile aufgenommen. Das jeweils eingesetzte Leistungsspektrum des markierten Bereichs zeigt geordnete Strukturen, die aufgrund des in Abschnitt 3.2 beschriebenen Phasenkontrasts in der Bildebene zu erkennen sind. Nach einer Dosis von 40 e/Å^2 ist die Schädigung bereits sichtbar und nach 140 e/Å^2 sind die Strukturen vollständig verschwunden. Zum einen belegen die Hellfeldaufnahmen die semikristalline Anordnung von PBDB-T. Auf dieselbe Weise wird die Existenz verschiedener ITIC Polymorphe in einer amorphen Matrix bestätigt. Dadurch werden die bisherigen Resultate

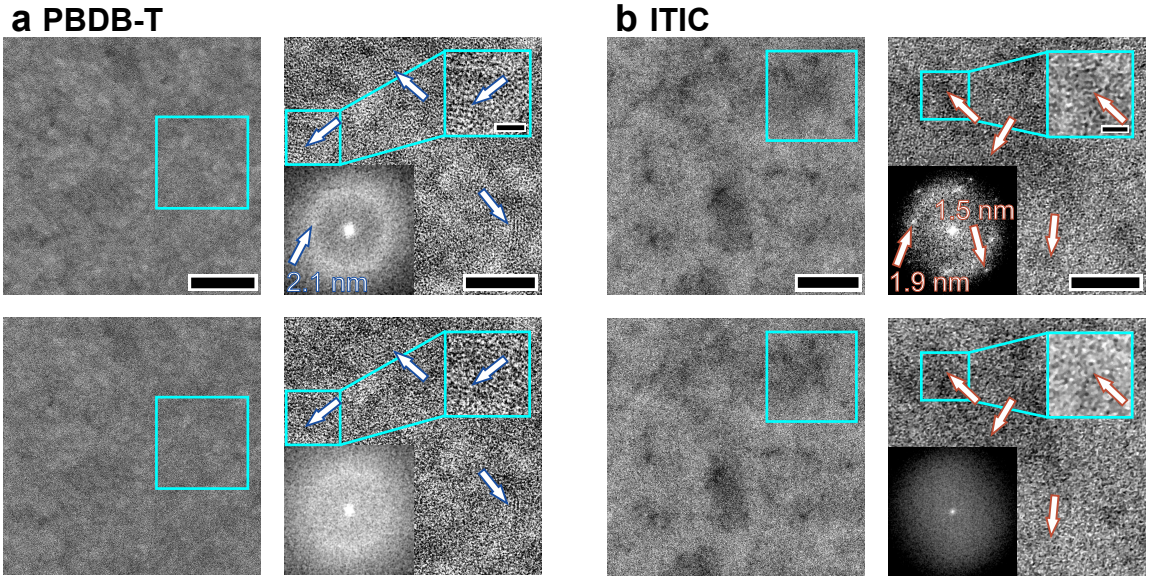


Abb. 4.5: Hellfeldbilder von reinen PBDB-T und ITIC Schichten bei unterschiedlicher Elektronendosis. Hellfeldbilder einer **a** PBDB-T und **b** ITIC Schicht. Im linken Bild ist jeweils durch ein Rechteck der Bereich markiert, der im rechten Bild vergrößert gezeigt wird. Skala entspricht 100 nm. Im rechten oberen Bild werden Bereiche kristalliner Ordnung durch Pfeile markiert, deren Abstände in dem eingefügten Leistungsspektrum angegeben werden. Skala entspricht 40 nm. Je einer der markierten Bereiche ist vergrößert dargestellt. Der Kontrast wurde für eine bessere Sichtbarkeit angepasst. Die Skala in der vergrößerten Darstellung entspricht 10 nm. In den jeweils unteren Bildern ist zu sehen, dass diese Strukturen im Fall von PBDB-T nach einer Dosis von 40 $e/Å^2$ verändert und im Fall von ITIC nach einer Dosis von 140 $e/Å^2$ nicht mehr zu sehen sind. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry, 2020.

aus der Diffraktometrie bestätigt. Zum anderen gibt das Verschwinden der Kristallstrukturen in den Hellfeldaufnahmen erste Hinweise auf die Art der Schädigung, welche durch inelastische Elektronen-Materie-Wechselwirkung verursacht wird. Die Kristallstruktur organischer Materialien wird durch die End- und Seitengruppen der Moleküle aufrecht erhalten [Ald19]. Der genaue Degradierungsprozess ist unbekannt, doch es wird angenommen, dass die Kristallstruktur durch Aufbrechen kovalenter σ-Bindungen zwischen Rückgrat und der jeweiligen Gruppe in den Molekülen kollabiert [Ege04, Kue18, Kue20, Kue21]. Dieser Prozess ist irreversibel und erschwert daher die Kristallcharakterisierung der Materialien. Die Derivate beider Materialien zeigen ein vergleichbares elektroneninduziertes Schädigungsverhalten. Im nächsten Abschnitt wird näher auf die elektroneninduzierte Schädigung eingegangen.

Ergänzend zu den bisherigen Erkenntnissen zeigt Abbildung 4.6, dass durch Hinzufügen eines Additivs wie DIO (98 %, Sigma-Aldrich) und zusätzlichem Tempern die

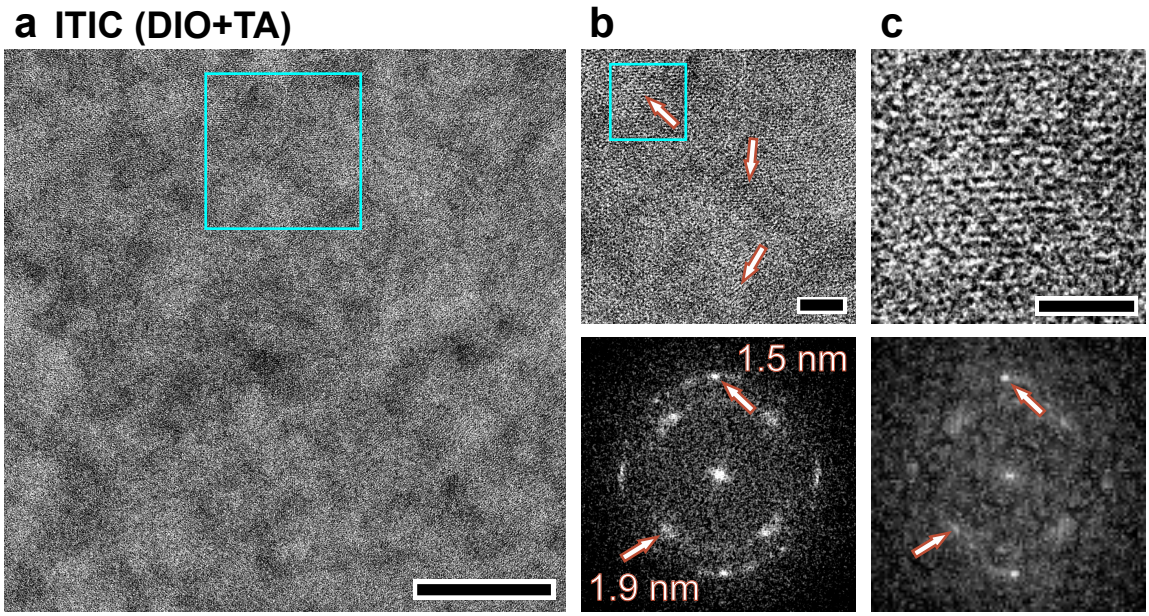


Abb. 4.6: Analyse der Hellfeldbilder einer mit dem Additiv 1,8 Dijodoktan (DIO) hergestellten ITIC Dünnschicht, die nach der Rotationsbeschichtung 15 min bei 140 °C getempert wurde. a Hellfeldbild einer ITIC Schicht, deren Materiallösung 0,5 $\%_{vol}$ DIO zugesetzt und nach Rotationsbeschichtung bei 140 °C für 15 min getempert wurde. Die Skala entspricht 100 nm. Das hellblaue Quadrat markiert den in **b** vergrößerten Bereich, in dem durch Pfeile im Vergleich zu Abbildung 4.5 stärker ausgeprägte kristalline Phasen markiert sind. Die Skala repräsentiert 20 nm. Das hellblaue Quadrat markiert einen kristallinen Bereich, der in **c** vergrößert dargestellt ist. Darunter befindet sich das dazu berechnete Leistungsspektrum, in welchem ebenfalls die gemessenen Gitterebenenabstände durch Pfeile angezeigt werden. **c** Vergrößerte Darstellung des in **b** markierten kristallinen Bereichs. Die Skala entspricht 10 nm. Die Probenstelle wurden mit einer Dosis von 10 $e/Å^2$ für die Aufnahme belichtet. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry, 2020.

Kristallinität einer ITIC Dünnschicht deutlich erhöht werden kann. Die bevorzugte Kristallstruktur ändert sich dadurch nicht. In Abschnitt 5.3.2 wird es von Bedeutung sein, dass die Bildung einer bevorzugten Kristallstruktur in einen bestimmten Polymorph nicht durch Additive und zusätzliches Tempern beeinflusst wird. Die hier getroffenen Schlussfolgerungen werden durch spektrale Untersuchungen der Materialien mittels EELS unterstützt, was im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

Die bis hier gezeigen Daten verdeutlichen lediglich einen eindeutigen Unterschied zwischen PBDB-T und ITIC bezüglich der Kristallinität. Beide Materialien weisen jedoch hauptsächlich amorphe Phasen auf, die in einer Mischschicht weder durch Diffraktometrie noch durch Hellfeldbildgebung unterschieden werden können. Und

selbst eine eindeutige Zuordnung von Kristallen in den Materialien ist nicht möglich, wenn ein periodischer Abstand um 2,1 nm in der Mischschicht identifiziert wird [Kön20]. Darüber hinaus ist an dieser Stelle zu betonen, dass Hellfeldbilder von beiden Materialien einen deutlich sichtbaren Dicken- und Dichtenkontrast aufweisen, der auch in Mischschichten auftritt (s. auch Abbildung 4.1). Für FA Systeme wurde dieser Kontrast in der Hellfeldbildgebung ausführlich diskutiert [Pfa11]. Für NFA Systeme wird eine ähnliche Argumentation im folgenden Kapitel dieser Arbeit geführt. Insbesondere ist davon auszugehen, dass dieser Kontrast den Materialkontrast überlagert und eine Untersuchung morphologischer Parameter von Mischschichten erschwert. Folglich sind die bisher eingeführten Charakterisierungsmethoden noch nicht ausreichend, um die Morphologie hinreichend zu visualisieren. Eine Lösung stellt die Hinzunahme spektraler Information der einzelnen Materialphasen dar.

4.3.3 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Obwohl inelastische Wechselwirkungen mit einer Schädigung organischen Materials einhergeht, ist sie dennoch nutzbar, um die Materialverteilung einer organischen Mischschicht mittels ESI zu visualisieren. Zuvor ist jedoch die Aufnahme und der Vergleich von EEL Spektren reiner Materialschichten mit hinreichend hoher Energieauflösung notwendig, um Signalunterschiede aufgrund verschiedener inelastischer Anregungen zu identifizieren. Die Anregung von Bandlücken und ausgedehnten π-Systemen führt beispielsweise zu Energieverlustsignalen im Bereich bis 10 eV. Des Weiteren verursacht die kollektive Anregung der Elektronenverteilung mehrerer Moleküle (Oberfläche oder Volumen) entsprechende Signale im Bereich von 10 eV und 100 eV. In Metallen werden kollektive Schwingungen von Elektronen ähnlich wie Phononen als Quasiteilchen beschrieben und entsprechend Plasmonen genannt. EELS Messungen an Graphen zeigen qualitativ ähnliche Spektren, wie sie in Abbildung 4.7 und 4.8 zu sehen sind [Wac14]. Abgesehen von Graphen sind die EEL Spektren für die meisten organischen Materialien noch nicht fundamental beschrieben worden. Bei dem halbleitenden Kohlenstoffmaterial Graphen werden die Signale im EEL Spektrum ebenfalls wie Plasmonen beschrieben [Wac14]. Die Anregungsenergie hängt dabei von der Zahl der Graphenlagen ab. Da im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls organische Halbleiter (Kohlenstoffmaterialien) betrachtet und deren Elektronenverteilungen mit dem Elektronenstrahl angeregt werden, wird im weiteren Verlauf der Einfachheit halber ebenfalls von Plasmonen gesprochen [Ege09]. Darüber hinaus findet man je nach atomarer Zusammensetzung der Moleküle Energieverlustsignale, die auf die Ionisation von Atomen zurückzuführen sind. Hierbei sind insbesondere die Ionisationskanten von Schwefel bei 165 eV und Kohlenstoff bei 285 eV relevant. Die Vor- und Nachteile der jeweiligen Signale zur Verwendung für die Visualisierung wurden bereits in Abschnitt 3.3.1 erwähnt, deren konkreten Auswirkungen auf die

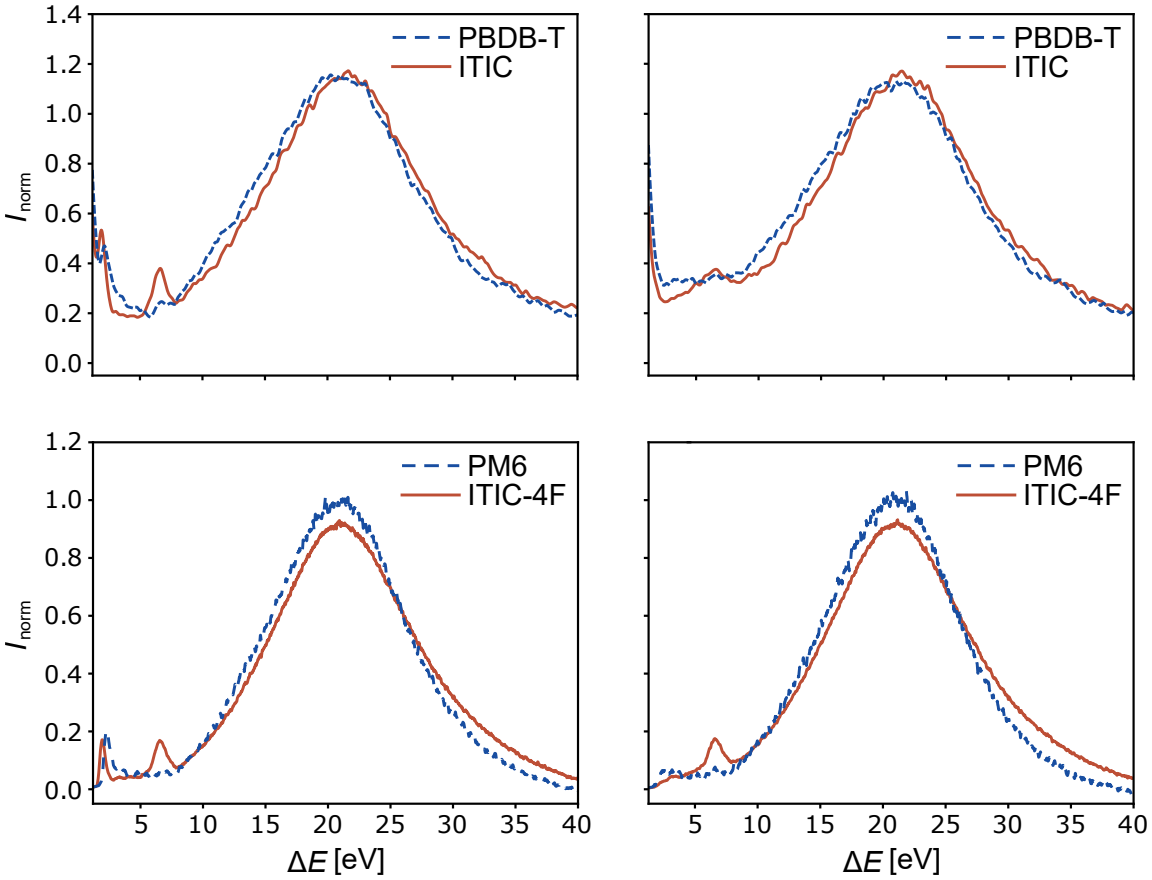


Abb. 4.7: EEL Spektren 30 nm dicker reiner Materialschichten zum direkten Vergleich der Materialsysteme PBDB-T:ITIC und PM6:ITIC-4F. Die linken Diagramme zeigen die EEL Spektren einer unberührten Probenstelle von PBDB-T und ITIC bzw. PM6 und ITIC-4F nach einer Dosis von 20 e/Å^2 bzw. 30 e/Å^2. Die rechten Diagramme zeigen die entsprechenden EEL Spektren an derselben Probenstelle nach einer Gesamtdosis von 1500 e/Å^2 bzw. 450 e/Å^2. Die Energieauflösung für das System PBDB-T:ITIC beträgt 120 meV und für PM6:ITIC-4F 75 meV. Die Spektren von PBDB-T und ITIC wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Kön20], Urheberrecht The Royal Society of Chemistry, 2020, beziehungsweise [Per21] verwendet, Urheberrecht der Autoren, veröffentlicht im WILEY-VCH Verlag, 2021.

Visualisierung der Materialverteilung organischer Mischschichten aber erst im nächsten Kapitel diskutiert. Die experimentellen Grundlagen für diese Diskussion werden im Folgenden dargelegt.

Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen die EEL Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Materialien im Bereich bis 40 eV bei unterschiedlicher Elektronendosis. Dabei wurden für den direkten Vergleich die Spektren der jeweiligen Donor- und Akzeptormaterialien in einem Diagramm dargestellt, welche für die aktive Schicht in ei-

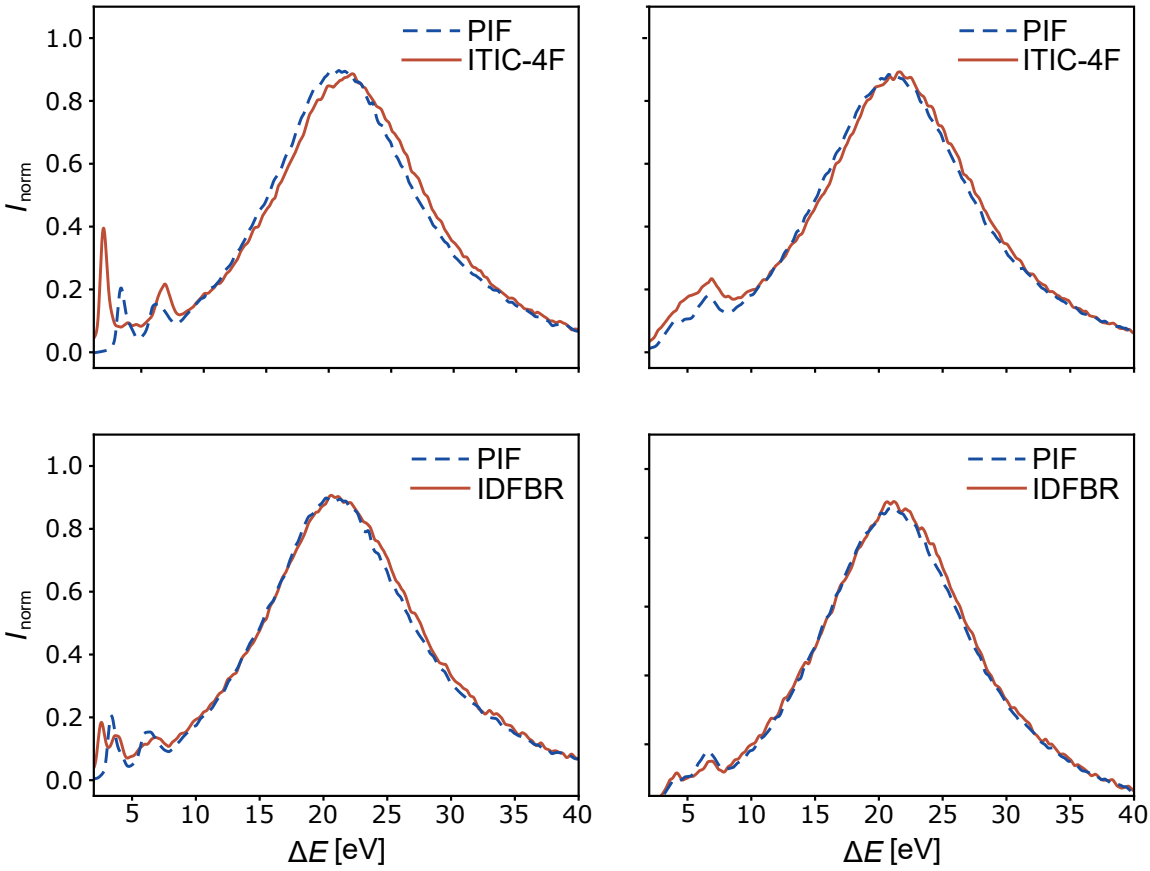


Abb. 4.8: EEL Spektren von 30 nm dicken reinen Materialschichten zum direkten Vergleich der Materialsysteme PIF:ITIC - 4F und PIF:IDFBR. Die linken Diagramme zeigen die EEL Spektren einer unberührten Probenstelle nach einer Dosis von 20 e/Å^2. Die rechten Diagramme zeigen die EEL Spektren an derselben Probenstelle nach einer Gesamtdosis von 1500 e/Å^2. Die Energieauflösung der Spektren beträgt etwa 85 meV. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Str20] verwendet, Urheberrecht bei den Autoren, 2020.

nem Bauteil kombiniert werden. Die Degradierungskinetik aufgrund der Elektronen-Materie-Wechselwirkung ist bei allen hier betrachteten Materialsystemen ähnlich. Schlussfolgerungen aus den EEL Spektren eines Donor:Akzeptor Systems treffen entsprechend auch auf die anderen Systeme zu, selbst wenn die jeweiligen Spektren im Einzelnen nicht gezeigt sind. Die linke Spalte in Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigt ein gemitteltes Spektrum der reinen Materialien, das aus dem inelastischen Signal von 20 Aufnahmen zu je 400 ms über einer ca. 1 µm^2 großen Probenstelle gemittelt wurde. Bei einer Elektronendosisrate von 2,4 e/sÅ^2 ergibt sich damit eine Gesamtdosis von etwa 20 e/Å^2. Bis zu einem Energieverlust von 10 eV sind deutlich die Signale durch Anregung der Bandlücke und der konjugierten π-Systeme und oberhalb von 10 eV die Anregung der Volumenplasmonen zu erkennen. Die rechte Spalte zeigt ebenfalls ein

gemitteltes Spektrum von derselben Probenstelle, allerdings nach einer Gesamtdosis von mehr als 450 e/Å^2. Auffällig ist, dass die Bandlücke aller Materialien nach dieser Elektronendosis nicht mehr angeregt werden kann. Dies ist konsistent mit den bisherigen Überlegungen zur Probenschädigung durch den Elektronenstrahl, dass End- und Seitengruppen der Moleküle durch Aufbrechen kovalenter Bindungen vom Rückgrat getrennt werden und sich die entstehenden Radikale fortpflanzen [Kue18, Kue21]. Dadurch wird die Konjugation der Moleküle unterbrochen, so dass infolge dieser Änderung der elektronischen Struktur die Bandlücke des ursprünglichen Moleküls nicht mehr vorhanden ist. Eine Anregung der π-Systeme der Schädigungsprodukte bei 6,5 eV ist auch nach dieser Elektronendosis zu einem gewissen Grad noch möglich, da das Rückgrat eine höhere Stabilität gegenüber dem Elektronenstrahl aufweist. Allerdings nimmt auch dieses Signal mit zunehmender Dosis an Stärke ab und ist nicht stabil.

Unauffälliger, aber von entsprechend größerer Bedeutung für die spätere Visualisierung der Materialverteilung ist die kleine Verschiebung zwischen der Anregung der Volumenplasmonen beider Materialien. Selbst nach einer sehr hohen Elektronendosis von 1500 e/Å^2 verändert sich dieser Unterschied nicht. Die gegenseitige Verschiebung führt zu einem, wenn auch sehr geringen, Signalunterschied im Bereich von 10 eV bis 40 eV. Daraus folgt, dass sich die Elektronenverteilung der beiden geschädigten Materialien immer noch ausreichend voneinander unterscheidet, nach der Schädigung aber gleichzeitig stabil bleibt. Damit eignet sich der Signalunterschied im Energiebereich von 10 eV bis 40 eV für die Visualisierung der Materialverteilung mittels ESI. Die bisherigen Erkenntnisse zur Strahlenschädigung der hier betrachteten Materialsysteme deuten darauf hin, dass sich die Moleküle bzw. ihre Schädigungsprodukte nicht von ihrer Position innerhalb der Schicht entfernen. Abgesehen von den Gitterebenen ist der Phasenkontrast aller Probenstellen selbst nach sehr hoher Elektronendosis fast identisch. Änderungen des Phasenkontrasts waren hauptsächlich auf strahleninduzierte Kontamination der Probe zurück zu führen. Eine signifikante Bewegung der Moleküle sollte mit einer Änderung des Dicke- und Dichtekontrasts bzw. mit einer sichtbaren Verformung der Schicht einhergehen. Ein Schrumpfen der Probenstelle war in einzelnen Fällen zwar zu beobachten, doch der eigentliche Phasenkontrast hat sich in diesen Fällen nicht verändert, so dass nicht auf eine Bewegung von Donor- oder Akzeptormoleküle geschlossen werden könnte. Im nächsten Kapitel wird darauf konkreter eingegangen.

Die EEL Spektren zeigen eine Degradierung des Bandlücken- und π-Plasmon-Signals, was mit der Degradierung der Kristallstruktur korreliert. Bei einer Elektronenstrahl-induzierten Materialvermischung aufgrund von Molekülbewegungen wäre darüber hinaus eine Veränderung des Volumenplasmonsignals zu erwarten. Doch dieses Signal bleibt unverändert erhalten. Bisherige Untersuchungen zu Elektronen-induzierter

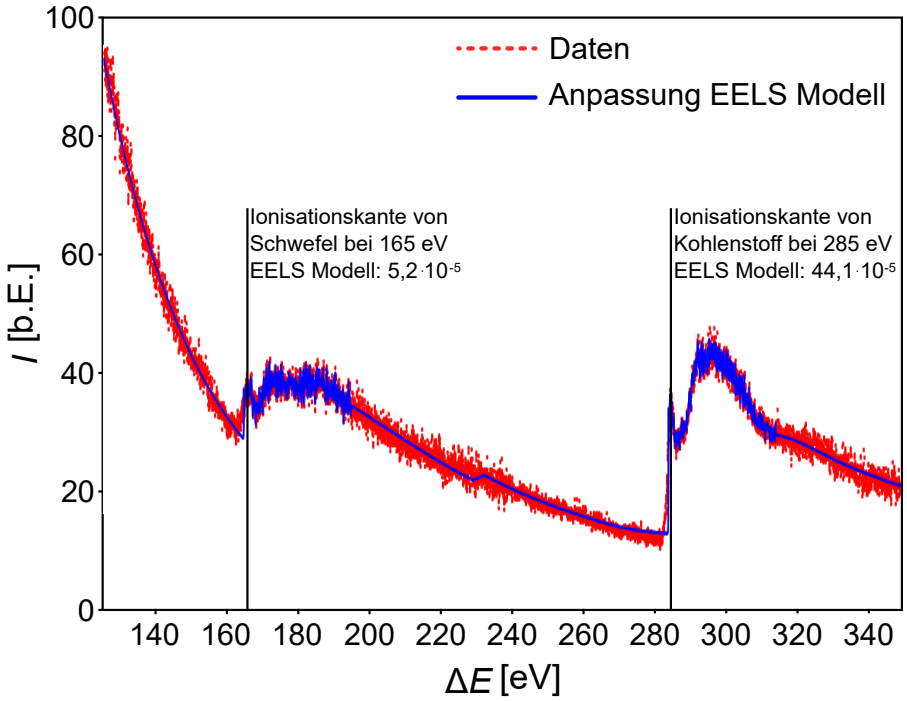


Abb. 4.9: Bestimmung des Schwefel-Kohlenstoffverhältnisses aus dem Kernverlustspektrum einer reinen PBDB-T Schicht. Das Kernverlustspektrum von PBDB-T (rot) wurde mit Hilfe eines EELS Modells angepasst (blau) und die daraus ermittelten absoluten Werte für den Schwefel- und Kohlenstoffanteil jeweils angegeben. Die Anpassung wurde mittels Funktionen durchgeführt, die in HyperSpy implementiert sind [Fra20]. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt.

Strahlenschädigung an vergleichbaren Materialschichten haben keine Hinweise darauf gegeben, dass sich Polymere oder kleine Moleküle innerhalb der Materialmatrix aufgrund der Elektronen-Materie-Wechselwirkung bewegen [Kum90, Lei17]. Unter der Annahme, dass sich die Moleküle in der Schicht während der Datenaufnahme nicht von ihrer ursprünglichen Position bewegen, kann aus der Materialverteilung der Schädigungsprodukte auf die ursprüngliche Materialverteilung geschlossen werden.

Die atomare Zusammensetzung der hier betrachteten Kohlenwasserstoffe ist sehr ähnlich und enthält neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch einen geringen Anteil an Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff und je nach Derivat auch Fluor. Es lassen sich jedoch nur Kohlenstoff und Schwefel anhand ihrer Ionisationskanten in den EEL Spektren nachweisen, obwohl die anderen Elemente in der Strukturformel enthalten sind. Wasserstoff zeigt aufgrund der geringen Elektronegativität kein Energieverlustsignal durch Ionisation. Vibrationsmoden von gebundenem Wasserstoff sind mit der vorhandenen Energieauflösung des Spektrometers ebenfalls nicht nachweisbar [Inc15].

Tab. 4.2: Übersicht über den Schwefel- und Kohlenstoffanteil und deren Verhältnisse von verschiedenen organischen Materialien. Die Schwefelanteile wurden mit Hilfe eines EELS Modells quantifiziert und anschließend ins Verhältnis gesetzt. Die Abweichung Δ zwischen dem aus den chemischen Strukturformeln berechneten S/C_{calc} und dem experimentell bestimmten Schwefelkohlenstoffverhältnis S/C_{exp} ist durch den Betrag von $\frac{S/C_{exp}-S/C_{calc}}{S/C_{calc}}$ bestimmt.

Material	S/C_{calc}	S/C_{exp}	Δ [%]
PBDB-T	0,117	0,118	0,9
PTB7-Th	0,122	0,130	7,1
ITIC	0,043	0,039	9,3
ITIC-DM	0,041	0,040	2,2

Die Ionisationsenergie von Sauerstoff und Flour ist mit einem Energieverlust ΔE von jeweils 532 eV und 685 eV drei bis vier mal größer als der von Schwefel [Inc15]. Nach Abschnitt 3.3.2 ist damit zu rechnen, dass die Signale von Sauerstoff und Fluor im Vergleich zu Schwefel deutlich schwächer sind. Gleichzeitig ist die Konzentration von Sauerstoff und Fluor in den chemischen Strukturen teilweise noch niedriger als von Schwefel (s. Abbildung 2.1), welches bereits mit einer vergleichsweise hohen Konzentration ein sehr schwaches Ionisationssignal im EEL Spektrum zeigt. Aus diesem Grund sind die Signale von Sauerstoff und Fluor mit dem vorhandenen SNR nicht messbar. Da in den Wiederholungseinheiten der Polymere im Vergleich zu einem einzelnen Akzeptormolekül nicht nur mehr Schwefel, sondern auch weniger Kohlenstoff enthalten ist, ermöglicht ein Signal aus dem Verhältnis von Schwefel- und Kohlenstoffsignal eine bessere Visualisierung der Materialverteilung als das Schwefelsignal allein. Für eine erste Abschätzung kann das Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis aus der Strukturformel der jeweiligen Materialien berechnet werden. Für die Polymere wird hierbei nur die Strukturformel einer Wiederholungseinheit verwendet.

Experimentell wird das Schwefel- und Kohlenstoffsignal aus einem Kernverlustspektrum der jeweiligen Materialien bestimmt, wie es in Abbildung 4.9 beispielsweise für PBDB-T zu sehen ist. Genutzt wird dazu eine in HyperSpy implementierte Funktion zur Modellierung des Kernverlust Signals aus den jeweiligen Ionisationskanten, einer Exponentialfunktion für den Hintergrund, sowie einem experimentell gewonnenen Niedrigverlustspektrum, welches in das Modell eingefügt wird [Fra20]. Dieses Modell wird an das Spektrum angepasst. Das Niedrigverlustsignal ist für die Modellierung der inelastischen Mehrfachstreuung notwendig, da der Wirkungsquerschnitt plasmonischer Anregungen vergleichsweise hoch ist, und es deshalb nicht zu vernachlässigen ist. Des Weiteren ist die plasmonische Anregung noch nicht ausreichend verstanden, um sie ohne experimentellen Beitrag zu modellieren. Die experimentell gewonnenen

Daten sind deutlich in Abbildung 4.9 zu erkennen. Aus der Anpassung des Modells an die Daten wird ein absoluter Wert für den Schwefel- bzw. Kohlenstoffgehalt bestimmt, der jeweils in Abbildung 4.9 für das Polymer PBDB-T angegeben ist. Das Verhältnis aus Schwefel- und Kohlenstoffwert wird in Tabelle 4.2 dem aus der chemischen Strukturformel abgeschätzten Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis für verschiedene Materialien gegenüber gestellt. Die experimentellen Ergebnisse weichen höchstens um 10 % von den theoretisch berechneten Werten ab. Die größten Fehlerquellen sind auf einen Drift der Probe im Elektronenstrahl und auf die durch den Strahl induzierte Kontamination der Probe zurückzuführen. Aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts der Ionisation ist zur Aufnahme der Kernverlustspektren eine sehr hohe Elektronendosis durch entsprechende Beleuchtung oder längere Belichtungszeit nötig (s. Abschnitt 3.3.1). Durch die lange Belichtungszeit wird allerdings nach und nach Kontamination (Kohlenstoffmaterial) aufgebaut, was die Signale beider Elemente verfälscht. Ein Drift der Probe kann dazu führen, dass Teile des Objektträgers aus Kohlenstoff in den Aufnahmebereich gelangen, was zu einer Verfälschung des Kohlenstoffsignals führt. Im Blick auf die Erstellung von Elementkarten, wie es in Abschnitt 5.2.3 genauer erläutert wird, ist aufgrund von Probendrift und hoher Belichtungszeit mit einem Auflösungsverlust zu rechnen. Der Unterschied zwischen den Schwefelkohlenstoffverhältnissen kombinierter Materialien ist ausreichend, um einen Materialkontrast in Mischschichten mittels ESI zu erhalten. Der Materialkontrast auf Basis des Schwefel-Kohlenstoffverhältnisses für bestimmte Materialkombinationen ist für die weitere Analyse zwar unbrauchbar, validiert aber den Materialkontrast, der aus den stabilen Signalunterschieden im Niedrigenergieverlustbereich gewonnen wird (Abschnitt 5.2.3).

5. Morphologie-Funktions-Korrelationen organischer Bauteile

In diesem Kapitel wird die Visualisierung der Morphologie funktioneller Schichten von organischen elektronischen Bauteilen diskutiert und mit den jeweiligen Bauteilparametern korreliert. Die Schlussfolgerungen aus dem vorigen Kapitel werden in die Interpretation der Daten miteinbezogen. Für das Materialsystem P3HT:$PC_{71}BM$ wurden Morphologie-Funktions-Korrelationen in früheren Arbeiten bereits durchgeführt [Pfa11]. Die dort entwickelten Methoden zur Visualisierung der Materialverteilung mittels analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (aTEM) wurden in dieser Arbeit jetzt auf die neuartigen Materialsysteme angewendet. Trotz der Entwicklung neuer Donor- und Akzeptormaterialien, die insbesondere zu einem Durchbruch bei organischen Solarzellen im Blick auf höhere Effizienzen führten [Lin15, Cui19, Fan19, Liu20], können FAen diese Effizienz noch zusätzlich erhöhen, indem sie beispielsweise in geringer Konzentration als Akzeptor Additiv in ternären Materialsystemen eingesetzt werden [Pan19]. Eine hohe Effizienz allein ist jedoch kein hinreichendes Kriterium für ein Bauteil. Es muss die Effizienz auch nach langer Betriebsdauer stabil halten können. Die Langzeitstabilität eines Bauteils kann sehr stark mit der Stabilität morphologischer Parameter korrelieren, wie anhand von zwei Beispielen in diesem Kapitel gezeigt wird. Beispielsweise erreichen FA basierte Solarzellen in Kombination mit dem Donor-Polymer PTB7-Th inzwischen nicht nur Effizienzen η deutlich oberhalb von 4 %, sondern können diese durch entsprechende Herstellungsparameter auch nach mehreren hundert Stunden Betrieb stabil halten [Bar18]. Bei dem NFA basierten System PM6:ITIC - 4F sieht das allerdings anders aus [AQ19]. Das Polymer P3HT findet kaum noch Anwendung in der Photovoltaik, wird aber als Sensormaterial in der Medizin [Pow17] oder als aktive Schicht in organischen Feldeffekttransistoren (OFETen) erfolgreich eingesetzt [Bar20a].

Zunächst wird diskutiert, wie mit einer Kombination aus Hellfeld TEM und Elektronen-spektroskopischer Bildgebung (ESI)[1] die in Abschnitt 4.1 diskutierte Problematik von Referenzmessungen umgangen werden kann. Darauf folgt eine detaillierte Beschreibung und Diskussion der Probenherstellung, Datenaufnahme und Datenauswertung, um die Morphologie einer organischen Mischschicht zu visualisieren. Unter Einbezug der Erkenntnisse aus den Referenzmessungen in Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Visualisierung interpretiert. Die daraus extrahierten morphologischen Parameter werden anschließend jeweils mit der Funktion von organischen

[1] Abkürzung für die englische Bezeichnung electron spectroscopic imaging

Photodioden (OPDs), organischen Solarzellen (OSCs) oder OFETen korreliert und diskutiert.

5.1 Korrelative Bildgebung durch TEM und aTEM

Durch die Hinzunahme spektraler Informationen mittels Methoden der Energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (EF-TEM)[2] kann die Problematik im Zusammenhang mit Referenzuntersuchungen umgangen werden. Wie im vorigen Kapitel diskutiert, ermöglicht die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) die Identifikation eindeutiger Merkmale in den Spektren reiner Materialschichten (Anregung von Bandlücken, plasmonische Anregungen, Ionisation von Atomen). Bei diesen Merkmalen in den Spektren handelt es sich um die gemessene Intensität von Elektronen eines bestimmten Energieverlusts ΔE, der abhängig von der elektronischen Struktur und der atomaren Zusammensetzung des Materials durch eine inelastische Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe verursacht wird. Wenn auch die atomare Zusammensetzung bei vielen organischen Materialien sehr ähnlich ist, so kann die Elektronenverteilung hingegen sehr verschieden sein. Wie in Abschnitt 4.3.3 gezeigt wurde, sind beim Vergleich zweier organischer Materialien deutliche Unterschiede insbesondere im Niedrigenergieverlustbereich bis ca. 40 eV zu erkennen. Daher ist bei Aufnahme einer Elektronen-spektroskopischen Bilderserie (ESI Serie) von Mischschichten in den Bildern dieses Energieverlustbereichs Materialkontrast zu erwarten. Die EEL Spektren der reinen Materialien dienen hierbei als Interpretationsgrundlage für den Materialkontrast in den Bildern einer ESI Serie. Mit Hilfe nicht linearer multidimensionaler Analyse kann daraufhin die Materialverteilung einer Probenstelle bestimmt werden. Diese Materialverteilung erlaubt die Zuordnung eines Pixels zu einer Materialphase. Bei korrekter Registrierung hoch aufgelöster Hellfeldbilder mit der jeweiligen Materialverteilung einer Probenstelle können somit auch Kristallstrukturen eindeutig einer Materialphase zugeordnet werden. Dies dient gleichzeitig als weitere Kontrolle für die Bildgebung insgesamt.

5.2 Methoden

5.2.1 Bauteilherstellung

Die Herstellung hier untersuchten Mischschichten für verschiedene organische Bauteile erfolgte durch die im folgenden angegebenen Personen und Institute.

[2] Abkürzung für die englische Bezeichnung energy filtered transmission electron microscopy

Die Probenfertigung für OPDs wurden von Noah Strobel (Light Technology Institute, Karlsruhe Institute of Technology) am InnovationLab Heidelberg. Die Probenherstellung mittels Rotationsbeschichtung verlief nach dem in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Protokoll mit den folgenden Anpassungen. Anstelle von PEDOT:PSS wurde Poly (styrenesulfonate) (PSS) verwendet (M.W. 70000, Alfa Aesar, Thermo Fischer Scientific). Die Materiallösung enthielt eine Mischung aus dem Material PIF jeweils im Verhältnis 1:1 mit ITIC - 4F oder IDFBR bei einer Gesamtkonzentration von 20 g/l für die aktive Schicht der Bauteile. Das Polymer PIF wurde nach einem in der Literatur beschriebenen Protokoll synthetisiert [Zha09]. Für die Charakterisierung im TEM wurde die Gesamtkonzentration auf 10 g/l reduziert, um eine Schichtdicke von ca. 30 nm zu erreichen. Für die IJP gedruckten Bauteile wurden die gereinigten Substrate mit 40 nm Zinkoxid (N10 Avantama) beschichtet. Anschließend wurde die aktive Schicht mit einem Tintenstrahldrucker (Pixdro LP50, MeyerBurger) gedruckt, welcher mit 10 pL 16 Düsen und Fujifilm Dimatix Kartuschen ausgestattet war. Die Kartuschen hatten eine Temperatur von 27 °C. Abschließend wurden die Bauteile 10 min bei 140 °C getrocknet bevor sie thermisch mit 30 nm Molybdänoxid und 100 nm Silber bedampft wurden.

OSCs wurden mittels Rotationsbeschichtung von Pavlo Perkhun, Yatzil Alejandra Avalos Quiroz und Elena Barulina (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) am Materials Research Center FMF der Universität Freiburg beziehungsweise am Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille der Aix Marseille Universität in Frankreich hergestellt. Die Fertigung IJP gedruckter OSCs erfolgte ebenfalls am Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille der Aix Marseille Universität in Frankreich. Die Konzentration der Materiallösung für die aktiven Schichten betrug 20 g/l in verschiedenen Lösungsmitteln gegebenenfalls mit Additiven bei jeweils verschiedenen Konzentrationen. Die Lösemittel sowie zusätzliche Herstellungsschritte wie beispielsweise Tempern werden an entsprechender Stelle angegeben. Zur Präparation rotationsbeschichteter Schichten für den Transfer ins Elektronenmikroskop wurde ab hier wie in Abschnitt 4.2.1 verfahren. Die aktive Schicht IJP gedruckter OSCs (Fläche von 0,27 cm^2) in invertierter Bauteilstruktur wurde mit einem semiindustriellen Tintenstrahl-Drucker (OriginD100, Ardeje) hergestellt, dessen Druckkopf mit 512 Düsen ausgestattet ist. Anschließend trockneten die Substrate 2 min bei 70 °C. Zur Charakterisierung der IJP gedruckten Schichten wurden aus dem Bauteil TEM-Lamellen nach dem im nächsten Abschnitt beschriebenen Verfahren präpariert. Zur Fertigstellung der OSCs wurden je nach Bauteilstruktur (normal oder invertiert) Zinkoxid Nanopartikel gelöst in Isopropanol mit 0,2 % (v/v) Ethanolamin 1 min bei 3000 U/min mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen und die Substrate anschließend bei 140 °C getrocknet. Die zweite Zwischenschicht aus 2 nm dickem Molybdänoxid wurde anstelle von PEDOT:PSS für eine invertierte Bauteilstruktur auf die aktive Schicht thermisch aufgedampft, sowie eine 100 nm dicke Silberelektrode.

OFETen wurden von Marc-Michael Barf (IHF, Technische Universität Braunschweig) am InnovationLab Heidelberg hergestellt. Für die aktiven Schichten von OFETen wurde mit dem Polymer P3HT (M_{mol} = 26623 g/mol, Regioregularität = 96,7 %, Polydispersität = 1,75, BASF SE) wie in Abschnitt 4.2.1 verfahren. Die Dotanden O-BnO-DMBI und O-AzBnO-DMBI wurden nach einem Protokoll in der Literatur synthetisiert, gereinigt [Rei19] und jeweils separat für 15 Minuten in Chlorbenzol gelöst. Anschließend wurden die beiden Dotandenlösungen jeweils mit einem Teil der P3HT Lösung für die Herstellung der aktiven Schicht zu verschiedenen Anteilen gemischt. Für die Charakterisierung mit dem Elektronenmikroskop betrug der jeweilige Anteil des Dotandenmaterials 10 mol% des entsprechend gelösten Anteils an P3HT. Glassubstrate (Borofloat 33, Schott) mit den thermisch aufgedampften Source-Drain-Elektroden wurden via Rotationsbeschichtung mit dem dotierten Material beschichtet. Zum Abschluss des Bauteils wurde anschließend Parylen als Dielektrikum zwischen der dotierten P3HT Schicht und dem aufgedampften Gate aus Gold aufgetragen. Für die TEM-Charakterisierung der aktiven Schichten wurde bei der Probenfertigung auf die Elektroden und das Dielektrikum verzichtet.

5.2.2 Lamellenpräparation

Aufgrund der Limitationen des Tintenstrahldruckverfahrens war es nicht möglich eine Dicke der IJP gedruckten aktiven Schicht von 100 nm zu unterschreiten. Dies ist allerdings notwendig, damit die Probe als schwaches Phasen- und Amplitudenobjekt betrachtet werden kann und Gleichung 3.22 gültig ist. Die maximal zulässige Probendicke richtet sich zum einen nach der Beschleunigungsspannung der Primärelektronen und zum anderen nach dem Probenmaterial. Daraus lässt sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen in dem Material bestimmen, welche bei einer Beschleunigungsspannung von 60 kV etwa 100 nm und bei 200 kV etwa 150 nm für Kohlenstoffmaterialien beträgt. Eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung auf 200 kV ist dennoch keine zielführende Option. Neben der maximal zulässigen Dicke ist noch ein weiterer Aspekt zu beachten, der das Limit für die Probendicke weiter reduziert. Aufgrund der zu erwartenden Größen angereicherter Materialdomänen mit durchschnittlichen Durchmessern von ca. 50 nm ist bei einer Schichtdicke von 150 nm durch die Projektion mit sich stark überlagernden Materialdomänen zu rechnen. Dies erschwert die anschließende Analyse der aufgenommenen Daten. Aus diesem Grund wurde eine Lamelle mit auf 35 nm gedünnten Fenstern aus einer IJP gedruckten OSC hergestellt. Die Schichtdicke der IJP gedruckten OSC betrug 400 nm und musste dank der Lamellenpräparation nicht reduziert werden. Diese Präparationsmethode ist zwar sehr aufwändig, ermöglicht dafür aber eine direkte Korrelation von Morphologie und Funktion der zugehörigen OSC. Aufgrund des Elektrodenmaterials war im Vorfeld ein ausreichender Schutz der aktiven Schicht vor dem Elektronenstrahl im SEM gege-

ben. Die Lamellenpräparation erfolgte dann in vier Schritten nach einem integrierten Standardprotokoll an einer Crossbeam 540 (Carl Zeiss Microscopy GmbH). Zuerst wurde zusätzlich zum Elektrodenmaterial eine ca. 20 µm lange, 2 µm breite und 2 µm hohe Platinschicht auf die gewünschte Probenstelle deponiert, um die aktive Schicht bei der späteren Lamellenpräparation insbesondere vor einer Schädigung durch hoch energetische Galliumionen zu schützen. Die mittlere freie Weglänge der verwendeten Galliumionen in Platin liegt deutlich unter 2 µm. Im zweiten Schritt wurde eine ca. 2 µm dicke Lamelle dort herausgeschnitten, wo zuvor das Platin deponiert wurde. Hierfür wurden Galliumionen mit einer Energie von 30 keV und Stromstärken von 15 nA bis 300 pA verwendet. Anschließend wurde die Lamelle mit Hilfe eines Mikromanipulators (Kleindiek Nanotechnik GmbH) auf einem Lamellenhalter aus Kupfer (Omniprobe ®) mit Platin festgeschweißt. Im letzten Schritt wurden mehrere Fenster mittels Galliumionen der Energie von 30 keV bei schrittweise reduzierter Stromstärke in die Lamelle geschnitten, um diese mechanisch stabil zu halten. Für die letzten Dünnungsschritte wurde die Energie der Galliumionen auf 5 keV und die Stromstärke auf 5 pA reduziert, was die Dicke der geschädigten Randflächen in den Fenstern von etwa 20 nm auf etwa 2 nm reduzierte [Gia05]. Auf diese Weise werden die Seitenflächen poliert und können mit einer weiteren Reduktion der Ionenenergie auf 2 keV und einer Stromstärke von 10 pA geduscht werden, um die geschädigten Randflächen noch weiter abzutragen. Anschließend wurde die Lamelle in das TEM transferiert, um via ESI einen Querschnitt der Materialverteilung der IJP gedruckten OSC zu visualisieren.

5.2.3 Elektronenspektroskopische Bildgebung

Zur Visualisierung der Materialverteilung einer Mischschicht wurde das bereits in Abschnitt 4.2.3 erwähnte Elektronenmikroskop Kronos ein Libra 200 MC Cryo DMU (Carl Zeiss Microscopy GmbH) am Centre for Advanced Materials der Heidelberg Universität verwendet. Sofern nicht anders angegeben, betrug die Beschleunigungsspannung 60 kV. Für die Aufnahme von ESI Serien wurden dieselben Mikroskopeinstellungen wie für die Hellfeldbildgebung verwendet. Im Energiefilter wurde dafür die kleinste Spaltblende von ca. 1 eV Breite gewählt. Aufgrund der Aufladung von Verschmutzungen an der eingesetzten Spaltblende kommt es zu artifizieller Streifenbildung in den darauffolgenden Bildebenen des Mikroskops. Diese sind insbesondere bei kleinen Spaltblenden stark ausgeprägt. Die artifiziellen Streifen können jedoch in der späteren Bildbearbeitung mit einem Fourierfilter entfernt werden. Auf eine Objektivapparatur wurde zugunsten der räumlichen Auflösung verzichtet (s. Gleichung 3.26), da die erste Aufnahme der noch ungeschädigten Probenstelle zur Visualisierung organischer Kristalle mittels Hellfeldbildgebung genutzt wurde. Im weiteren Verlauf wird ersichtlich, dass die dadurch verringerte Energieauflösung in Kauf ge-

nommen werden kann. Des Weiteren sind die organischen Kristalle in den untersuchten Mischschichten im Elektronenstrahl zu instabil, um die insgesamt für die Messung notwendige Gesamtdosis zu überstehen. Das erste Nullenergieverlustbild diente der späteren Korrelation von Kristallinität und Materialverteilung, für die Hellfeldbild und Materialverteilung der untersuchten Probenstelle überlagert werden.

Die Aufnahme der ESI Serien erfolgte mittels selbstgeschriebener parametrisierter Makros für die Kamerasoftware EM-Menu (Tietz Video and Image Processing Systems GmbH), welche die Bilder mittels Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahmen korrigiert. Die Skriptparameter wie Start- und Endenergie, Schrittweite, Belichtungszeiten sowie ein Schwellenwert der mittleren Bildintensität konnten für eine automatisierte Datenaufnahme eingestellt werden. Der letzte Parameter dient dazu, Dunkelfeldaufnahmen zu wiederholen, bei denen der Strahlverschluss vor der Probe zufällig aktiviert war. Auf diese Weise erhält man einen vollständigen Datensatz, der im Anschluss automatisiert analysiert werden kann. Durch diese wiederholte Aufnahme erhöhte sich die Gesamtdosis nicht, da sich der Strahlverschluss vor der Probe befindet und diese während einer Dunkelfeldaufnahme daher nicht belichtet wird. Um einen Auflösungsverlust durch Bewegung und Verformung der Probe während der Aufnahme zu kompensieren, konnte die Anzahl der Aufnahmen pro Energieverlust mit hinreichend geringer Belichtungszeit eingestellt werden. Das hat außerdem den Vorteil, dass sich nach der Registrierung das Signal zu Rausch Verhältnis pro Energieverlust ΔE durch Mittelung der entsprechenden Bilder erhöhte. Aberrationen im Spektrometer verursachen eine Anisochromasie in den ESI Aufnahmen [Koh08, Ege11]. Dieser Abbildungsfehler bewirkt, dass die Auswahl des Energieverlust ΔE über das gesamte Bildfeld abweicht. Das heißt, im Bild gibt es mindestens zwei Stellen, die mit Elektronen unterschiedlichen Energieverlusts abgebildet wurden. Durch eine Kalibrierung der Energierichtung für die Aufnahme und Optimierung des Spektrumsfokus kann dieser Effekt minimiert werden [Sch06a]. Um eine korrekte Registrierung der dadurch entstehenden Bilderstapel zu gewährleisten, wurde nach jedem Energieverlustbild ein Hellfeldbild mit sehr kurzer Belichtungszeit aufgenommen. Aufgrund des sich stark ändernden Kontrasts bei unterschiedlichem Energieverlust ΔE während der Aufnahme war eine korrekte Registrierung mit den Energieverlustbildern allein nicht möglich. Die wesentlichen Parameter der Datenaufnahme werden in der folgenden Beschreibung im Detail ausgeführt.

Das Materialsystem PTB7-Th:ITIC-DM repräsentiert beispielhaft die physikalische Grundlage für die Datenaufnahme und Interpretation der Ergebnisse aus der korrelativen TEM/aTEM Bildgebung. Abbildung 5.1 zeigt die EEL Spektren von PTB7-Th und ITIC-DM sowie die ESI Aufnahmen bei einem Energieverlust ΔE von 0 eV, 6,5 eV, 19 eV, und 30 eV sowie ein Bild aus dem Verhältnis von Schwefel- und Kohlenstoffkarte (S/C Karte). Die beiden Elementkarten von Schwefel und Kohlenstoff

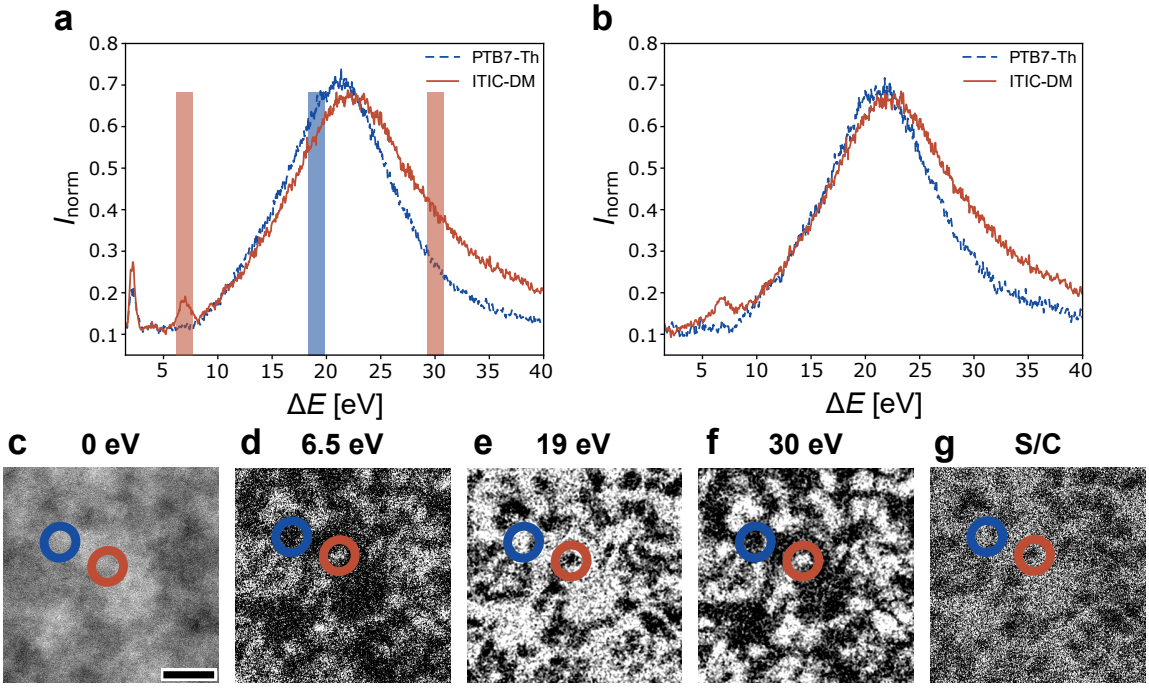


Abb. 5.1: Energie gefilterte transmissionselektronenmikroskopische Bildgebung einer PTB7-Th:ITIC-DM Schicht. a EEL Spektren einer 20 nm dicken PTB7-Th und einer ITIC-DM Schicht. Die farbigen Rechtecke markieren den Energieverlust ΔE bei 6,5 eV, 19 eV und 30 eV, bei denen die ESI Aufnahmen in **d** bis **f** von einer PTB7-Th:ITIC-DM Schicht aufgenommen wurden. **b** EEL Spektren derselben Probenstellen wie in **a** nach einer Gesamtdosis von 1500 e/Å^2. Die Energieauflösung der EEL Spektren liegt jeweils unter 120 meV. **c** Nullenergieverlustbild einer PTB7-Th:ITIC-DM Schicht. **d** bis **f** ESI Bilder an derselben Probenstelle der PTB7-Th:ITIC-DM Schicht wie in **c** für den jeweils angegebenen Energieverlust ΔE. **g** Bild des Quotienten aus Schwefel- und Kohlenstoffkarte (S/C Karte), welche jeweils mit der Drei-Fenster-Methode (s. Abschnitt 3.3.2) an derselben Probenstelle der PTB7-Th:ITIC-DM Schicht wie in **c**-**f** aufgenommen wurden. Skala entspricht 100 nm. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry, 2020.

wurde mit der Drei-Fenster-Methode bestimmt (s. Abschnitt 3.3.2). Die Bilder in Abbildung 5.1 c bis g wurden an derselben Probenstelle aufgenommen. Bemerkenswert ist dabei nicht nur, dass sich der Kontrast der inelastischen Bilder von dem Nullenergieverlust deutlich unterscheidet, sondern insbesondere auch, dass der Kontrast in den inelastischen Bildern gleich beziehungsweise invertiert ist. Die farbigen Kreise in Abbildung 5.1 c bis g heben dies hervor, indem sie Bereiche markieren, die der Donorphase (blau) beziehungsweise Akzeptorphase (rot) zugeordnet werden, in der Nullverlustaufnahmen allerdings keinen Kontrast aufweisen. Die Kontraständerung in den ESI Aufnahmen bei 6,5 eV, 19 eV und 30 eV der Mischschicht ergibt sich dabei aus den Signalunterschieden der beiden Materialien zum gegebenen Ener-

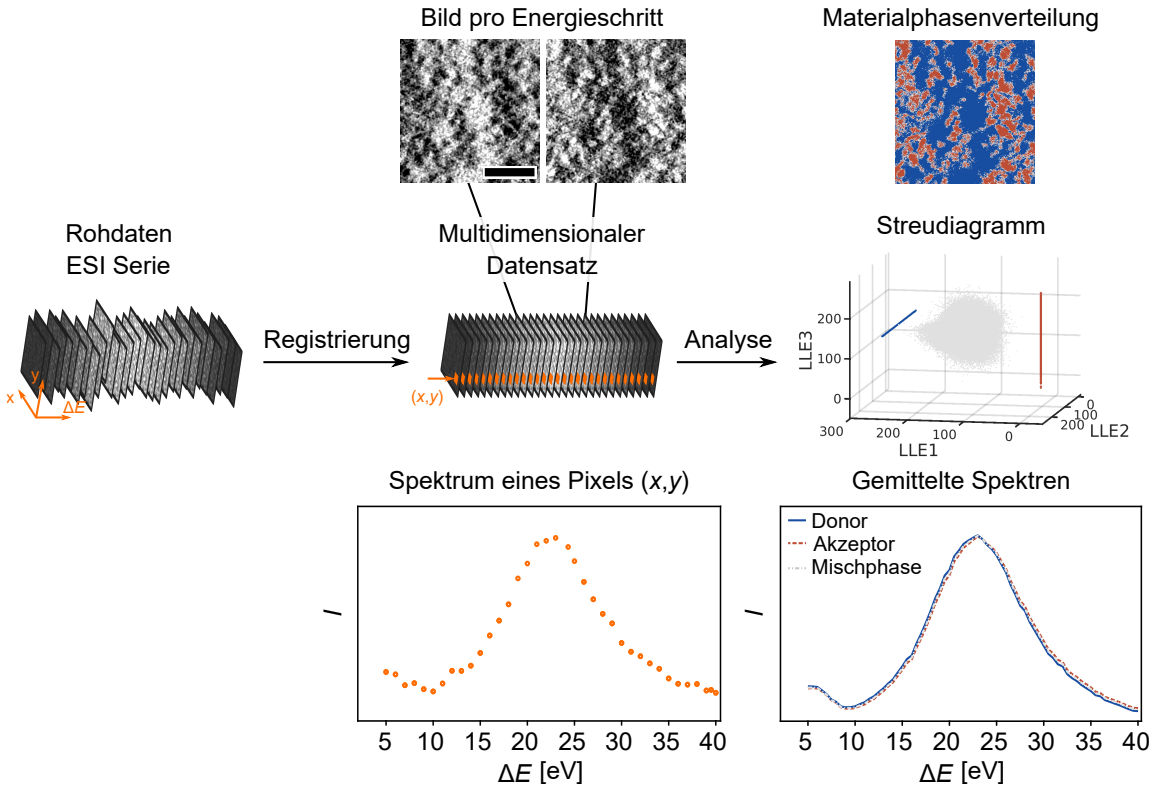


Abb. 5.2: Schematische Darstellung von Prozessierung, Registrierung und Klassifizierung einer ESI Serie im Bereich von 5 eV und 40 eV. Links ist die schematische Darstellung einer ESI Serie dargestellt, bei denen dieselbe Probenstelle in den jeweiligen ESI Aufnahmen bei unterschiedlichem Energieverlust ΔE aufgrund von Probendrift und -verformung zueinander verschoben ist. In der Mitte ist der registrierte Datensatz dargestellt, bei dem dieselbe Probenstelle in jeder ESI Aufnahme einem eindeutigen Paar (x,y) zugeordnet ist. Darüber sind beispielhaft die zwei ESI Aufnahmen aus Abbildung 5.1 **e** und **f** als Teil des registrierten Bilderstapels gezeigt. Die Skala entspricht 200 nm. Das Diagramm ganz unten in der Mitte zeigt beispielhaft das schematische Spektrum eines Paars (x,y) der Probenstelle, wie es im registrierten Bilderstapel in der Mitte durch die orangefarbene Markierung dargestellt ist. Die rechte Seite zeigt die Ergebnisse aus der Analyse des multidimensionalen Datensatzes durch ein überwachtes nicht lineares Random-Forest Verfahren. In dem Streudiagramm in der Mitte rechts entspricht jeder Punkt einem Spektrum (x,y) aus dem registrierten Datensatz. In dem Streudiagramm sind drei disjunkte Teilmengen zu erkennen, deren Spektren (x,y) jeweils einer Materialphase zugeordnet wurden. Dies ist durch die Einfärbung in blau, grau und rot markiert und bildet die Basis zur Erstellung einer Materialverteilungskarte, wie sie darüber für die hier verwendete PTB7-Th:ITIC-DM Schicht zu sehen ist. Das Diagramm unten rechts zeigt schließlich die nach Materialphasen gemittelten Spektren (x,y), die mit Hilfe der Materialverteilung und der registrierten ESI Serie erstellt wurden. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt.

gieverlust ΔE, der aufgrund unterschiedlicher plasmonischer Anregungen durch den Elektronenstrahl hervorgerufen wird (s. Abbildung 5.1 a und b). Das Verhältnis von Schwefel zu Kohlenstoff ist bei PTB7-Th etwa drei mal höher im Vergleich zu ITIC-DM (s. Tabelle 4.2), weshalb von dem Polymer in der S/C Karte ein stärkeres Signal zu erwarten ist. Dementsprechend zeigt die S/C Karte denselben Kontrast wie das Energieverlustbild bei 19 eV und einen invertierten Kontrast zu den anderen Energieverlustbildern bei 6,5 eV und 30 eV. Dies belegt, dass aTEM konsistente Ergebnisse liefert. Darüber hinaus zeigt es auch, dass sich der Energieverlustbereich zwischen 10 eV und 40 eV am besten für die weitere Analyse eignet, da das Signal stärker und gegenüber elektronenstrahlinduzierter Schädigung stabiler ist als das Signal bei 6,5 eV (s. Abschnitt 4.3.3). Letzteres wird hier als Konsequenz für die ESI besonders deutlich, da der in Abbildung 5.1 d sichtbare Kontrast nach einer Gesamtdosis von etwa 150 e/Å^2 verschwindet. Wird die Anregung der Volumenplasmonen im Energieverlustbereich zwischen 10 eV und 40 eV zur Visualisierung der Materialverteilung genutzt, ist anhand von Abbildung 5.1 a und b nachvollziehbar, dass eine Reduzierung der Energieauflösung von einigen meV aufgrund der nicht verwendeten Objektivblende in Kauf genommen werden kann. Des Weiteren reduziert sich die räumliche Auflösung auf etwa 2 nm bis 3 nm, was immer noch ausreichend ist [Ege07]. Wie in Abschnitt 4.3.3 bereits angedeutet wurde, eignet sich das Verhältnis von Schwefel- und Kohlenstoff ebenfalls nicht für das weitere Vorgehen. Die S/C Karte wurde mit einer sehr hohen Dosis von 1500 e/Å^2 aufgenommen. Das Schwefel- und Kohlenstoffsignal ist demnach sehr stabil gegenüber elektroneninduzierter Schädigung. Dennoch ist das Signal zu Rausch Verhältnis deutlich niedriger als in den ESI Bildern im Niedrigenergieverlustbereich, für deren Aufnahme bereits eine wesentlich geringere Dosis ausreicht. Außerdem ist der Unterschied im Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis zwischen PTB7-Th und ITIC-DM im Vergleich zu anderen Materialsystemen sehr groß. Manche ITIC Derivate wie beispielsweise ITIC-Th haben fast dasselbe Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis ($S/C_{calc} \approx 0{,}093$) wie ein damit kombiniertes Donorpolymer ($S/C_{calc} \approx 0{,}115$). Der Kontrast wäre bei diesen Systemen demnach noch schwächer als in diesem Beispiel mit PTB7-Th:ITIC-DM. Zeigen die EEL Spektren der beiden Materialien also Unterschiede im Volumenplasmonsignal, wurden für die Visualisierung der Materialverteilung nur ESI Serien in einem Energieverlustbereich von 5 eV bis 45 eV bei einer Schrittweite von 1 eV aufgenommen. Dabei wurde gegebenenfalls auf die Energieverlustbilder von 5 eV bis 10 eV verzichtet, falls eine Verformung der Probe die Registrierung verhindert oder mangelnder Kontrast in diesem Bereich die Klassifizierung erschwert hat. Weitere Ausnahmen hiervon werden an entsprechender Stelle angegeben.

5.2.4 Datenprozessierung

Die Datenprozessierung ist in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt. Sie basiert auf selbstgeschrieben Skripten in Python (Jochen Kammerer, Centre for Advanced Materials, Universität Heidelberg), die auf eine parallele Anwendung der open source Software ImageJ (NIH, USA) zugeschnitten sind. Es wird dabei angenommen, dass es sich bei dem Rohdatensatz um eine ESI im Energiebereich von 5 eV bis 45 eV mit einer Schrittweite von 1 eV handelt. Bei der Prozessierung ist auf eine korrekte Reihenfolge der im Skript implementierten Funktionen zu achten. Beispielsweise sind die durch Verschmutzungen des Energiespalts hervorgerufenen artifiziellen Streifen in allen Bildern durch einen Fourierfilter zu entfernen, bevor die Registrierung durchgeführt wird. Andernfalls können diese Streifen die Registrierung behindern oder nach Anwendung der Transformationsparameter nicht mehr ausreichend entfernt werden.

Die Registrierung der Aufnahme einer ESI Serie erfolgte mit dem Bildverarbeitungspaket ITK (The Insight Toolkit) [Yoo02], auf dessen Bibliotheken mittels eines in Python geschriebenen Programms mit veränderbaren Parametern (Martin Pfannmöller, Centre for Advanced Materials, Universität Heidelberg) zugegriffen werden kann. Zuvor wurden die Rohdaten durch Schwellenwertsetzung für Grauwerte und verschiedene Fourierfilter vorprozessiert. Überflüssige Dunkelfeldaufnahmen wurden dabei ebenfalls entfernt, die trotz aktiviertem Strahlverschluss während der Aufnahme einzelner Bilder zusätzlich gespeichert wurden. Als Vorlage für die Registrierung diente ein Bilderstapel mit Nullenergieverlustbildern, auf welche ein Bandpassfilter angewendet wurde. Dieser entfernt abgesehen von dem Bereich zwischen 1/30 1/Px und 1/300 1/Px alle Raumfrequenzen aus dem Bild, also insbesondere das Rauschen. Dies ermöglicht es ITK, Bewegung und Verformung der Probenstelle zu verfolgen und daraus affine Transformationsparameter zu bestimmen, welche auf die vorprozessierte ESI Serie angewendet werden können. Anhand der Anwendung auf einen Bilderstapel ungefilterter Nullenergieverlustbilder kann ein Erfolg oder Misserfolg der Registrierung überprüft werden.

Die Aufnahmen desselben Energieverlusts ΔE wurden anschließend gemittelt und über die Summe aller Bilder der registrierten ESI Serie normalisiert. Auf diese Weise wurde der Dicken- und Dichtekontrast in den Bildern kompensiert und dadurch der Materialkonstrast aufgrund der Signalunterschiede der plasmonischen Anregungen aus den Bildern visualisiert. Dieses Vorgehen wurde bereits auf Datensätze von FA basierten Schichten erfolgreich angewendet [Pfa11]. Vor der Übergabe des registrierten Datensatzes an ilastik [Som11] wurde die normalisierte ESI Serie durch PCA zusätzlich entrauscht und ins h5-Format konvertiert. Die Konvertierung der Bilddaten in das h5-Format erfolgte durch eine Matlab-Funktion von Michael Hanselmann (Heidelberg Collaboratory for Image Processing, Universität Heidelberg). Die Seg-

mentierung der Daten mittels ilastik orientiert sich an der Methodenbeschreibung der Dissertation von Martin Pfannmöller [Pfa13]. Auf die Besonderheiten und Unterschiede zwischen linearen und nicht-linearen Analysemethoden für multidimensionale Daten wurde bereits in Abschnitt 3.3.3 eingegangen.

5.2.5 Klassifizierung und korrelative Bildgebung

Ziel der Registrierung ist es, dieselbe Probenstelle in jedem Energieverlustbild einem eindeutigen Paar (x,y) zuzuordnen, um diese anschließend auf Basis von Unterschieden im Energieverlustspektrum zu klassifizieren. Der sich aus der Registrierung ergebende Datensatz ist eine Menge von Vektoren zu jedem Paar (x,y), welche die Messung der Elektronenintensität als Funktion des Energieverlusts ΔE einer eindeutigen Probenstelle beschreibt. In der Mitte von Abbildung 5.2 ist ein solches Paar (x,y) markiert und darunter der dadurch repräsentierte Vektor in einem Diagramm schematisch dargestellt. Aufgrund der Ähnlichkeit mit einem EEL Spektrum werden diese Vektoren im Weiteren auch Spektren genannt und bilden insgesamt einen multidimensionalen Datensatz. Diese Spektren unterscheiden sich von der in Abschnitt 4.3.3 eingeführten EELS insofern, als dass bei niedriger Energieauflösung die laterale Information erhalten bleibt, welche für eine Klassifizierung aller Spektren in getrennte Materialphasen notwendig ist. Da jedes Spektrum (x,y) von einzelnen Kameradetektoren gemessen wird, ist das Rauschen der Kamera die größte Fehlerquelle für die Aufnahme der Spektren. Ein Drift der Probe und entsprechend lange Belichtungszeiten führen zusätzlich zu einer Reduzierung der räumlichen Auflösung. Dies und die enorme Anzahl der Spektren macht einen manuellen Vergleich aller Spektren (x,y) für eine Klassifizierung in Materialphasen fast unmöglich. Mathematisch bedeutet das die Reduzierung der Dimensionalität eines solchen multidimensionalen Datensatzes. A priori lässt sich aber nicht feststellen, ob dies im Einzelfall überhaupt möglich ist. Wie bereits in Abschnitt 3.3.3 eingeführt, eignen sich hierfür insbesondere nicht-lineare Algorithmen im Gegensatz zur konventionell angewandten PCA. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein überwachtes Random Forest Verfahren auf Basis von LLE angewendet [Row00]. Der Algorithmus wird als überwacht bezeichnet, wenn er zur Klassifizierung aller Spektren (x,y) auf einer kleinen manuell ausgewählten Teilmenge (x_i,y_j) der Spektren trainiert wird. Die Auswahl der Spektren (x_i,y_j) orientiert sich dabei an einem ESI Bild mit charakteristischem Materialkontrast und ist demnach physikalisch motiviert. Da lediglich zwei Materialien in den Schichten gemischt wurden, ist es aus physikalischer Sicht sinnvoll zwei Klassen zu definieren, deren manuell ausgewählten Spektren (x_i,y_j) in einem ESI Bild jeweils dieselbe beziehungsweise maximal unterschiedliche Intensität haben, wenn sie derselben beziehungsweise verschiedenen Klassen angehören. Auf Grundlage des Trainingdatensatzes ausgewählter Spektren (x_i,y_j) bestimmt der Algorithmus auf dem

kompletten Datensatz eine Basis, mittels derer dieser mit einer reduzierten Dimension beschrieben werden kann. Um die Reduktion der Dimensionen variabel zu lassen, wird diese Methodik im Rahmen einer anderen Arbeit durch nicht überwachte Algormithmen ersetzt [Kam21a]. Das bietet nicht nur den Vorteil, dass ein Algorithmus durch eine manuelle Vorgabe in der Analyse weniger eingeschränkt ist, sondern ermöglicht gleichzeitig auch eine völlige Automatisierung der Datenanalyse. Dadurch können eine höhere Statistik und durch zusätzliche Anwendung verschiedener nichtlinearer Algorithmen auf denselben Datensatz die Validität der Ergebnisse erhöht werden [Kam21a]. Da die Analyse sowohl von überwachten als auch von nicht überwachten Methoden durch Rauschen erschwert wird, erfolgte in dieser Arbeit eine Rauschreduktion mittels konventioneller PCA. Diese Rauschreduktion kann durch Anwendung einer lokalen Entrauschung mit niedrigem Rang[3] ersetzt werden, durch die das Rauschen fast vollständig aus den Bildern entfernt werden kann [Spi18]. Die Anwendung solcher Methoden muss auf dem kompletten Datensatz einer ESI Serie erfolgen. Die dafür notwendige Rechenkapazität stand für diese Arbeit allerdings nicht zur Verfügung.

Bei erfolgreicher Klassifizierung ergibt der Algorithmus eine Zahl von Komponenten, auf welche die Dimension des Datensatzes reduziert wird. Um das Ergebnis der Analyse zu beurteilen, kann dies auf verschiedene Arten dargestellt werden. Auf der rechten Seite von Abbildung 5.2 sind drei dieser Darstellungen zu sehen. Das Streudiagramm in der Mitte stellt jedes Spektrum (x,y) in den Koordinaten der ersten drei Komponenten dar, die der Algorithmus bestimmt hat. Es veranschaulicht sehr deutlich, dass der Datensatz durch drei disjunkte Teilmengen beschrieben werden kann. Im Weiteren werden diese als unterschiedliche Materialphasen interpretiert und durch die Einfärbung in blau, grau und rot dargestellt. Da nun jeder Punkt in dem Streudiagramm einem Spektrum (x,y) aus dem Datensatz entspricht, kann jedes Spektrum (x,y) einer der drei Materialphasen zugeordnet werden. Daraus ergibt sich die Materialphasenverteilung (auch Segmentierung oder Materialverteilung genannt) der untersuchten Probenstelle wie sie oberhalb des Streudiagramms zu sehen ist. Erwartungsgemäß entspricht die Materialverteilung dem gemessenen Materialkontrast in den ESI Aufnahmen. Die nachträgliche Einfärbung ist eine Interpretation der Segmentierung, basierend auf den Referenzmessungen der entsprechenden EEL Spektren in Abbildung 5.1 b. Mit Hilfe dieser Segmentierung können alle Spektren der jeweils zugeordneten Materialphase in der registrierten ESI Serie ausgewählt und gemittelt werden. Daraus ergeben sich die gemittelten Spektren für die Materialphasen unterhalb des Streudiagramms. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die gemittelten Spektren von Donor- und Akzeptorphase zueinander verschoben sind, wie es im Blick auf die EEL Spektren der reinen Materialien in Abbildung 5.1 b zu erwarten ist. Aller-

[3]Englisch: local low rank denoising

dings entspricht der Verlauf der gemittelten Spektren nicht exakt den EEL Spektren der reinen Materialschichten. Die rein mathematisch durchgeführte Analyse liefert keine direkte Information über die genaue Zusammensetzung einer Materialphase. Innerhalb einer Materialphase kann die Zusammensetzung sogar variieren [Kes14]. Dies ist insbesondere auch insofern nachvollziehbar, als der Klassifizierungsalgorithmus nicht alle Spektren (x,y) einer der beiden Materialphasen zuordnen kann. Diese Spektren unterscheiden sich wesentlich von den anderen beiden Phasen und befinden sich im wesentlichen am Übergang von Donor- und Akzeptorphase und bilden dort eine Art Grenzschicht. Da es sich bei der Aufnahme um eine 2D Projektion eines 3D Volumens der Probe handelt, wäre es denkbar, dass diese Spektren aus dem gemischten Signal sich überlagernder Materialdomänen entstehen. Das muss aber nicht notwendigerweise der Fall sein. Bei FA basierten Systemen wurde unter anderem mittels Tomographiemethoden gezeigt, dass diese Spektren einer dritten sogenannten Mischphase zugeordnet werden können [Pfa15]. Welches von beiden auf die hier betrachteten Materialsysteme zutrifft, lässt sich auf der aktuellen Datenbasis noch nicht schlüssig belegen. Die Schlussfolgerungen von Kapitel 6 deuten darauf hin, dass zumindest beim Übergang von kristallinen Donorphasen zu kristallinen Akzeptorphasen keine Mischphase vorhanden ist, man also tatsächlich von einer Donor-Akzeptor-Grenzfläche ausgehen kann. An Donor-Akzeptor-Übergängen, bei denen jedoch amorphe Phasen beteiligt sind, kann die Existenz einer Mischphase noch nicht ausgeschlossen werden. Anders als bei FA basierten Systemen ist bei den hier betrachteten Materialsystemen auffällig, dass der graue Bereich am Donor-Akzeptorübergang sehr dünn ist (s. Abschnitt 5.3). Aktuelle Simulationen deuten sogar darauf hin, dass selbst Klassifizierungsalgorithmen eine artifizielle scheinbare Mischphase erzeugen können [Kam21a]. Da die grau markierten Bereiche bei den hier betrachteten NFA basierten Systemen dünner ist als die Größe eines Moleküls, ist sehr wahrscheinlich keine Mischphase vorhanden. Bei FA basierten Systemen kann die Mischphase 10 nm bis 20 nm dick sein, was bei diesen Systemen für die Existenz einer Mischphase spricht.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Organische Photodioden

Die bisher beschriebene Visualisierung der Materialverteilung wurde auf die aktive Schicht von OPDs angewandt und mit deren Funktion korreliert. OPDs finden Anwendung in der Detektion optischer Signale. Abbildung 5.3 zeigt die physikalischen Eigenschaften der Materialien, die in diesem Fall der OPD-Funktion zugrunde liegen. Anders als bei Solarzellen, bei denen ein breites Absorptionsspektrum gewünscht ist, sollen OPDs Signale in einem wesentlich kleineren spezifischen Wellenlängenbereich

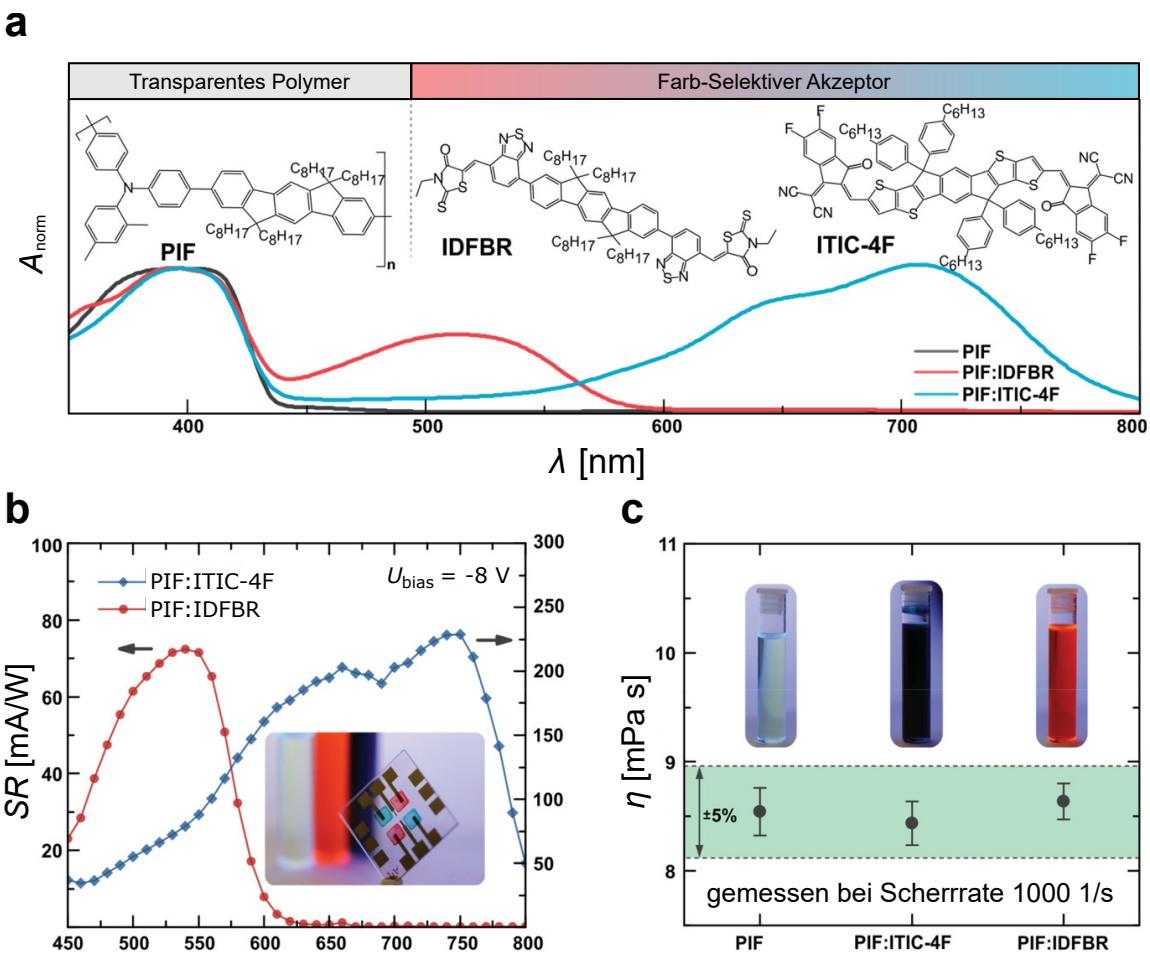


Abb. 5.3: Grundlegende Materialeigenschaften, die für die Funktion von organischen Photodioden auf Basis von PIF:IDFBR und PIF:ITIC - 4F maßgeblich sind. a Absorptionsspektren des Polymers PIF und der beiden Mischschichten PIF:IDFBR und PIF:ITIC - 4F, sowie die chemischen Strukturen der Moleküle. **b** Spektrale Reaktionsfähigkeit *SR* IJP gedruckter farbselektiver OPDs auf Basis von IDFBR und ITIC - 4F. Das eingefügte Bild zeigt ein Foto eines IJP gedruckten dualen Farb-Arrays. Die Fläche hat eine Größe von 1 mm^2. **c** Viskosität η der verschiedenen Materiallösungen vor dem Druck der aktiven Schicht. Die Details zur Bauteilherstellung befinden sich in Abschnitt 5.2.1. Teilbilder ähnlich gemäß der Veröffentlichung [Str20], Urheberrecht der Autoren, veröffentlicht im WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2020.

des optischen Spektrums detektieren. Auf diese Weise können gezielt Informationen aus sich überlagernden Signalen aus disjunkten Wellenlängenbereichen selektiert werden [Str20]. Das im optischen Bereich transparente Polymer PIF wird jeweils mit den Akzeptoren IDFBR und ITIC - 4F kombiniert, welche ein unterschiedliches Absortionsspektrum aufweisen (s. Abbildung 5.3 a). Photonen im Wellenlängenbereich von 450 nm bis 550 nm werden also von IDFBR und entsprechend im Bereich von 600 nm bis 750 nm von ITIC - 4F absorbiert, so dass der Photostrom nur durch Photonen

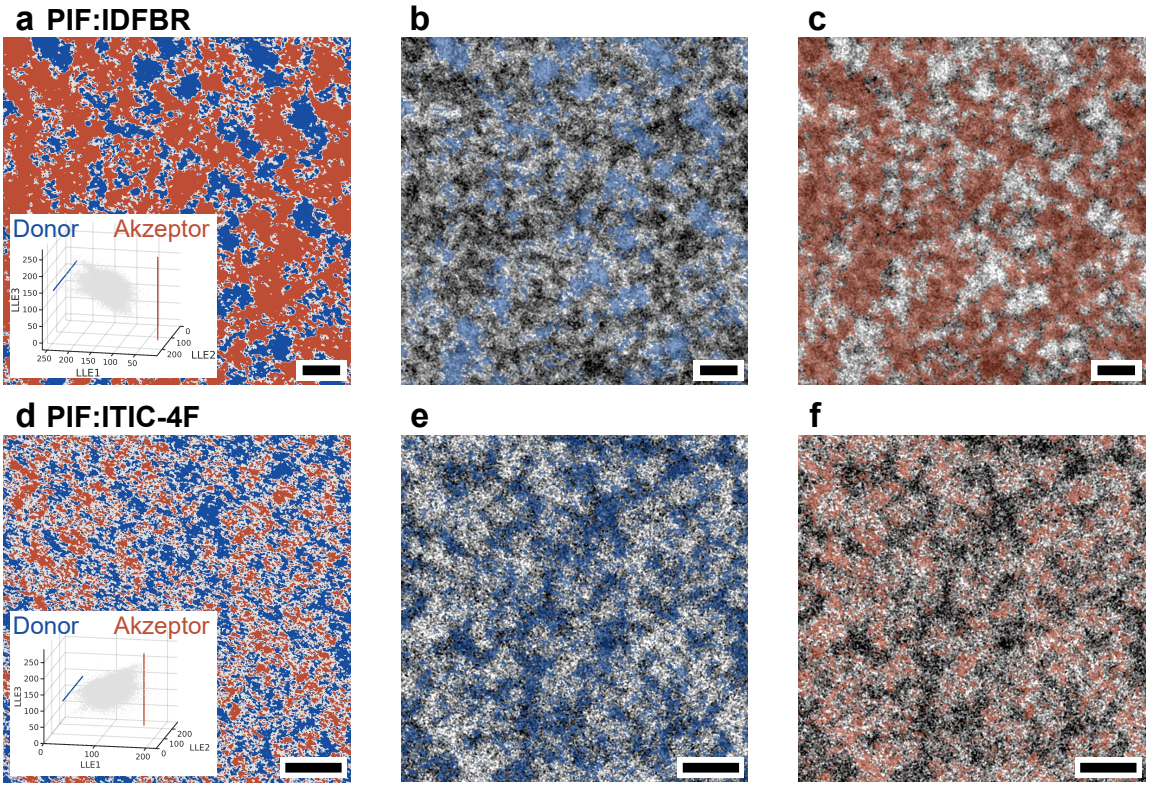


Abb. 5.4: Materialverteilung von PIF:IDFBR und PIF:ITIC - 4F Mischschichten sowie korrelative Bildgebung durch TEM und aTEM. a Materialverteilung einer 30 nm dicken Mischschicht von PIF:IDFBR. Eingesetzt ist das Streudiagramm aus der Analyse des ESI Datensatzes mit den ersten drei LLE Komponenten zu sehen. Das Streudiagramm zeigt drei disjunkte Mengen der Spektren. Überlagerung der **b** Donor- und **c** Akzeptorphase aus **a** mit einem Nullenergieverlustbild an derselben Probenstelle. **d** bis **f** Entsprechend wie in **a** bis **c** für eine PIF:ITIC - 4F Mischschicht. Die Proben wurden mittels Rotationsbeschichtung hergestellt (s. Abschitt 5.2.1). Skalen entsprechen jeweils 50 nm. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Str20] verwendet, Urheberrecht der Autoren, veröffentlicht im WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2020.

im bereits genannten Wellenlängenbereich beeinflusst wird. Die inhärenten Absorptionseigenschaften der Akzeptormaterialien sorgen demnach für eine Farbselektion von Photonen im optischen Bereich, wofür beispielsweise bei anorganischen Photodioden zusätzliche Filter notwendig sind [Xio19, Gar10, Can94]. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass die hier verwendeten Akzeptormaterialien für die Anwendung in OSCs optimiert sind, also ein vergleichsweise breites Absorptionsspektrum aufweisen. Dennoch lässt sich das Absorptionsspektrum dieser Materialien gezielt verändern [Hou18], d.h. der Absorptionsbereich kann flexibel eingestellt werden. Da sich OPDs durch Drucktechnik zusätzlich sehr einfach herstellen lassen, ist der Grad der Komplexität bei der Herstellung solcher Sensoren sehr viel geringer. Die Verwen-

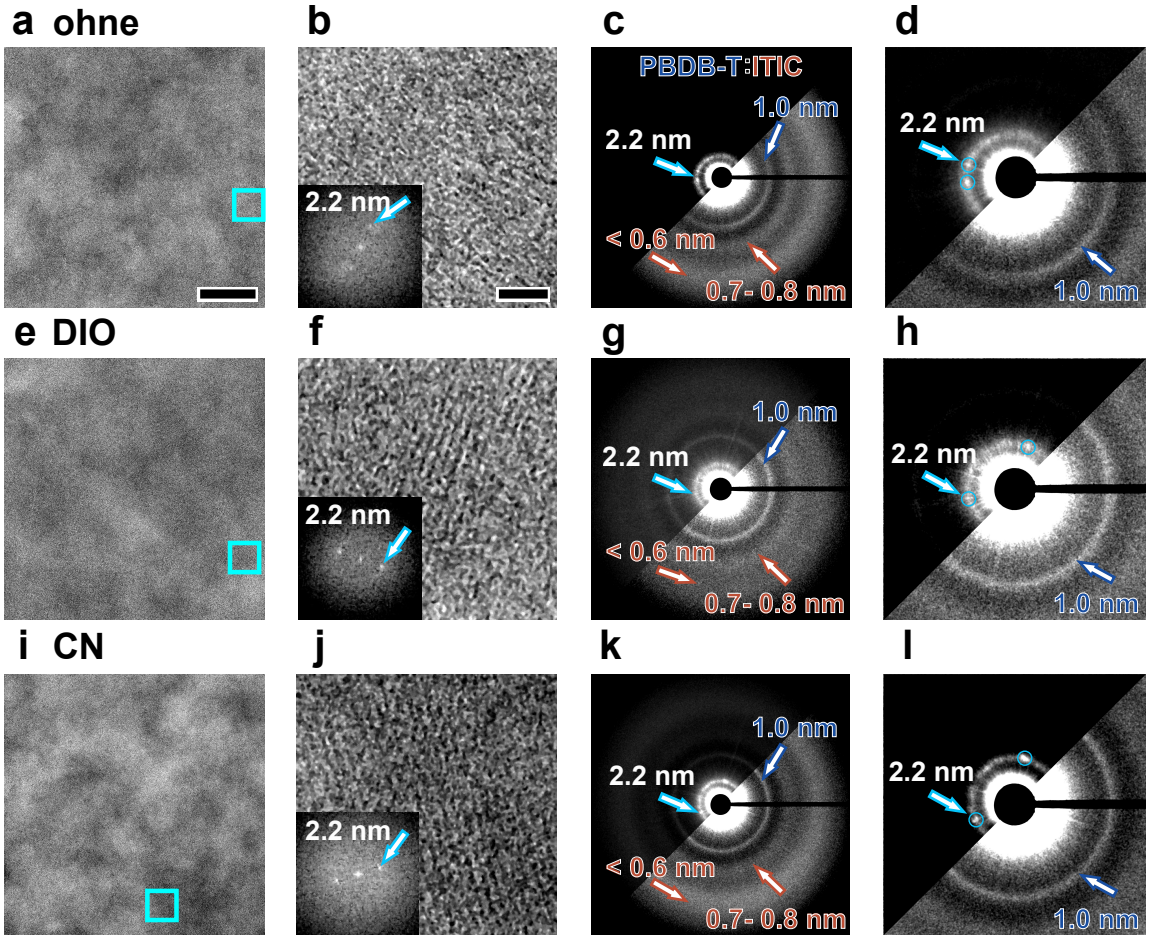


Abb. 5.5: Hellfeld TEM Bilder und Elektronen Diffraktogramme von 30 nm dicken PBDB-T:ITIC Mischschichten unter Verwendung des jeweils angegebenen Additivs (ohne, DIO oder CN) und zusätzlichem Tempern. a Hellfeld TEM Bild einer PBDB-T:ITIC Mischschicht, die 15 min bei 140 °C getempert wurde ohne Verwendung eines Additivs. Die Skala entspricht 100 nm. Markiert ist ein semikristalliner Bereich, der vergrößert in **b** gezeigt ist. In dem vergrößerten Ausschnitt sind deutlich kristalline Bereiche zu erkennen. Im eingesetzten Leistungsspektrum dieses Ausschnitts ist bei der Raumfrequenz ein deutliches Signal erkennbar, das sich aus den periodischen Linien des Kristalls im Hellfeld TEM Bild ergibt. Die Raumfrequenz ist im Leistungsspektrum durch einen Pfeil markiert und entspricht im Realraum dem angegebenen Abstand von 2,2 nm. Die Skala entspricht 10 nm. **c** Elektronen Diffraktogramm an einer anderen Stelle der Probe in **a**. Angegeben sind die Signale von PBDB-T (blau) und ITIC (rot), die sich als eine Überlagerung der jeweiligen Signale in Abbildung 4.3 interpretieren lassen. **d** zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Diffraktogramms in **c** mit denselben Angaben. Durch hellblaue Kreise sind deutliche Reflexe markiert, die dem bereits in **b** bis **d** gemessenen Gitterabstand von 2,2 nm eines Kristalls zuzuordnen sind. Diese Reflexion lässt sich anhand der Diffraktogramme der reinen Schichten in Abbildung 4.3 nicht eindeutig zuordnen. **e** bis **f** entsprechend für eine PBDB-T:ITIC Mischschicht unter Verwendung des Additivs DIO und ebenso **g** bis **j** unter Verwendung des Additivs 1-Chlornaphthalin (CN). Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry, 2020.

dung der verschiedenen Akzeptormaterialien verändert die Viskosität η der Materiallösung nur unwesentlich (s. Abbildung 5.3 c), so dass die Herstellungsparameter selbst bei Kombination desselben transparenten Polymers PIF mit unterschiedlichen Akzeptormaterialien nicht angepasst werden muss.

In dieser Arbeit wurde die Materialverteilung für zwei Materialsysteme visualisiert, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben. Die Materialverteilung für die Mischschichten PIF:IDFBR und PIF:ITIC - 4F sind in Abbildung 5.4 a und d gezeigt. Das jeweils eingesetzte Streudiagramm zeigt drei disjunkte Mengen, auf denen die Zuordnung der Materialphasen basiert. Die korrelative Bildgebung von Hellfeld TEM und aTEM in Abbildung 5.4 b und c beziehungsweise e und f zeigt, dass der Dichte- und Dickenkontrast keine Rückschlüsse auf die Materialverteilung der Mischschicht erlaubt. Obwohl beide Materialphasen dem Kontrast im Hellfeldbild auf den ersten Blick zu entsprechen scheinen, so ist dies bei genauer Betrachtung nicht der Fall. Viel auffälliger ist jedoch, dass bei PIF:IDFBR die hellen Bereiche im Nullenergieverlustbild eher der Donorphase zugeordnet sind, während es bei PIF:ITIC - 4F gerade anders herum ist. Da der Kontrast in Hellfeldbildern von Kohlenstoffmaterialien nur schwer mit den Eigenschaften der Materialien ähnlicher atomarer Zusammensetzung erklärt werden kann, ist eine Klassifizierung auf Basis von Hellfeldbildern grundsätzlich fragwürdig. Dieses Beispiel zeigt erneut, dass bei der Interpretation von Hellfeldaufnahmen äußerste Vorsicht geboten ist.

Vergleicht man die Materialverteilung beider Schichten in Abbildung 5.4 a und d, so sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Materialdomänen in der PIF:IDFBR Schicht sind etwa um einen Faktor 2 größer als in der PIF:ITIC - 4F Schicht, welche also eine deutlich bessere Durchmischung der Materialien zeigt. Im Fall von PIF:IDFBR könnte dies zu einer erhöhten Exziton Zerfallsrate führen, da durch Photonen erzeugte Exzitonen in größeren Domänen einen längeren Weg zu einem Donor-Akzeptor-Übergang zurücklegen müssen als bei kleineren Domänen wie bei PIF:ITIC - 4F. Ist diese Hypothese korrekt, sollte sich dies in einer schwächeren Reaktionsfähigkeit der OPD auf Basis von PIF:IDFBR zeigen. Allerdings zeigen stationäre Photolumineszenzmessungen, dass in beiden Fällen mehr als 92% der generierten Exzitonen auch getrennt werden [Str20]. Darüber hinaus wurde mittels transienter Absorptionsspektroskopie festgestellt, dass der Transport positiver Ladungsträger in PIF:IDFBR mit Zeitkonstanten von 0,3 ps bis 3,8 ps zwei mal schneller ist als in PIF:ITIC - 4F. Gleichzeitig ist die Exzitonzerfallsrate in PIF:ITIC - 4F mit einer Zerfallskonstante von 430 ps um fast einen Faktor drei höher als bei PIF:IDFBR mit einer Zerfallskonstante von 1,2 ns [Str20]. Unterschiede intrinsischer Materialeigenschaften gleichen damit eine nachteilige oder auch vorteilhafte Materialverteilung aus. Aus diesem Grund zeigen beide Materialsysteme letztendlich eine vergleichbare Performanz.

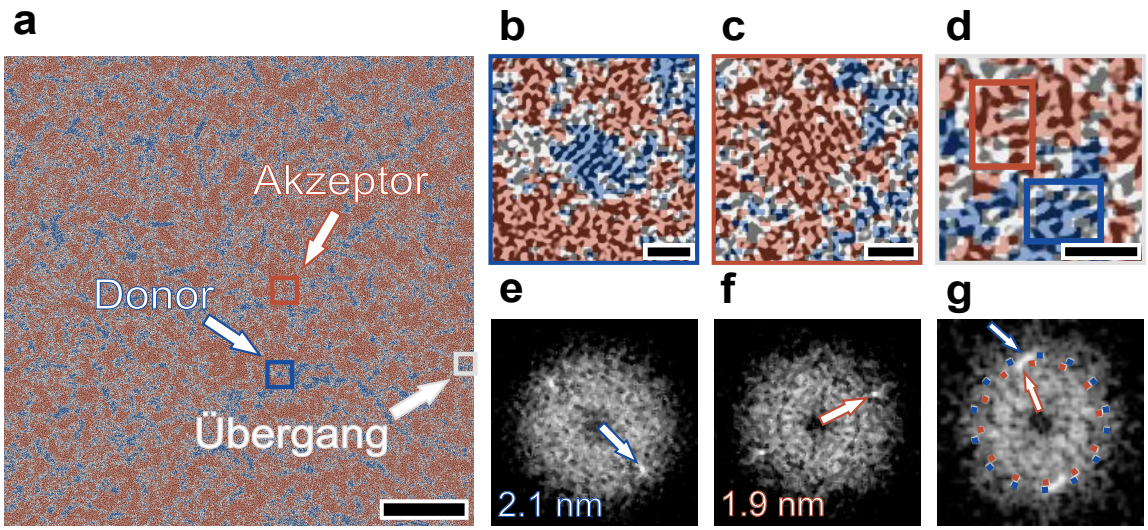


Abb. 5.6: Korrelative TEM/aTEM Analyse zur gegenseitigen Zuordnung von kristallinen und Material-bezogenen Phasen einer PBDB-T:ITIC Mischschicht unter Verwendung des Additivs DIO ohne diese zu tempern. a Überlagerung eines TEM Hellfeldbildes und der via aTEM bestimmten Materialverteilung derselben Probenstelle von einer 30 nm dicken PBDB-T:ITIC Mischschicht, die mit dem Additiv DIO hergestellt wurde. **b** bis **d** Bilder von in **a** markierten kristallinen Bereichen, die der Donor- (blau markiert) beziehungsweise Akzeptorphase (braun markiert) zugewiesen wurden. **e** bis **g** Leistungsspektren der entsprechenden Hellfeldbilder in **b** bis **d**. Skala in **a** 200 nm und jeweils 10 nm in **b** bis **d**. Die Beschleunigungsspannung für die Aufnahmen betrug 200 kV. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry, 2020.

5.3.2 Effizienz rotationsbeschichteter organischer Solarzellen

Im letzten Abschnitt trug die Hellfeldbildgebung keine nützlichen Informationen zur Visualisierung der Morphologie organischer Mischschichten bei. Abgesehen von Dicke- und Dichtekontrast waren mittels Phasenkontrast keinerlei geordnete Strukturen zu erkennen, die beispielsweise auf Kristallstrukturen zurückzuführen sind. In PBDB-T:ITIC Mischschichten und dem derivaten System PM6:ITIC-4F für OSCs sind kristalline Materialphasen mittels TEM und ED in den jeweiligen Mischschichten zu finden. In den TEM und ED Bildern von Abbildung 5.5 sind für 30 nm dicke PBDB-T:ITIC Mischschichten deutlich periodische Signale mit einem Abstand von ca. 2,2 nm zu erkennen. Dabei ist bemerkenswert, dass sich Beugungsreflexe zu Abständen von 1,0 nm und weniger aus einer Überlagerung der Diffraktogramme der reinen Schichten zu ergeben scheinen (s. Abbildung 4.3 und 4.4). Der einzige messbare Reflex zu einem Abstand von 2,2 nm oberhalb von 1,0 nm lässt sich jedoch nicht eindeutig einem der beiden Materialien zuordnen. Bereits in Abschnitt 4.3.1 wurde

Tab. 5.1: Quantitative Vermessung kristalliner Bereiche in Abbildung 5.6, die entsprechend aTEM der Donor- beziehungsweise Akzeptorphase zugeordnet wurden. Kristalline Bereiche, die durch aTEM einer Polymerphase zugeordnet werden, zeigen einen eindeutigen Gitterabstand von 2,1 nm, während kristalline Bereiche, die der Akzeptorphase zugeordnet wurden, Gitterabstände zwischen 1,9 nm und 2,2 nm aufweisen. Die Ergebnisse stimmen mit Referenzmessungen in Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2 überein.

Phase	Donor	Akzeptor			
Abstand [nm]	2,1	1,9	2,0	2,1	2,2
Anzahl	6	9	5	3	3

Die Daten und Analysen dieser Tabelle wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry, 2020.

argumentiert, dass sowohl PBDB-T als auch ITIC in reinen Materialschichten kristalline Phasen mit einem vergleichbaren Gitterabstand von etwa 2,1 nm bis 2,2 nm bilden können (s. Abbildung 4.3, 4.4, 4.5 und 4.6) und es somit ohne zusätzliche spektrale Information nicht möglich ist, die kristallinen Phasen einem der beiden Materialien eindeutig zuzuordnen.

Die Hinzunahme spektraler Informationen ergibt die Überlagerung eines Hellfeld TEM Bildes mit der via aTEM bestimmten Materialverteilung einer PBDB-T:ITIC Schicht (s. Abbildung 5.6). Die Probe wurde nach dem in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Protokoll gefertigt, wobei als Lösemittel Chlorbenzol mit 0,5 $\%_{\mathrm{vol}}$ additivem DIO (98 %, Sigma-Aldrich) verwendet wurde. Die Mischschicht wurde anschließend nicht getempert. Wie in den vergrößerten Ausschnitten b bis d beispielhaft zu sehen ist, füllen vereinzelte kristalline Phasen komplette Materialdomänen aus. Interessanterweise werden Grenzen zu anderen Domänen nicht überschritten. Die beiden Bildgebungsverfahren ergeben somit konsistente Ergebnisse. Mittels Leistungsspektren, jeweils zu sehen in den Bildern e bis f, können die sichtbaren Linienabstände auf einen halben Ångström genau vermessen werden. Sie zeigen Intensitätsmaxima bei Raumfrequenzen, die mit den Kristallabständen der jeweiligen Materialien in reinen Schichten übereinstimmen (s. Abbildung 4.2 bis 4.6). Eine quantitative Vermessung aller kristallinen Bereiche aus Bild 5.6 a findet man in Tabelle 5.1. Hervorzuheben ist, dass kristalline Phasen in Polymerdomänen nur einen einzigen Gitterebenabstand von 2,1 nm aufweisen, während die Gitterebenenabstände in Akzeptorphasen in einem Bereich zwischen 1,9 nm und 2,2 nm liegen. Dies ist konsistent mit den Referenzmessungen reiner PBDB-T und ITIC Schichten in Abbildung 4.4. Selbst kristalline Bereiche, die der Materialverteilung wie in Abbildung 5.6 d zu widersprechen scheinen, bestätigen nach exakter Vermessung der Gitterabstände

in den jeweiligen Materialdomänen die bisherigen Ergebnisse (s. Abbildung B.1 im Anhang). Im Leistungsspektrum in Abbildung 5.6 g sind deutlich zwei Intensitätsmaxima bei verschiedenen Raumfrequenzen zu erkennen, die in diesem Fall einem Abstand von 2,1 nm in der Polymer- und 1,9 nm in der Akzeptorphase entsprechen. Da es sich bei diesen Bildern jedoch um eine 2D Projektion eines 3D Volumens handelt, ist eine Bestimmung der jeweiligen Kristallstruktur sowie der gegenseitige Lage der beiden Kristalle zueinander nicht möglich. Es könnten zwei Kristalle sein, die in x- und y- Richtung zufällig sehr nahe beieinander liegen. Ebenso wäre aber auch denkbar, dass es sich hierbei um zwei Kristalle mit einer kohärenten Gitterebene handelt. Da die Information in z-Richtung durch die Projektion nicht vorliegt, ist eine endgültige Interpretation nicht möglich. In Kapitel 6 wird mittels Elektronen Tomographie gezeigt, dass dieses Materialsystem kohärente Kristallkonfigurationen zwischen PBDB-T und ITIC Kristallen bildet. Da für diese Probenstelle jedoch keine 3D Rekonstruktion vorliegt, lässt sich das in diesem Fall nicht endgültig entscheiden, widerspricht einer solchen Interpretation allerdings auch nicht. Die Konsequenzen für photoelektrische Prozesse in der aktiven Schicht einer OSC, die sich aus einer kohärenten Gitterebene nebeneinanderliegender PBDB-T und ITIC Kristalle ergeben, werden in Kapitel 6 diskutiert.

Verändert man nun das Herstellungsprotokoll, indem man eine PBDB-T:ITIC Schicht nach der Rotationsbeschichtung tempert, so ist eine deutliche Veränderung der morphologischen Parameter zu erkennen. Dazu wurden die in Abbildung 5.5 a, e und i gezeigten Hellfeld Bilder mit der Materialverteilung an derselben Probestelle für eine korrelative Analyse überlagert. Die Materialverteilung an den gezeigten Probenstellen wurde mittels aTEM nach dem in den Abschnitten 5.2.3 bis 5.2.5 beschriebenen Protokoll bestimmt. Die Korrelation von Hellfeldbildgebung und Materialverteilung für die jeweiligen Probenstellen der drei PBDB-T:ITIC Schichten ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Entsprechend dem ausführlich diskutierten Beispiel einer PTB7-Th:ITIC-DM Schicht in Abschnitt 5.2.3, findet man die EEL Spektren, Hellfeldbilder, ausgewählte ESI Bilder und die Materialverteilungskarten, die der Analyse zugrunde liegen in Abbildung B.2 im Anhang. Die erste Schicht wurde aus einer Materiallösung mit dem Lösemittel Chlorbenzol hergestellt, in den anderen beiden Lösungen wurden neben Chlorbenzol jeweils 0,5 $\%_{vol}$ DIO (98 %, Sigma-Aldrich) beziehungsweise 3 $\%_{vol}$ CN (Sigma-Aldrich) hinzugefügt. Nach Rotationsbeschichtung wurden alle Schichten 15 min bei 140 °C getempert. Im Vergleich zu einer nicht getemperten Schicht wie in Abbildung 5.6 ist zunächst eine deutliche Entmischung der Materialphasen zu beobachten. Das Tempern scheint also eine Neuordnung der Moleküle zu bewirken. Die Größe der Materialdomänen in den Schichten mit den Additiven ist etwa um einen Faktor zwei größer als in der Schicht ohne Additiv. Die Additive erhöhen demnach die Beweglichkeit der Moleküle bis sie durch das Tempern aus der Schicht diffundieren und verdampfen. Die Materialverteilung deu-

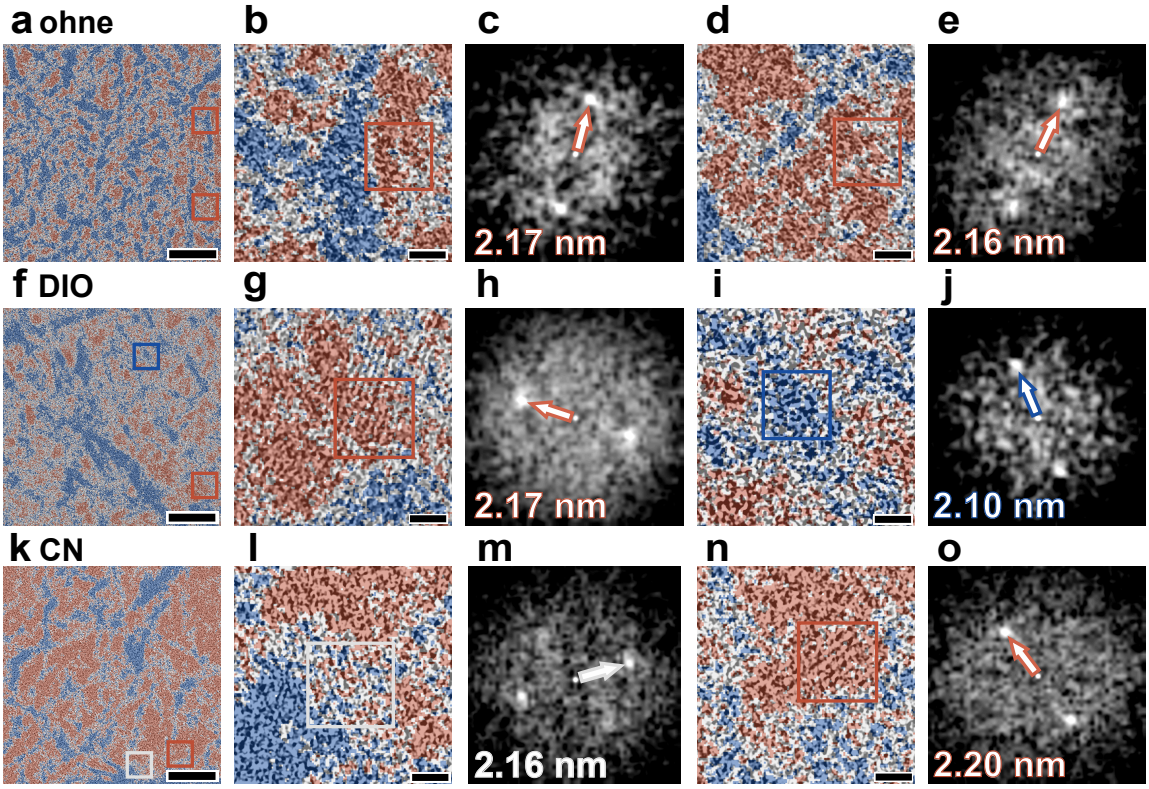


Abb. 5.7: Korrelative TEM/aTEM Analyse zur gegenseitigen Zuordnung von kristallinen und materialbezogenen Phasen sowie zur Untersuchung der molekularen Anordnung von ITIC Molekülen an der Grenzschicht zu PBDB-T infolge von Tempern. a bis **e** Überlagerung des Hellfeld TEM Bilds in Abbildung 5.5 und der via aTEM erstellten Materialverteilung derselben Probenstelle einer PBDB-T:ITIC Mischschicht, die ohne Additiv hergestellt wurde. Zusätzlich wurde die Probe 15 min bei 140 °C getempert. **b** und **e** zeigen vergrößerte Bildausschnitte der in **a** markierten Bereiche. **c** und **d** zeigen jeweils die Leistungsspektren, welche aus den in **b** und **d** markierten kristallinen Bereichen berechnet wurden. In beiden Leistungsspektren wird auf eine Raumfrequenz hingewiesen, welche im Realraum einer periodischen Struktur mit Linienabständen von mehr als 2,1 nm entspricht. **f** bis **j** Entsprechende Bilder für eine PBDB-T:ITIC Mischschicht, zu deren Herstellung zusätzlich das Additiv DIO verwendet wurde, wobei **g** und **i** jeweils einen kristallinen Akzeptor- und Donorbereich zeigen. **k** bis **o** Entsprechende Bilder für eine PBDB-T:ITIC Mischschicht, zu deren Herstellung zusätzlich das Additiv CN verwendet wurde. Die Skala in **a**, **f** und **k** entspricht jeweils 100 nm und 10 nm in allen anderen vergrößerten Ausschnitten. Die Beschleunigungsspannung für die Aufnahmen betrug 200 kV. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry, 2020.

tet darauf hin, dass CN hauptsächlich die Beweglichkeit von ITIC erhöht, während DIO an beiden Materialien anzusetzen scheint. Die Vermischung der Materialien für das Herstellungsprotokoll mit CN ist allerdings sehr inhomogen (s. Abbildung 6.2).

Viel interessanter ist jedoch die Veränderung der Kristallinität insbesondere in den Schichten, die mit Additiv hergestellt wurden. Kristalline Bereiche in Polymerdomänen weisen nach wie vor einen einzigen Gitterebenenabstand von 2,1 nm auf, der jedoch deutlich seltener in den 2D Projektionen zu sehen ist (s. Abbildung 5.7 i und 6.2). In Akzeptordomänen findet man hingegen nur kristalline Bereiche mit Gitterebenenabständen knapp oberhalb von 2,1 nm. Die Probenstellen in Abbildung 5.7 b, g und l entsprechen hierbei den Probenstellen in Abbildung 5.5 b, f und j und wurden mittels aTEM eindeutig der ITIC Phase zugeordnet. Die korrelative Analyse der Hellfeldbilder und Materialverteilung validieren somit einen geringen, aber messbaren Unterschied der Gitterabstände von ITIC und PBDB-T Kristallen in den 2D Projektionen. Die kristallinen Strukturen von ITIC erstrecken sich dabei über mehrere Quadratnanometer und sind damit deutlich größer als in nicht getemperten Schichten (s. Abbildung 5.7 g, l und n). Des Weiteren fällt auf, dass die kristallinen Bereiche in allen Fällen bis an den Donor-Akzeptor-Übergang heranreichen. Dies ist bemerkenswert, da die Verwendung eines Additivs wie DIO mit zusätzlichen Tempern einer reinen ITIC Schicht bei 140 °C zwar die Menge und Ausdehnung kristalliner Bereiche deutlich erhöht, aber nicht die Auswahl einer bestimmten Gitterstruktur erzwingt (s. Abbildung 4.6). Dies entspricht auch den Beobachtungen in anderen Berichten [Yu19]. Folglich trägt das Polymer PBDB-T während des Temperns dazu bei, dass sich ITIC Kristalle mit einer bestimmten Kristallstruktur am Donor-Akzeptor-Übergang bilden. Atomistische Simulationen des Systems PBDB-T:ITIC zeigen, dass sich die Endgruppen der ITIC Moleküle aufgrund sterischer Hinderung vorzugsweise an den BDD Anteil der Wiederholungseinheit von PBDB-T heften [Han18]. Dies könnte zusätzlich eine bestimmte Anordnung der ITIC Molekülen zu langen Ketten in der Akzeptorphase bewirken [Han17], was eine bestimmte Konfiguration der ITIC Moleküle zueinander bevorzugen könnte. Das Polymer fungiert in diesem Fall als Keimstelle dieser Kristallstruktur. Eine genaue Vermessung der Gitterabstände in kristallinen ITIC Phasen zeigte zwar, dass diese geringfügig größer sind als die von Polymerkristallen, dafür aber leicht variieren. In Kapitel 6 wird gezeigt, dass ITIC in getemperten PBDB-T:ITIC Mischschichten die Einkristallstruktur eines bestimmten Polymorphs bildet [Ald19], dessen Gitterparameter in Tabelle 4.1 aufgeführt sind. Zwei der drei Gitterebenen zeigen denselben Abstand von etwa 2,3 nm und sind daher größer als die hier gemessenen Gitterabstände der ITIC Kristalle. Da es sich bei den hier betrachteten Hellfeld TEM Bildern um 2D Projektionen von 3D Gitterstrukturen handelt, lässt sich die Abweichung auf die Textur der sichtbaren ITIC Kristalle zurückführen, welche nicht perfekt zur optischen Achse des Mikroskops ausgerichtet sind. Die Eulerwinkel der ITIC Kristalle weichen jedoch nicht stark genug von der optischen Achse des Mikroskops ab, um den Phasenkontrast zu unterbinden. Wird dieses Problem jedoch mittels Tomographiemethoden umgangen, kann nicht nur die Kristallstruktur bestimmt werden, sondern mit den bekannten Gitterpara-

Tab. 5.2: Einfluss von Additiven und Tempern auf die Effizienz η organischer Solarzellen basierend auf PBDB-T:ITIC. Die OSCs wurden unter optimierten Bedingungen hergestellt und die photoelektrischen Bauteilparameter bei simulierten AM 1.5 Sonnenlicht mit einer Intensität von $100\,\frac{\mathrm{mW}}{\mathrm{cm}^2}$ bestimmt.

Schicht (Additiv)	U_{oc}	j_{sc}	*FF*	$\eta_{\mathrm{max}}\,[\%]$	$\eta_{\mathrm{avg}}\,[\%]\,(\#)$	temp.
PBDB-T:ITIC (-)	0,89	12,80	0,50	5,68	5,61 ± 0,05 (3)	Nein
PBDB-T:ITIC (DIO)	0,89	13,44	0,53	6,44	6,34 ± 0,07 (6)	Nein
PBDB-T:ITIC (-)	0,85	15,30	0,50	7,19	6,57 ± 0,32 (6)	Ja
PBDB-T:ITIC (DIO)	0,86	15,00	0,65	8,65	8,57 ± 0,21 (10)	Ja
PBDB-T:ITIC (CN)	0,88	14,40	0,61	8,08	7,70 ± 0,30 (6)	Ja

Die Daten in dieser Tabelle wurden von Perkhun et al. (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) zur Verfügung gestellt und bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry, 2020.

metern ergibt sich daraus auch die Orientierung der ITIC Moleküle innerhalb einer Mischschicht mit PBDB-T. Die Unterscheidung von PBDB-T und ITIC Kristallen auf Basis leicht unterschiedlicher Gitterabstände wird dabei von entscheidender Bedeutung sein (s. Kapitel 6).

Die photoelektrischen Bauteilparameter der auf PBDB-T:ITIC basierenden OSCs sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Eine Leerlaufspannung von ca. 0,87 V bei den Bauteilen zeigt, dass die Bauteilstruktur von vergleichbarer Qualität ist. Die Extraktion der Ladungsträger über die Grenzflächen zwischen der aktiven Schicht, den Zwischenschichten und den Elektroden ist also bei allen Bauteilen ähnlich effizient. Die Unterschiede in den übrigen Parametern können also mit den bereits bestimmten morphologischen Unterschieden in der aktiven Schicht der OSC korrelieren. Sowohl der Füllfaktor *FF* als auch die Kurzschlussstromstärke j_{sc} erhöhen sich leicht, wenn bei der Herstellung Additive verwendet wurden. Kombiniert mit zusätzlichem Tempern der Schicht erhöht sich insbesondere der Füllfaktor *FF*, was die Effizienz η der Solarzelle von 5,6 % auf ca. 8,0 % erhöht. Im vorigen Abschnitt wurde bereits gezeigt, dass durch Tempern eine Umorientierung der ITIC Moleküle und dadurch eine Erhöhung der Kristallinität bewirkt wird. Die Zugabe von Additiven mit hohem Siedepunkt verstärkt diesen Prozess lediglich, da die Moleküle durch das verbleibende Lösemittel eine höhere Beweglichkeit besitzen. Dies scheint auch zu einer stärkeren translativen Molekularbewegung zu führen, was mit einer sichtbaren Entmischung der Materialphasen hin zu größeren Materialdömänen einhergeht. Letzteres ist im Blick auf die Exzitondiffusion zunächst ein eher nachteiliger Prozess, da sich aufgrund erhöhter Distanzen die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass Exzitonen bei der Diffusion

zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche rekombinieren. Die mittlere Exzitondiffusionslänge für PBDB-T und ITIC beträgt jeweils 10 nm beziehungsweise 35 nm [Fir20]. Für ITIC ist eine Entmischung demnach grundsätzlich ein geringerer Nachteil als für das Polymer PBDB-T. Die verstärkte Bildung kristalliner Phasen erhöht die mittlere freie Weglänge der Exzitondiffusion allerdings zusätzlich, was den zuvor genannten Nachteil im Fall von ITIC sogar mehr als ausgleicht. Die Exzitondiffusion in der Donorphase wird durch eine erhöhte Kristallinität nur teilweise kompensiert. Obwohl in den 2D Projektionen kaum Polymerkristalle zu finden sind, belegen die Ergebnisse in Kapitel 6, dass sie dennoch vorhanden sind. Eine erhöhte Kristallinität verbessert den Transport freier Ladungsträger [Lia18], wofür eine Entmischung der Materialien wiederum vorteilhafter ist und somit insgesamt die Bauteileffizienz erhöht. Die bisherigen Daten deuten auf einen für Exzitondissoziation vorteilhaften Donor-Akzeptor-Übergang hin, da die kristallinen Bereiche dort ihren Ursprung zu haben scheinen. Dies und die mögliche Existenz einer Mischphase am Donor-Akzeptor-Übergang wird im nächsten Kapitel durch Hinzunahme weiterer Ergebnisse aus der Elektronentomographie an diesem Materialsystem ausführlich diskutiert.

5.3.3 Effizienz gedruckter organischer Solarzellen

Die derivaten Materialien PM6 und ITIC-4F sind interessante Kandidaten für mittels Tintenstrahlverfahren (IJP)[4] gedruckte Bauteile, da sie aufgrund der Fluorinierung in halogenfreien und daher weniger toxischen Lösemitteln wie o-Xylol lösbar sind. Dies verringert Risiken für Gesundheit und Umwelt bei der Herstellung. Die morphologischen Parameter von auf PM6:ITIC-4F basierenden Mischschichten deuten auf ein anderes kinetisches Verhalten bei der Herstellung hin als bei PBDB-T:ITIC Schichten. In Abschnitt 4.3 wurde bereits gezeigt, dass eine reine ITIC-4F Schicht unter identischen Herstellungsbedingungen im Gegensatz zu ITIC amorph ist. Abbildung 5.8 a bis c zeigt Bildüberlagerungen für die korrelative Analyse von Hellfeld TEM Bildern und via aTEM erstellten Materialverteilungen von PM6:ITIC-4F Mischschichten. Für deren Herstellung wurden die Materialien in o-Xylol gelöst und mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen. Bei einem weiteren Satz Mischschichten desselben Materialsystems wurde zusätzlich 3,5 $\%_{\mathrm{vol}}$ Tetralin als Additiv bei der Herstellung verwendet. Die daraus resultierenden Überlagerungsbilder aus der korrelativen TEM/aTEM Analyse sind in Abbildung 5.8 d bis f zu sehen. Diese Schichten dienen als Vergleichsbasis für IJP gedruckte Solarzellen, die im weiteren Verlauf diskutiert werden. Dabei wird sich ergeben, weshalb das Additiv Tetralin eingesetzt wurde. Wie zuvor ermöglicht korrelatives TEM/aTEM die eindeutige Zuordnung kristalliner Bereiche zu Materialdomänen. Beim Vergleich mit PBDB-T:ITIC Schichten fällt auf, dass die Materialien dieses Systems sich deutlich stärker vermi-

[4] Abkürzung für die englische Bezeichnung ink jet printing

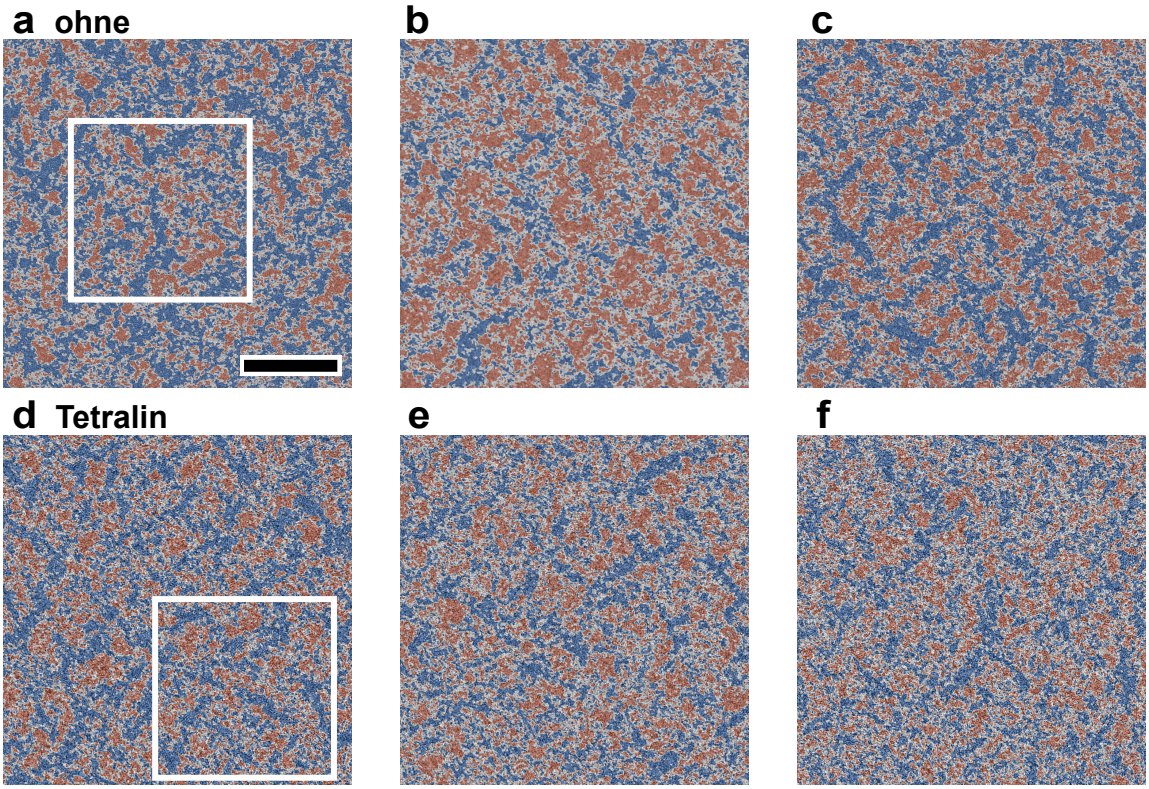


Abb. 5.8: Vergleich der Materialverteilung rotationsbeschichteter Mischschichten auf Basis von PM6:ITIC - 4F in Abhängigkeit des Additivs Tetralin mittels korrelativer TEM/aTEM Analyse. a bis **c** TEM/aTEM Bilderüberlagerung von drei verschiedenen Probenstellen einer PM6:ITIC - 4F Mischschicht, die mittels Rotationsbeschichtung ohne Additiv hergestellt wurde. **d** bis **f** Entsprechende TEM/aTEM Bilderüberlagerung einer PM6:ITIC - 4F Mischschicht, die mittels Rotationsbeschichtung und dem Additiv Tetralin hergestellt wurde. Der in **a** und **d** markierte Bereich ist in Abbildung 5.9 **a** und **b** zur detaillierten Untersuchung der Kristallinität vergrößert dargestellt. Skala entspricht 100 nm. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Per21] im WILEY-VCH Verlag, 2021, veröffentlicht.

schen und die Verteilung über die gesamte Schicht homogener ist (s. Abbildung 5.8 und 6.2). Anders als bei IJP gedruckten Schichten hat die Verwendung des Additivs Tetralin keine signifikante Auswirkung auf die Morphologie rotationsbeschichteter Mischschichten. Bei Proben, die mit dem Additiv Tetralin hergestellt wurden, ist zu Beginn einer ESI Serie eine Verformung zu beobachten, die nach der Aufnahme von wenigen Bildern stagniert. Die genaue Ursache hierfür ist unbekannt. Denkbar ist allerdings, dass Rückstände von Tetralin aufgrund der Interaktion mit dem Elektronenstrahl ausdampfen, da die Schichten im Herstellungsprozess nicht getempert wurden. Diese Verformung kann während der Registrierung für die weitere Analyse kompensiert werden. Allerdings ist im Einzelfall eine Korrektur der Pixelgröße notwendig, sollte das erste Hellfeldbild der Serie nicht als Ausgangspunkt für die

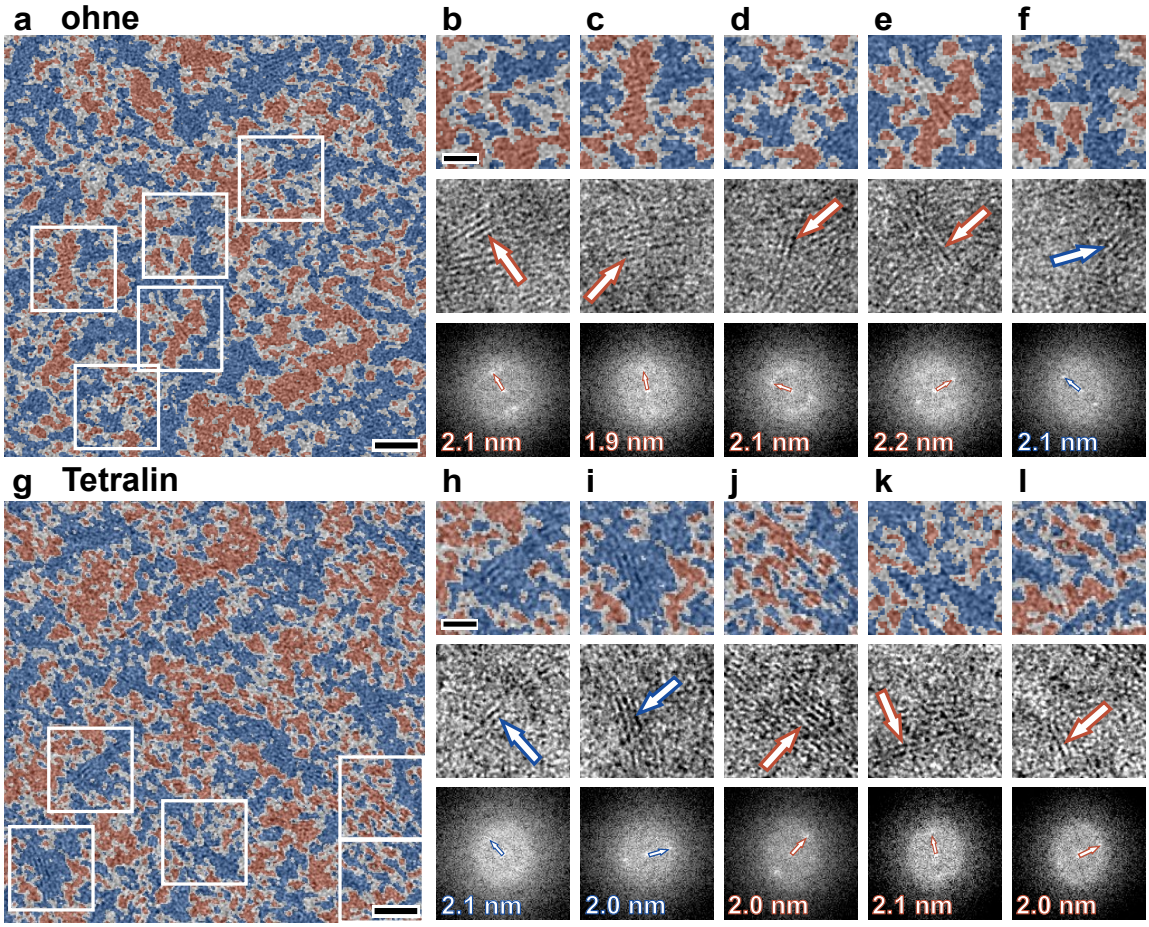


Abb. 5.9: Vergleich der Kristallinität von rotationsbeschichteten PM6:ITIC - 4F Mischschichten in Abhängigkeit des Additivs Tetralin mittels korrelativer TEM/aTEM Analyse. Die TEM/aTEM Bilderüberlagerungen in **a** und **g** zeigen jeweils vergrößerte Ausschnitte der in Abbildung 5.8 **a** und **d** markierten Bereiche. Die Skala entspricht 20 nm. Die in **a** und **g** markierten Bereiche sind jeweils in **b** bis **f** beziehungsweise **h** bis **l** vergrößert dargestellt und zeigen kristalline Bereiche, welche entweder der Donor- oder der Akzeptorphase zugeordnet wurden. Die Skala entspricht 10 nm. Unter jedem vergrößerten Ausschnitt ist das jeweilige Hellfeldbild sowie das daraus berechnete Leistungsspektrum abgebildet. Darin ist jeweils der Abstand der im Hellfeldbild sichtbaren periodischen Strukturen angegeben. Eine quantitative Messung paralleler Strukturen zu Abbildung 5.8 **a** und **d** ist in den Tabellen B.2 und B.3 im Anhang zusammengefasst. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Per21] im WILEY-VCH Verlag, 2021, veröffentlicht.

Registrierung nutzbar sein.

Ähnlich wie bei PBDB-T:ITIC hat die Anwesenheit des Polymers PM6 eine Auswirkung auf die Anordnung der ITIC - 4F Moleküle. Obwohl reine ITIC - 4F Schichten laut Referenzmessungen amorph sind, ist zu sehen, dass manche kristallinen Bereiche

Tab. 5.3: Photoelektrische Parameter von OSCs in Abhängigkeit des Additivs Tetralin bei 100 nm und 200 nm dicken aktiven PM6:ITIC - 4F Schichten, welche mittels Rotationsbeschichtung hergestellt wurden. Die Parameter wurden von mindestens 10 Bauteilen mit einer aktiven Fläche von jeweils 0,27 cm^2 bestimmt. Verglichen werden Solarzellen mit 110 nm und 200 nm dicken aktiven Schichten, die ohne beziehungsweise mit dem Additiv Tetralin hergestellt wurden. Die Solarzellen wurden unter optimierten Bedingungen hergestellt und die photoelektrischen Bauteilparameter bei simulierten AM 1.5 Sonnenlicht mit einer Intensität von 100 $\frac{mW}{cm^2}$ bestimmt.

Schicht (Additiv)	U_{oc}	j_{sc}	*FF*	η_{max} [%]	η_{avg} [%]	Dicke [nm]
PM6:ITIC - 4F (-)	0,87	20,01	0,60	10,86	10,40 ± 0,10	110
PM6:ITIC - 4F (-)	0,84	18,56	0,45	7,06	6,96 ± 0,04	200
PM6:ITIC - 4F (Tetr)	0,88	19,94	0,62	11,27	10,76 ± 0,09	110
PM6:ITIC - 4F (Tetr)	0,85	19,09	0,49	9,19	7,93 ± 0,34	200

Die Daten in dieser Tabelle wurden von Perkhun et al. (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) zur Verfügung gestellt und bereits in [Per21] im WILEY-VCH Verlag, 2021, veröffentlicht.

der Akzeptorphase zugewiesen werden (s. Abbildung 5.9). Wie auch schon beim Vergleich der Materialverteilungen zeigt sich, dass das Additiv Tetralin keinen signifikanten Einfluss auf die Kristallbildung hat. Das Polymer induziert also die Kristallisation von ITIC - 4F Molekülen. Anders als im Fall von PBDB - T scheint PM6 jedoch keine bestimmte Kristallstruktur von ITIC - 4F zu erzwingen. Einkristalluntersuchungen zeigen, dass sich die molekulare Anordnung von ITIC und ITIC - 4F in der jeweiligen Gitterstruktur deutlich voneinander unterscheiden [Ald19]. Da sich beide Materialien auch in reinen Materialschichten anders verhalten, ist durchaus denkbar, dass ITIC - 4F im Blick auf Kristallgitterbildung flexibler ist als ITIC. Das unterschiedliche Verhalten im Blick auf die Kristallbildung in reinen ITIC - 4F Schichten und Mischschichten mit PM6 hat einen signifikanten Einfluss auf die Stabilität von OSCs auf Basis von PM6:ITIC - 4F, was im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert wird. Die Ergebnisse von rotationsbeschichteten PM6:ITIC - 4F Mischschichten zeigen, dass das Additiv Tetralin keinen signifikanten Einfluss auf die Morphologie der Mischschichten hat. Tabelle 5.3 zeigt eine Zusammenfassung der photoelektrischen Parameter von OSCs auf Basis von rotationsbeschichteten aktiven PM6:ITIC - 4F Mischschichten, die mit und ohne Tetralin hergestellt wurden. Verglichen werden Bauteile mit 110 nm und 200 nm dicken aktiven Schichten der jeweils angegeben Herstellungsprotokolle. Die Tabelle zeigt, dass das bei der Herstellung verwendete Tetralin nur einen geringen Einfluss auf die photoelektrischen Prozesse der fertigen Bauteile hat. Gleichzeitig bestätigen die bestimmten Kenngrößen die bereits getroffenen Aussagen zur Morphologie der aktiven Schicht. Der Effizienzverlust korreliert

Tab. 5.4: Photoelektrische Parameter von OSCs mit IJP gedruckten aktiven PM6:ITIC - 4F Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke und des Additivs Tetralin. Die Parameter wurden von 5 Bauteilen mit einer aktiven Fläche von jeweils 0,27 cm^2 bestimmt. Die Solarzellen wurden unter optimierten Bedingungen hergestellt und die photoelektrischen Bauteilparameter bei simulierten AM 1.5 Sonnenlicht mit einer Intensität von 100 $\frac{mW}{cm^2}$ bestimmt.

Schicht (Additiv)	U_{oc}	j_{sc}	FF	η_{max} [%]	η_{avg} [%]	Dicke [nm]
PM6:ITIC - 4F (-)	0,81	10,35	0,47	4,34	3,94 ± 0,16	200
PM6:ITIC - 4F (Tetr)	0,84	19,22	0,50	8,35	8,00 ± 0,16	200
PM6:ITIC - 4F (Tetr)	0,85	18.95	0,57	9,93	9,1 ± 0,15	120
PM6:ITIC - 4F (Tetr)	0,85	19,52	0,52	9,26	8,72 ± 0,10	150
PM6:ITIC - 4F (Tetr)	0,83	19,22	0,40	7,02	6,38 ± 0,27	400

Die Daten in dieser Tabelle wurden von Perkhun et al. (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) zur Verfügung gestellt und bereits in [Per21] im WILEY-VCH Verlag, 2021, veröffentlicht.

primär mit der Dicke der aktiven Schicht und geht mit einer Reduzierung des Kurzschlussstroms j_{sc} sowie des Füllfaktors FF einher, die sich entsprechend auf die Effizienz η der Bauteile auswirken. Neben der Dicke der aktiven Schicht sind alle anderen Herstellungsparameter identisch. Im Rahmen der zu erwartenden Toleranzen bei der Herstellung ist die Leerlaufspannung bei allen Bauteilen ähnlich, so dass die Extraktion der Ladungsträger über die Zwischenschichten zu den Elektroden ebenfalls als vergleichbar anzunehmen ist. Bei zunehmender Schichtdicke erhöht sich zwar die Absorptionsrate von Photonen, gleichzeitig steigt aber auch die Rekombinationsrate freier Ladungsträger, die zur jeweiligen Elektrode driften. Beide Prozesse beeinflussen sowohl den Kurzschlussstrom j_{sc}, als auch den Füllfaktor FF. Die optimale Dicke der aktiven Schicht liegt demnach knapp oberhalb von 100 nm, was auch ein wesentliches Kriterium für IJP Druckprozesse ist (s. auch Tabelle 5.4), denn das untere Limit für homogen gedruckte Mischschichten liegt bei etwa 100 nm (s. Abbildung B.3 c im Anhang). Die Zugabe des Additivs Tetralin scheint zunächst unnötig zu sein. Vor allem da das IJP Drucken von PM6:ITIC - 4F Lösungen unabhängig von dem Additiv Tetralin homogene Schichten ergibt (s. Abbildung B.3 b im Anhang). Außerdem zeigt Abbildung 5.10 a und c, dass die Nanomorphologie des Bulks von IJP gedruckten und rotationsbeschichteten OSCs ähnlich ist. Dennoch ist die Effizienz η einer OSC mit IJP gedruckter aktiver Schicht etwa um 4 % (Faktor 2) höher, wenn bei der Herstellung Tetralin verwendet wird (s. Tabelle 5.4). AFM Untersuchungen zeigen, dass sich durch die Zugabe von Tetralin eine glattere Oberfläche in der Mikrometerskala nach dem Trocknungsprozess ergibt (s. Abbildung B.4 im Anhang). Eine

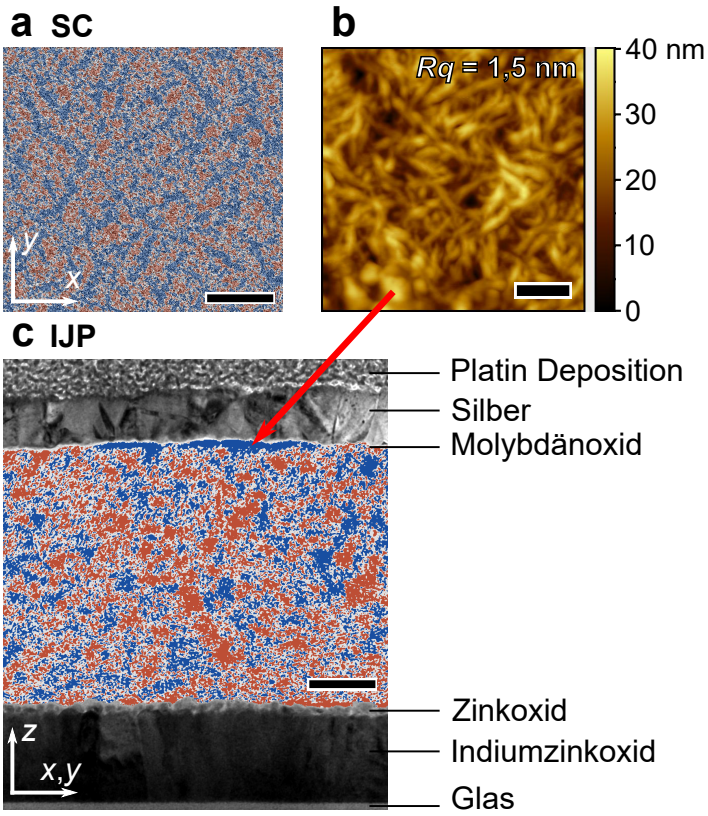


Abb. 5.10: Vergleich der via aTEM erstellten Materialverteilungen einer rotationsbeschichteten Mischschicht und des Querschnitts einer IJP gedruckten OSC mit einer PM6:ITIC - 4F aktiven Schicht. a Bild aus Abbildung 5.9 **d**. Die Skala entspricht 100 nm. **b** AFM Höhenprofil einer IJP gedruckten aktiven PM6:ITIC - 4F Mischschicht. Angegeben ist die mittlere Rauigkeit $Rq = 1{,}5$ nm. Skala entspricht 200 nm. Der rote Pfeil deutet an, dass die in **b** sichtbaren fibrillaren Strukturen in dem AFM Höhenprofil einer PM6 Domäne an der Oberfläche der aktiven Schicht in **a** entsprechen könnten. **c** Projektion des Querschnitts einer TEM-Lamelle von einer OSC mittels IJP gedruckter aktiver Schicht. Die inorganischen Zwischenschichten sind jeweils beschriftet und die Materialverteilung der aktiven Schicht wurde via aTEM bestimmt. Die Skala entspricht 100 nm. Die Daten und Analysen für **a** und **c** wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt, für **c** von Perkhun et al. (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) zur Verfügung gestellt und in [Per21] im WILEY-VCH Verlag, 2021, veröffentlicht.

glattere Oberfläche verbessert die Extraktion von Ladungsträgern aus der aktiven Schicht. Die Zwischenschicht bestehend aus ca. 2 nm Molybdänoxid hat einen besseren Kontakt zur organischen aktiven Schicht, wenn die mittlere Oberflächenrauigkeit Rq unter 1,0 nm liegt. Auf der Nanometerskala und teilweise auch auf der Mikrometerskala ist das für rotationsbeschichtete aktive Schichten immer der Fall, bei IJP gedruckten Mischschichten allerdings nicht. Eine nicht reduzierte Leerlaufspannung U_{os} deutet darauf hin, dass der Kontakt zwischen aktiver Schicht und Molybdänoxid

gut ist. Gibt es jedoch Teilbereiche der aktiven Schicht, die keinen Kontakt zum Molybdänoxid haben, werden dort keine freien Ladungsträger extrahiert. Im Ersatzschaubild von Abbildung 2.4 bedeutet dies, dass der Innenwiderstand R_{I} und die Photostromstärke I_{Ph} sich so verändern, dass die am Bauteil anliegende Spannung U konstant bleibt. Physikalisch verbleiben die nicht extrahierten Ladungsträger in der aktiven Schicht und erhöhen dadurch die nicht geminate Rekombinationsrate. Dies führt zu einer reduzierten Kurzschlussstromdichte j_{sc} und einem reduzierten Füllfaktor FF. Unabhängig vom Herstellungsverfahren zeigen die AFM Messungen eine generelle Glättung der Oberfläche bei Verwendung von Tetralin. Bei der Rotationsbeschichtung ist dieser Effekt allerdings nicht stark ausgeprägt, so dass die Oberflächenrauigkeit der Schichten ohne Tetralin immer noch niedriger ist als die von IJP gedruckten Schichten mit Tetralin. Dieses Beispiel zeigt eindrücklich, dass neben der Bulkmorphologie auch die Oberflächeneigenschaften einer aktiven Schicht optimiert werden müssen. In diesem Fall ist dies durch das Additiv Tetralin möglich.

Abbildung 5.10 vergleicht im Detail die morphologischen Parameter des Bulks von rotationsbeschichteten und IJP gedruckten PM6:ITIC - 4F Mischschichten mit Zugabe von Tetralin. Die Bilder der Materialverteilungen für beide Herstellungsverfahren werden mit identischer Skala gegenübergestellt (s. Abbildung 5.10 a und c). Abgesehen vom Herstellungsverfahren gibt es weitere Unterschiede bei der Probenpräparation. IJP gedruckte Schichten unterhalb einer Schichtdicke von 100 nm bilden keinen homogenen Film (s. Abbildung B.4 c im Anhang). Es ist mit den aktuell verfügbaren Druckern technisch nicht anders möglich. Eine Visualisierung der Materialverteilung im Nanometermaßstab von 100 nm dicken Materialschichten ist mit den zur Verfügung stehenden Visualisierungsverfahren nicht möglich. Zum einen kann die Probe nicht mehr als schwaches Phasen- und Amplitudenobjekt zur Näherung von Gleichung 3.21 betrachtet werden. Zum anderen ist mit einer Domänengröße der Materialphasen von deutlich unter 100 nm und damit von sich überlagernden Energieverlustsignalen aus verschiedenen Materialphasen in der 2D Projektion zu rechnen. Eine Visualisierung der Materialverteilung von abgelösten Schichten mittels aTEM ist somit nicht zielführend. Aus diesem Grund wurde eine Standard TEM Lamelle von einem Bauteil mit einer 400 nm dicken IJP gedruckten aktiven Schicht hergestellt. Die Dicke der Fenster in der TEM-Lamelle war mit 40 nm hinreichend dünn für eine aTEM Analyse. Trotz des erhöhten Aufwands, hatte dieses Vorgehen den Vorteil, die Morphologie eines fertigen Bauteils zu visualisieren. Für die Korrelation mit der Morphologie sind die photoelektrischen Parameter in Tabelle 5.4 von IJP gedruckten PM6:ITIC - 4F Mischschichten zusammengefasst. Beim Vergleich von IJP gedruckten und rotationsbeschichteten Mischschichten wird angenommen, dass sich die laterale Materialverteilung in Z-Richtung nicht wesentlich von der Verteilung in X-Y-Richtung unterscheidet. Es ist zu sehen, dass die IJP gedruckten Schichten etwas größere Materialdomänenen aufweisen (s. Abbildung 5.10 a und c). Auffäl-

lig ist jedoch die stark ausgedehnte Polymerphase an der Oberfläche der aktiven Schicht, die an die Molybdänoxidschicht grenzt. Abbildung 5.10 b zeigt das AFM Höhenprofil einer nach gleichem Protokoll hergestellten Probe. Darin sind deutlich fibrillare Strukturen zu erkennen, welche die höchsten Bereiche der Oberfläche bilden. Im Anhang wird dasselbe Höhenprofil mit den Höhenprofilen rotationsbeschichteter Mischschichten desselben Materialsystems in Abhängigkeit des Additivs Tetralin und des Herstellungsverfahrens verglichen (s. Abbildung B.4 im Anhang). Solche auf der Nanometerskala vergleichsweise großen fibrillaren Strukturen an der Oberfläche der aktiven Schicht bilden sich lediglich bei IJP gedruckten Solarzellen, weshalb sie bei rotationsbeschichteten Mischschichten in der Materialverteilung nicht zu sehen sind (s. Abbildung 5.10 c). Es ist also naheliegend die fibrillaren Strukturen im AFM Höhenprofil der Polymerphase zuzuordnen, was durch einen roten Pfeil in Abbildung 5.10 angedeutet wird. Dabei ist interessant, dass sich diese Strukturen nicht im Bulk der Schicht fortzusetzen scheinen und damit im wesentlichen die Oberflächeneigenschaften beeinflussen.

In der IJP gedruckten organischen Mischschicht sind keine kristallinen Phasen erkennbar. Da diese Strukturen sehr empfindlich gegenüber der Wechselwirkung mit hochenergetischen Teilchen (Ionen und Elektronen) sind, ist eine Schädigung während der Lamellenpräparation nicht auszuschließen, obwohl die Elektrode und die Platindeposition das organische Material hinreichend vor Galliumionen schützen sollten. Beim Transfer und Dünnen der Lamelle innerhalb des SEM ist der Einsatz des Elektronenstrahls für Beobachtungszwecke unerlässlich. Eine zusätzliche Vorschädigung des organischen Materials durch den Elektronenstrahl ist also gegeben. Dass dies für die Visualisierung der Materialverteilung kein Problem darstellt, wurde bereits in Abschnitt 4.3.3 ausführlich diskutiert. Um dennoch die Kristallinität IJP gedruckter PM6:ITIC - 4F Mischschichten zu untersuchen, wurde zu diesem Zweck Röntgendiffraktometrie eingesetzt. Abbildung 5.11 zeigt das IP Beugungsprofil einer rotationsbeschichteten und einer IJP gedruckten PM6:ITIC - 4F Mischschicht. Periodische Strukturen, die in diese Richtung verlaufen, wären auch in Hellfeldbildern mit entsprechender Auflösung zu sehen, wie beispielsweise in Abbildung 5.9. Sowohl rotationsbeschichtete als auch IJP gedruckte Mischschichten weisen eine ähnliche Kristallinität auf. Das Diffraktionssignal knapp unterhalb von $0{,}5\,\frac{1}{\mathrm{nm}}$ wird durch eine Überlagerung von zwei Reflexionen angepasst, da es doch signifikant von dem vergleichbaren Reflex aus den Referenzmessungen von PM6 abweicht. Des Weiteren ist diese Interpretation aus der Korrelation von Hellfeld TEM und aTEM in Abbildung 5.9 valide. Die Anpassung der Röntgenprofile ergibt für die lateralen Gitterabstände von PM6 $2{,}15\,\mathrm{nm} \pm 0{,}01\,\mathrm{nm}$ und von ITIC - 4F $1{,}94\,\mathrm{nm} \pm 0{,}11\,\mathrm{nm}$ für die rotationsbeschichteten und entsprechend $2{,}14\,\mathrm{nm} \pm 0{,}01\,\mathrm{nm}$ und $2{,}00\,\mathrm{nm} \pm 0{,}03\,\mathrm{nm}$ für die IJP gedruckten Mischschichten. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abbildung 5.9 g bis l für Mischschichten, denen Tetralin zugesetzt wurde.

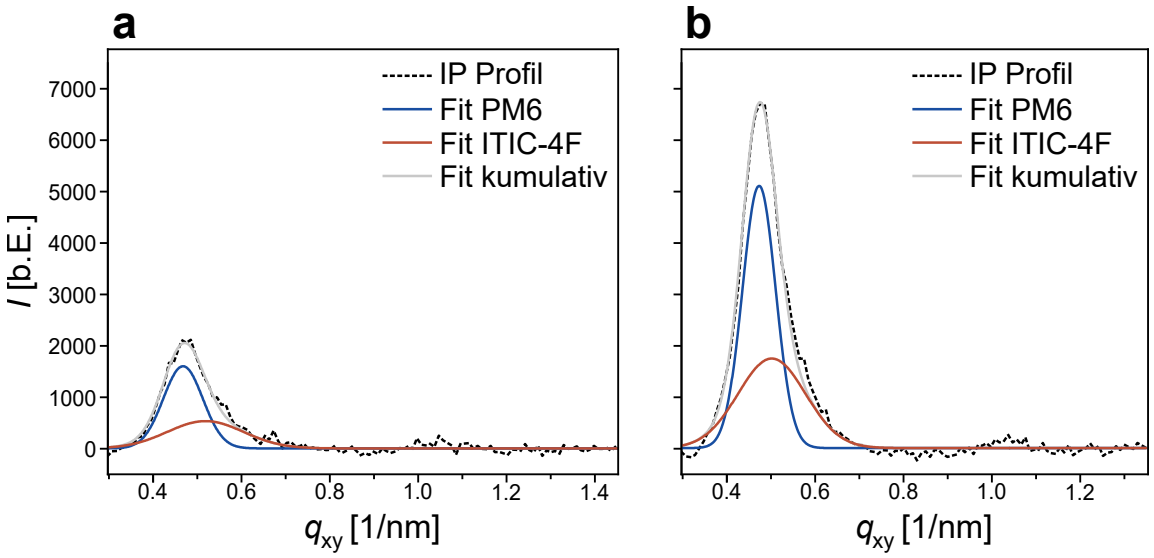


Abb. 5.11: Anpassung der (100) Reflexionen im IP Beugungsprofil aus der GIWAXD durch Normalverteilungen von rotationsbeschichteten und IJP gedruckten PM6:ITIC - 4F Mischschichten. IP Profile (schwarz gestrichelt) von rotationsbeschichteten in **a** und IJP gedruckten in **b** PM6:ITIC - 4F Mischschichten. Der Reflex unterhalb von 0,5 $\frac{1}{\text{nm}}$ wurde jeweils durch zwei Normalverteilungen angepasst, die entsprechend Abbildung 5.9 PM6 (blau) oder ITIC - 4F (braun) zugeordnet sind. Der kumulative Fit (grau) zeigt, dass die Daten durch eine Addition der beiden Normalverteilungen beschrieben werden. Die Daten dieser Abbildung wurden von Koganezawaet et al. (s. Abschnitt 4.2.2) für diese Arbeit zur Verfügung gestellt und in [Per21] im WILEY-VCH Verlag, 2021, veröffentlicht.

Das OP Beugungsprofil zeigt für beide Herstellungsmethoden lediglich das (1 0 0) Reflexion der Gitterebenen von PM6 [Per21]. ITIC - 4F Kristalle besitzen demnach eine Vorzugsrichtung, bei der die Gitterebenen nahezu senkrecht zum Substrat orientiert sind. Die Kristallinität ist für beide Herstellungsverfahren ähnlich, bei IJP gedruckten Schichten aber ausgeprägter. Die mittlere Größe der PM6 und ITIC - 4F Kristalle beträgt nach der Scherrer-Gleichung 3.20 jeweils 10,2 nm und 5,0 nm für IJP gedruckte und entsprechend beziehungsweise 8,6 nm und 4,5 nm für rotationsbeschichtete Mischschichten. Die für die Berechnung zugrunde liegendenen Werte aus der Anpassung befinden sich in Tabelle B.1 im Anhang.

Ein Vergleich der photoelektrischen Parameter von Bauteilen mit rotationsbeschichteter und IJP gedruckter aktiver Schicht in den Tabellen 5.3 und 5.4 zeigt eine ähnliche Effizienz η auf. Die Verluste der Effizienz η der Bauteile mit IJP gedruckter aktiver Schicht lässt sich nach der vorigen Analyse hauptsächlich auf die unterschiedliche Beschaffenheit der Oberfläche zurückführen, die bei IJP gedruckten Schichten von nachteiliger Beschaffenheit ist. Durch die Verwendung des Additivs Tetralin kann

dieser Nachteil jedoch fast vollständig kompensiert werden. Darüber hinaus zeigt dieser Vergleich, dass die Übertragung der Erkenntnisse über die Morphologie aus ca. 30 nm dicken Schichten auf deutlich dickere Schichten (> 100 nm) von fertig gestellten Bauteilen valide ist.

5.3.4 Stabilität organischer Solarzellen

Neben einer reproduzierbaren Effizienz ist eine gute Solarzelle auch durch eine hohe Langzeitstabilität im Blick auf einen realen dauerhaften Betrieb gekennzeichnet. Kommerziell erhältliche Solarzellen auf Silizium-Basis halten nach 20 Jahren Betrieb noch mindestens 80 % ihrer ursprünglichen Effizienz η. Bei OSCs ist dieser Stand noch nicht erreicht. Die Ursachen für die sogenannte Degradierung einer Solarzelle sind vielfältig, komplex und daher Gegenstand aktueller Forschung [Che16b, Dua20, Xu21]. In der Literatur werden die Ursachen der Solarzellendegradierung aktuell in die Kategorien inhärente Instabilität, *Burn-in* Degradierung, Licht induzierte Degradierung, Luftinstabilität sowie mechanische und thermische Beanspruchung zusammengefasst. Diese zumeist externen Einflüsse können zu einer Veränderung der chemischen Struktur verwendeter Materialien, der Morphologie der aktiven Schicht oder Ladungsextraktionsschichten des Bauteils führen. Eine Veränderung der Moleküle führt zu einer Änderung des Absorptionsverhaltens oder der Mobilität, wodurch beispielsweise Ladungstransportwege unterbrochen beziehungsweise Rekombinationszustände erzeugt werden. Letztere können auch durch eine Veränderung der Morphologie entstehen. Hauptproblem morphologischer Änderungen während des Betriebs ist, dass die optimale Morphologie im Blick auf die Bauteileffizienz in der Regel nicht der Morphologie im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Degradierungen dieser Art lassen sich im realen Betrieb aus physikalischen Gründen nicht vermeiden. Sowohl eine chemische Veränderung der Moleküle als auch morphologische Veränderungen gehen für gewöhnlich mit einer Reduzierung der Effizienz η einher, da die Effizienz der zugrunde liegenden photoelektrischen Prozesse sinkt. Abbildung 5.12 illustriert den typischen Verlauf der Effizienz η einer Solarzelle in Abhängigkeit ihrer Betriebszeit. Die sogenannte *Burn-in* Degradierung führt häufig zu einem beträchtlichen Effizienzverlust innerhalb kurzer Zeit (wenige Stunden bis Tage) bevor sie in ein langsameres, lineares Degradierungsregime übergeht. Unabhängig vom Regime tragen im realen Betrieb einer Solarzelle alle zuvor genannten Ursachen gleichzeitig zur Degradierung bei. Der Schwerpunkt dieses Abschnitts liegt auf der Korrelation der Degradierung mit morphologischen Änderungen der aktiven Schicht während eines künstlich generierten Betriebs von PM6:ITIC - 4F und PTB7-Th:$PC_{71}BM$ basierten Solarzellen unter Laborbedingungen. Inhärente von der Beleuchtung unabhängige Instabilitäten wurden durch Kontrollmessungen an Bauteilen ausgeschlossen, die während der betrachteten Betriebsdauer nicht beleuchtet

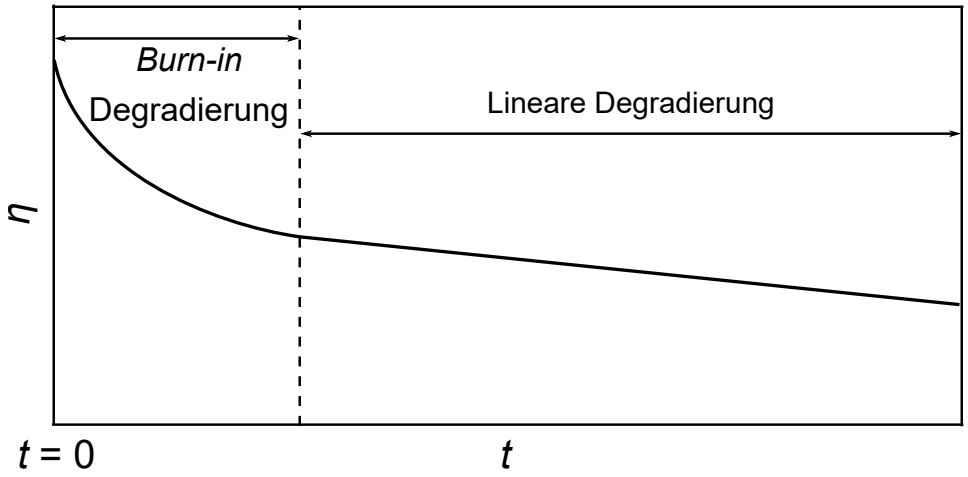


Abb. 5.12: Schematische Darstellung eines typischen Verlaufs der Effizienz η einer Solarzelle in Abhängigkeit ihrer Betriebszeit t. Dargestellt ist die anfängliche *Burn-in* Degradierung, welche ab einen bestimmten Zeitpunkt (gestrichelte Linie) in eine lineare Degradierung übergeht. Abbildung sprachlich angepasst gemäß der Veröffentlichung [Dua20] im WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2020.

wurden. Geht eine Degradierung nicht mit einer Änderung der Morphologie einher, so schließt das lediglich diesen Faktor als Ursache der Degradierung aus. Umgekehrt können zusätzliche Faktoren im Allgemeinen nicht ausgeschlossen werden.

In den letzten beiden Abschnitten wurde die Morphologie mit der Funktion von OSCs jeweils auf Basis von PBDB-T:ITIC und PM6:ITIC-4F korreliert. OSCs auf Basis von PM6:ITIC-4F zeigten im Vergleich eine etwas höhere Effizienz η und eigneten sich darüber hinaus auch zur Herstellung von Bauteilen mit IJP gedruckter aktiver Schicht. Die Effizienz η der Bauteile mit IJP gedruckter aktiver Schicht war zwar etwa 2 % niedriger als von Bauteilen mit rotationsbeschichteter aktiver Schicht, aber immer noch mindestens 0,5 % höher als die Effizienz η von Bauteilen auf Basis von PBDB-T:ITIC. Abbildung 5.13 zeigt, dass das derivate Materialsystem PM6:ITIC-4F auch im Blick auf Stabilität vorteilhafter ist. Die Degradierung einer PBDB-T:ITIC Solarzelle lässt sich hauptsächlich auf einen Einbruch des Füllfaktors FF und Kurzschlussstroms j_{sc} zurückführen. Aufgrund der *Burn-in* Degradierung besitzt die OSC bereits nach 20 h nur noch ca. 50 % ihrer ursprünglichen Effizienz η. Die OSC auf Basis von PM6:ITIC-4F zeigt hingegen keine *Burn-in* Degradierung, sondern geht sofort in die langsame, lineare Degradierung über. Insbesondere die stabile Leerlaufspannung U_{oc} zeigt, dass die Extraktionsschichten und Elektroden der Bauteile kaum degradieren. Den größten Beitrag zur Degradierung leisten demnach Veränderungen in der aktiven Schicht.

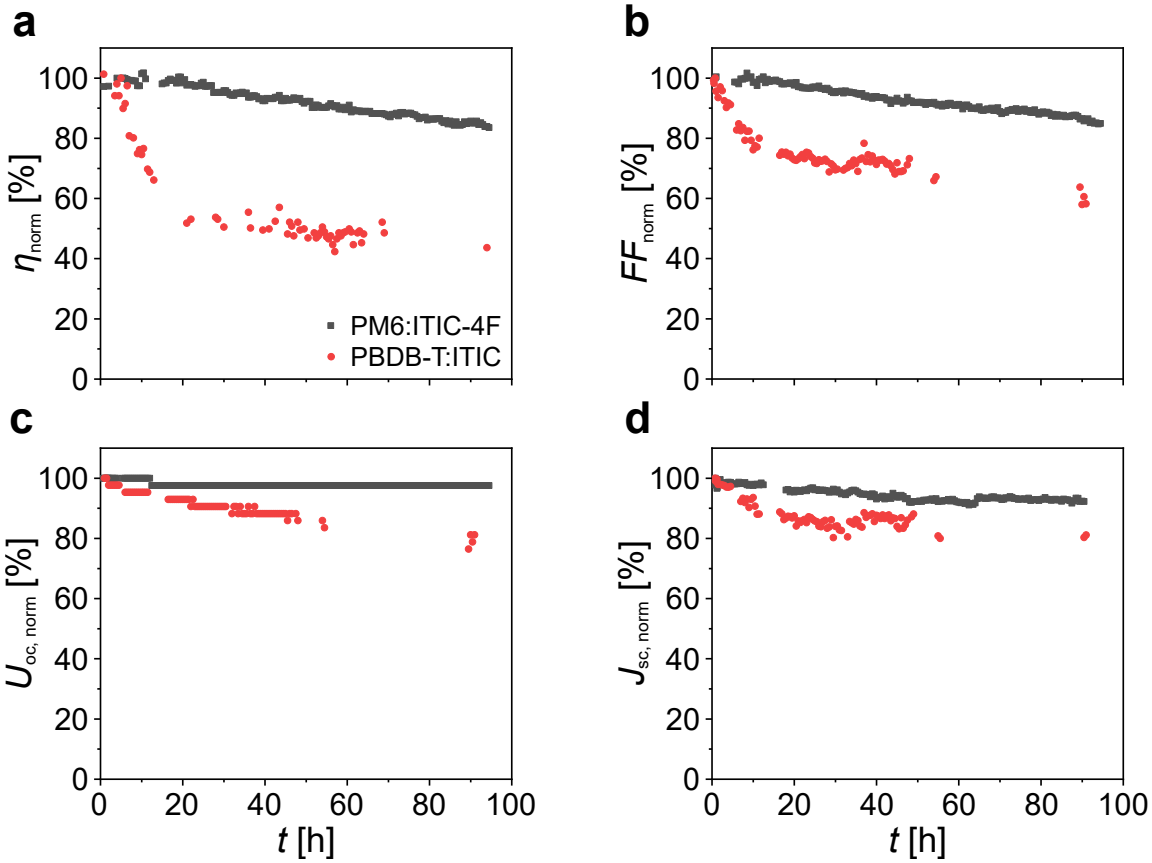


Abb. 5.13: Vergleich der normalisierten Bauteilparameter von Solarzellen auf Basis von PBDB-T:ITIC und PM6:ITIC-4F in Abhängigkeit der Betriebszeit *t*. Die schwarzen Punkte zeigen die Bauteilparameter von PBDB-T:ITIC Solarzellen und die roten Punkte entsprechend von PM6:ITIC-4F. Verglichen werden im einzelnen **a** die normalisierte Effizienz η_{norm}, **b** der normalisierte Füllfaktor FF_{norm}, **c** die normalisierte Leerlaufspannung $V_{\mathrm{oc,norm}}$ und **d** die normalisierte Kurzschlussstromdichte $j_{\mathrm{sc,norm}}$. Die Daten dieser Abbildung wurden von Quiroz et al. (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) zur Verfügung gestellt.

Abbildung 5.14 vergleicht die Absorptionsspektren und die durchschnittliche Degradierungskinetik reiner Materialschichten aus PBDB-T, PM6, ITIC und ITIC-4F sowie ITIC-Th. Während die Donorpolymere PBDB-T und PM6 ein sehr photostabiles Verhalten aufweisen, degradieren die Akzeptormoleküle ITIC und ITIC-4F innerhalb von 500 h sehr stark. Auffällig ist, dass die Absorption nicht vollständig ausgelöscht wird, sondern eine Art Blauverschiebung zu beobachten ist. Diese Photodegradierung lässt sich dadurch erklären, dass zum einen die Cyanogruppen an den Endgruppen von ITIC verloren gehen und die Konjugation zwischen Endgruppe und Rückgrat einseitig unterbrochen wird. Entsprechend geschieht das auch mit allen anderen ITIC Derivaten. Für weitere Einzelheiten sowie die Ergebnisse der theoretischen Modellierung sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [AQ19].

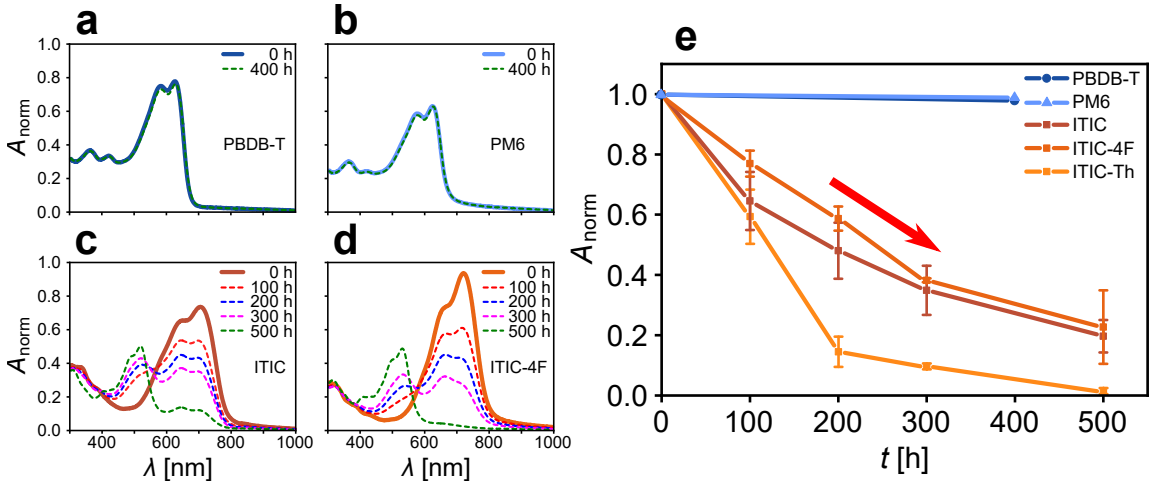


Abb. 5.14: Degradierungskinetik zur Untersuchung der Photostabilität reiner Schichten von ausgewählten Donor Polymeren und NFAen in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer mittels Absorptionsspektroskopie. Die Diagramme zeigen die normalisierte Absorption von **a** PBDB-T in dunkelblau, **b** PM6 in hellblau, **c** ITIC in braun und **d** ITIC-4F in hellbraun in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer, was in allen vier Diagrammen durch die selben Farben dargestellt ist. **e** Degradierungskinetik der in **a** bis **d** betrachteten Materialien in den entsprechenden Farben. Zusätzlich wird zum Vergleich die Degradierungskinetik von ITIC-Th gezeigt. Die Daten dieser Abbildung wurden von Quiroz et al. (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) zur Verfügung gestellt.

Kombiniert mit PM6 verhält sich ITIC-4F in einer Mischschicht anders als ITIC. Abbildung 5.15 c und f zeigt die Degradierungsrate von ITIC und ITIC-4F, während sich die beiden Materialien kombiniert mit den jeweiligen Donorpolymeren PBDB-T und PM6 in einer Mischschicht befinden. Abbildung 5.15 a und d zeigen die Absorption der Mischschichten selbst. Da sich die Absorption der Polymere in dem angegebenen Zeitintervall nicht signifikant verändert, können Akzeptor- und Donorabsorption entfaltet werden. Daraus resultiert die Absorption des Akzeptormaterials in der Mischschicht (s. Abbildung 5.15 b und e). Der Vergleich der Abbildungen 5.14 b und d mit den Abbildungen 5.15 b und e zeigt, dass sich ITIC in der Mischschicht fast genauso verhält wie in der reinen Schicht. Die Rate wurde über die Anzahl absorbierter Photonen normiert, so dass Effekte wie beispielsweise die Abschirmung durch das jeweilige Polymer berücksichtigt werden. Damit lässt sich ausschließen, dass PM6 die Akzeptormoleküle von ITIC-4F effektiver abschirmt als entsprechend PBDB-T in der Mischschicht mit ITIC. Folglich kann die flachere Degradierungsrate für ITIC-4F in der Mischschicht nicht durch Abschirmungseffekte erklärt werden. Daher ist anzunehmen, dass der flacheren Degradierungsrate von ITIC-4F morphologische Ursachen zugrunde liegen. Denn wie bereits ausführlich gezeigt wurde, verhalten sich die beiden Materialien in reinen Materialschichten anders als in den jeweiligen Mischschichten mit PBDB-T und PM6.

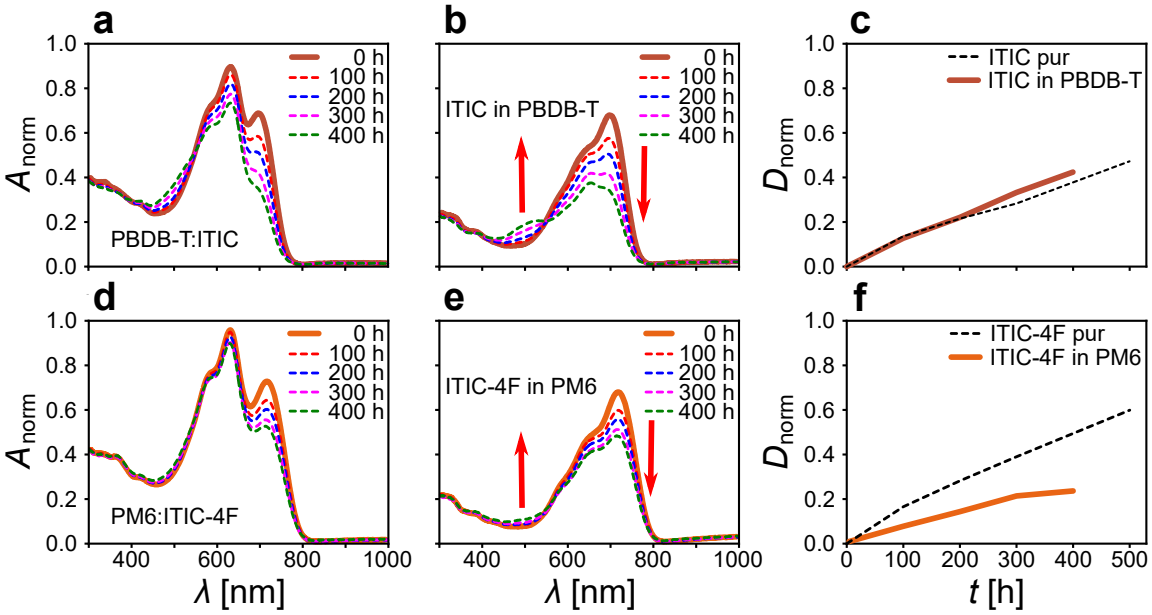


Abb. 5.15: Degradierungskinetik zur Untersuchung der Photostabilität von ITIC und ITIC - 4F in einer Mischschicht mit den jeweiligen Donorpolymeren PBDB - T und PM6 in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer mittels Absorptionsspektroskopie. Normalisierte Absorptionsspektren **a** einer PBDB - T:ITIC Mischschicht und das zugehörige **b** von PBDB - T entfaltete Absorptionsspektrum von ITIC. Vergleich **c** der normalisierten Degradierungsrate der reinen Materialschicht ITIC sowie von ITIC in einer Mischschicht mit PBDB - T. Es wurde über die Gesamtzahl der Photonen normalisiert, wodurch Abschirmungseffekte durch das Polymer berücksichtigt sind. **c** bis **f** zeigt die entsprechenden Diagramme für PM6 und ITIC - 4F. Die Farben sind entsprechend der Legende in Abbildung 5.14 für ITIC und ITIC - 4F gewählt. Die roten Pfeile in **b** und **e** sollen die Degradierungskinetik aus Abbildung 5.14 andeuten. Die Daten dieser Abbildung wurden von Quiroz et al. (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) zur Verfügung gestellt.

Eine reine ITIC Schicht ist polymorph. In Kombination mit PBDB - T allerdings semikristallin, da die Gitterstruktur eines bestimmten Polymorphs durch PBDB - T in der Mischschicht induziert wird (s. Abbildung 4.3 b sowie Abbildung 5.7). ITIC-Th unterscheidet sich von ITIC nur in den Seitengruppen und bildet in reinen Materialschichten ebenfalls kristalline Phasen [Zha17a]. Doch ITIC-Th zeigt die stärkste Degradierungsrate der hier untersuchten Akzeptormaterialien (s. Abbildung 5.14). Die Beispiele von ITIC und ITIC-Th belegen, dass die Moleküle durch Kristallbildung allein nicht stabilisiert werden können. Eine reine Materialschicht von ITIC - 4F ist dagegen amorph und erst in einer Mischschicht induziert PM6 eine Kristallisation von ITIC - 4F (s. Abbildung 4.3 d sowie Abbildung 5.9). Offensichtlich ist die Fluorierung von ITIC allein nicht ausreichend um eine Photodegradierung an den

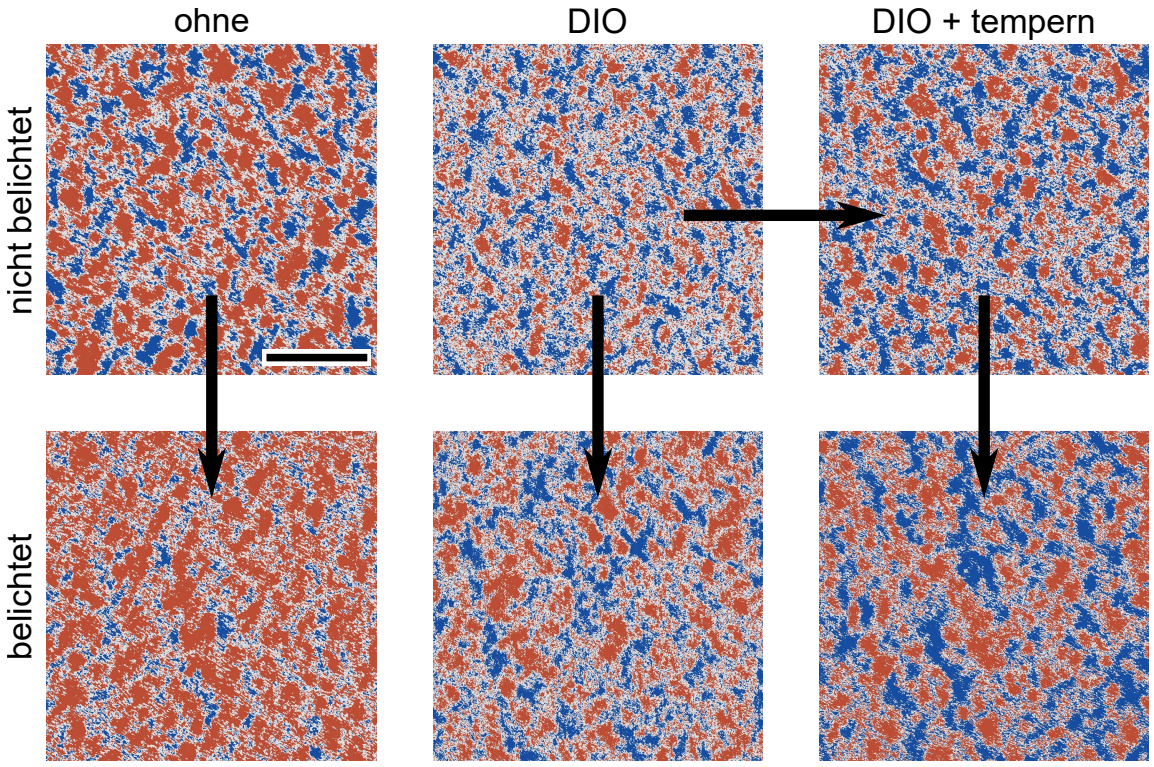


Abb. 5.16: Licht induzierte Veränderung der Morphologie von PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten für verschiedene Herstellungsprotokolle. Die drei Spalten zeigen die Materialverteilung von PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten für die angegebenen Herstellungsparameter: ohne Anpassung des Standardprotokolls nach Abschnitt 5.2.1, Hinzunahme des Additivs DIO ohne und mit zusätzlichem Tempern (PAS-140). Die erste Reihe zeigt die Materialverteilung der unbelichteten PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten direkt nach Fertigstellung. Die zweite Reihe zeigt die entsprechenden Mischschichten, nachdem sie 70 h mit simuliertem AM 1.5 Sonnenlicht bei einer Intensität von 100 $\frac{mW}{cm^2}$ belichtet wurden. Skala entspricht 100 nm. Alle Bilder werden Materialverteilungen an anderen Probenstellen in den Abbildungen B.6 und B.7 gegenübergestellt. Die schwarzen Pfeile sollen die möglichen Wege der Licht induzierten morphologischen Änderungen andeuten. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt.

Endgruppen des Moleküls zu unterdrücken, da die Degradierung in reinen Materialschichten fast identisch abläuft wie bei ITIC und ITIC-Th (s. Abbildung 5.14).

Da die Moleküle aller drei Akzeptormaterialien in Kristallen über beide Endgruppen miteinander verknüpft sind [Ald19], ist es denkbar, dass die Fluorierung zusammen mit einer optimalen beidseitigen Dimerkonfiguration mit benachbarten Molekülen im Kristall insgesamt die Konjugation des Moleküls gegen Photodegradierung stabilisiert. In einer amorphen Materialschicht ist eine beidseitige Dimerkonfiguration nicht zwangsläufig gegeben beziehungsweise nicht in der optimalen Konfiguration.

Da ITIC nicht fluoriert ist, aber in einer reinen Materialschicht eindeutig kristalline Phasen bildet (s. Abbildung 4.2 und 4.3), ist selbst eine optimale, beidseitige Dimerkonfiguration allein nicht ausreichend, um die einzelnen Moleküle gegen Photodegeneration zu schützen. Die materialspezifischen und morphologischen Eigenschaften der jeweiligen Materialien zusammen haben also einen Einfluss auf die Stabilisierung der Mischschicht gegen Photodegradierung. Anzeichen für eine Änderung der Morphologie während des Betriebs sind bisher nicht zu erkennen, weshalb die Degradierung im Wesentlichen auf die Photodegradierung der einzelnen Akzeptormoleküle zurückzuführen ist. Da diese Materialien neben dem stabilen Donorpolymer einen nennenswerten Beitrag zur Photonenabsorption leisten, ist die Reduzierung der Effizienz η auch entsprechend hoch.

Durch Wahl des richtigen Materialsystems kann die *Burn-in* Degradierung also kompensiert werden. Der lineare Abfall der Effizienz η zeigt, dass noch keine Langzeitstabilität erreicht ist. Das Hinzufügen einer dritten Materialkomponente könnte eine solche Photodegradierung komplett unterdrücken. Bei Pflanzen wird vermutet, dass ein Zeaxanthin-Chlorophyll Dimer das Chlorophyll gegen eine Degradierung schützt [Dre03]. Ein entsprechender Ansatz ist auf FA basierte Solarzellen bereits erfolgreich angewendet worden [Tur16, Jod17, Xu21, Wal20]. Die Entwicklung der letzten Jahre zeigt, dass das Erreichen hinreichend hoher Effizienz mit organischen Solarzellen kein Problem mehr darstellt. Von einem passenden zusätzlichen Material, das die lineare Degradierung bei NFA basierten Solarzellen kompensiert, ist bisher noch nicht berichtet worden.

Während die Ursachen der Degradierung von NFA basierten Solarzellen noch nicht endgültig geklärt ist, können FA basierte Materialsysteme auch ohne Hinzufügen eines dritten Materials stabilisiert werden. Solarzellen auf Basis von PTB7-Th:$PC_{71}BM$ erreichen inzwischen Effizienzen η im Bereich von 9-11 % [Lia13, He12, Lia14, Zha14]. Allerdings zeigten FA basierte Materialsysteme bisher eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber UV-Licht [Dup11, Vis15]. Auch bei dem hier betrachteten FA basierten Materialsystem verursachen Photonen im UV Spektrum eine Oxidation der aktiven Schicht aufgrund von Radikalbildung. Die Verwendung von Additiven wie beispielsweise DIO verstärkt die Oxidation zusätzlich [Tre16]. Was die Bildung einer optimierten Morphologie im Blick auf die Bauteileffizienz begünstigt [Wan14], ist im Blick auf Photostabilität möglicherweise ein Problem. Durch einen UV-Filter kann diese Oxidation zwar vermieden werden, dieser reduziert gleichzeitig aber auch die Zahl der absorbierbaren Photonen. Das Verständnis des zugrundeliegenden Degradierungsprozesses kann helfen, die Solarzelle auch ohne UV-Filter zu stabilisieren.

Eine Einkapselung der Solarzelle ist dennoch notwendig, da sie die aktive Schicht vor Wasser und Sauerstoff und somit gegen Oxidation schützt. Doch selbst dann

bewirkt residuales DIO eine erhöhte Degradierung der aktiven Schicht durch photoinduzierte Veränderung der Morphologie während des Betriebs [Kim15, Bar18]. Eine nahezu restlose Entfernung des Additivs ist zwar unter Laborbedingungen möglich [Ye13, Tre16], für die hochskalierte Bauteilproduktion bei Rolle-zu-Rolle Prozessen aber kaum umsetzbar [Tre16]. Liu et al. haben allerdings für Solarzellen auf Basis von PTB7-Th:$PC_{71}BM$ gezeigt, dass man zugunsten der Langzeitstabilität auf Additive wie DIO verzichten und gleichzeitig eine Effizienz η von etwa 9 % halten kann [Liu17]. Dabei wird die Schicht für einen Zeitraum zwischen 1 h und 17 h getempert. Die Autoren beschreiben, dass Photonen im UV Bereich in nicht getemperten Mischschichten eine Umpolung der FA Moleküle an der Donor-Akzeptor Grenzfläche in einen anionischen metastabilen Zustand bewirken. Dies führt zu einer Akkumulation elektrischer potentieller Energie. Diese Energie wird durch eine Umordnung der FA Moleküle also durch eine Veränderung der Nanomorphologie zerstreut. Das Tempern bewirkt dabei die Bildung von FA Nanokristallen, welche gegenüber einer solchen Umordnung robuster sind und somit die Nanomorphologie stabilisieren [Liu17].

Tempern stabilisiert also die Nanomorphologie von PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten durch einen relativ komplexen Prozess gegenüber UV-induzierter Degradierung. Da hierbei auf eine Verwendung von Additiven verzichtet werden kann, wird eine zusätzliche Radikalbildung vermieden. Anhang B.6 zeigt, dass die Verwendung von DIO eine homogenere Materialverteilung einer PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschicht bewirkt, was unter anderem auch die Verbesserung der Effizienz η erklärt. Doch unabhängig davon, ob ein Additiv wie DIO verwendet wird oder nicht, zeigt Abbildung 5.16 deutlich eine photoinduzierte Veränderung (Materialentmischung) der Nanomorphologie nach 70 h Betrieb bei simuliertem AM 1.5 Sonnenlicht. Nach 10 minütigem Tempern bei 140 °C und weiterem einstündigen Tempern bei 85 °C (PAS-140) scheint die Morphologie einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand erreicht zu haben. Aber selbst dadurch lässt sich eine geringfügige photoinduzierte Änderung der Materialverteilung nicht vollständig verhindern, obwohl die Materialverteilung vor und nach Betrieb der Solarzelle fast gleich ist.

Auch Röntgendiffraktometriemessungen zeigen eine Veränderung der Nanomorphologie in PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten, obwohl diese durch Tempern stabilisiert sein sollten (s. Abbildung B.5 im Anhang). Darüber hinaus zeigen die GIWAXD Profile, dass die Nanokristallbildung der FA Moleküle in diesem Fall nicht durch Tempern, sondern durch UV Licht induziert wurden. Eine Veränderung und sich daraus ergebende Stabilisierung der Nanomorphologie kann also nicht allein auf eine durch Tempern bewirkte Bildung von Nanokristallen in der FA-Phase zurückgeführt werden.

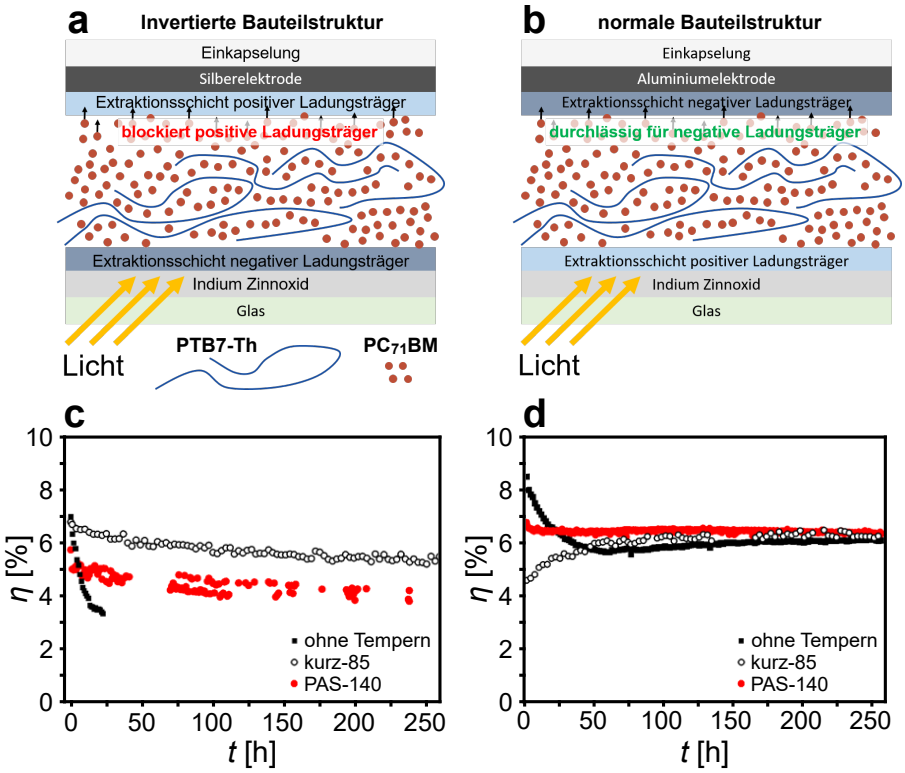


Abb. 5.17: Verlauf der Effizienz η von Solarzellen auf Basis von PTB7-Th:$PC_{71}BM$ als Funktion der Belichtungszeit in Abhängigkeit von der Bauteilstruktur (invertierte und normal). **a** und **b** illustrieren jeweils die photoinduzierte Änderung der Morphologie in der jeweiligen Bauteilstruktur und deren Konsequenzen für den Transport freier Ladungsträger zur oberen Elektrode. **c** und **d** zeigen den entsprechenden Verlauf der Bauteileffizienz η als Funktion der Betriebszeit t in Abhängigkeit des Herstellungsprotokolls. Die vollen schwarzen Kreise beschreiben hierbei das in Abschnitt 5.2.1 erläuterte Standardprotokoll. Die schwarzen Kreise beschreiben den Verlauf für das Protokoll kurz-85, was ein zusätzliches Tempern von 1 h bei 85 °C nach der Rotationsbeschichtung bedeutet. Die vollen roten Kreise beschreiben entsprechend den Verlauf der Effizienz η einer Solarzelle, bei der vor dem einstündigen Tempern bei 85 °C ein erstes 10-minütiges Tempern bei 140 °C durchgeführt wurde. Die Daten dieser Abbildung wurden von Barulina et al. (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) zur Verfügung gestellt.

Vielmehr ist beides primär durch eine Diffusion von FA Molekülen zu erklären, wie es schon bei früheren FA basierten aktiven Schichten beobachtet wurde [Gue15, Pfa15]. Dabei diffundieren die FA Moleküle in Richtung der oberen Kathode und bilden je nach Bauteilstruktur eine Zwischenschicht, welche die Leitung positiver Ladungsträger blockiert (invertierte Struktur) beziehungsweise die Leitung negativer Ladungsträger verbessert (normale Struktur). Dies erklärt auch die Abhängigkeit des Effizienzverlaufs als Funktion der Betriebszeit von der Bauteilstruktur, wenn die aktive Schicht ohne Additiv beziehungsweise zusätzliches Tempern hergestellt wurde (s.

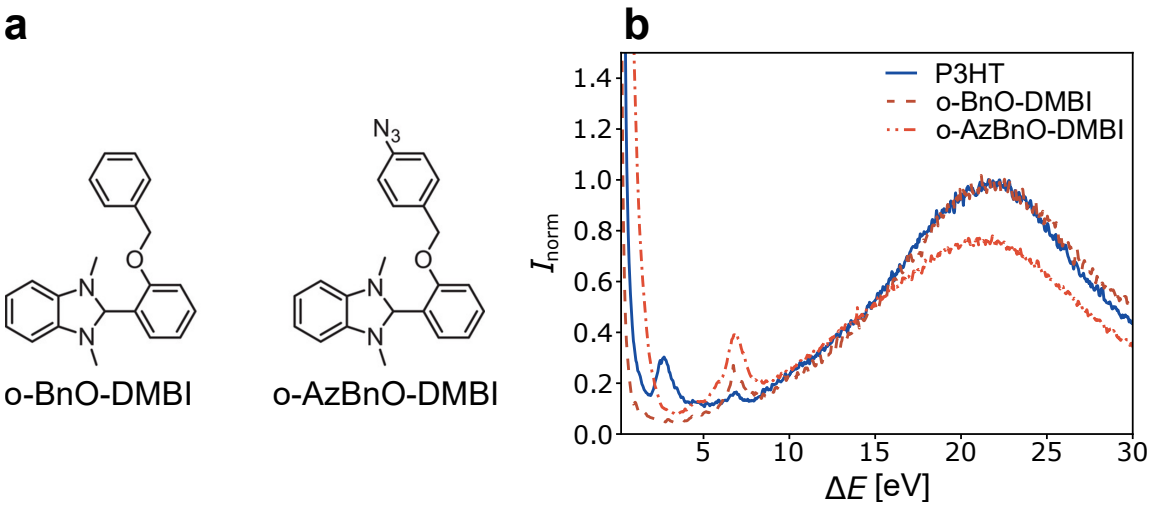


Abb. 5.18: EELS reiner Schichten von P3HT, O-BnO-DMBI und O-AzBnO-DMBI. **a** Chemische Strukturformeln von O-BnO-DMBI und O-AzBnO-DMBI. **b** EEL Spektren von P3HT, O-BnO-DMBI und O-AzBnO-DMBI entsprechend mit einer Energieauflösung von 90 meV, 85 meV und 133 meV. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Bar20a] verwendet. Urheberrecht Advanced Materials Technologies, veröffentlicht im Wiley-VCH GmbH, 2020.

Abbildung 5.17). Interessant ist hierbei, dass zusätzliches Tempern die Degradierung verlangsamt, die FA Moleküle danach also weniger beweglich sind. Bei normaler Bauteilstruktur verbessert sich die Effizienz η sogar aufgrund des einstündigen Temperns bei 85 °C, da die Ladungsextraktion an der oberen Elektrode durch FA-Diffusion verbessert wird. Die Stabilitätsmessungen insgesamt zeigen, dass die typische *Burn-in* Degradierung nicht ganz vermieden, jedoch durch das entsprechende Herstellungsprotokoll verringert werden kann. Bei normaler Bauteilstruktur mit dem Protokoll PAS-140 ist deutlich zu sehen, dass die Effizienz η bei jeder Bauteilstruktur von Beginn an auf einem recht stabilen Niveau erhalten bleibt. Das Protokoll PAS-140 bringt also die Morphologie des Systems sofort in einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand, welche jedoch nicht einer optimalen Morphologie für eine maximale Effizienz η ist.

5.3.5 Organische Feldeffekttransistoren

Aufgrund der bereits erwähnten Tendenz von P3HT zur Oxidation an Luft, was sich durch einfallendes Licht sogar noch verstärkt, wurde das Polymer in der organischen Photovoltaik durch andere Donorpolymere ersetzt. Aufgrund seiner Halbleitereigenschaft ist P3HT aber nach wie vor ein interessanter Kandidat für viele Anwendungen (z.B. OFETen), da es sich unter anderem günstig und reproduzierbar in großen

Mengen herstellen lässt [Loh11, Koh12, Kum14]. Doch selbst ohne Lichteinfall ist ein Betrieb an normaler Luft aufgrund der Oxidation problematisch. Eine mögliche Lösung besteht darin, P3HT mit Materialien wie O-BnO-DMBI oder O-AzBnO-DMBI zu dotieren (Strukturformeln s. Abbildung 5.18 a), welche eine Oxidation verhindern. Allerdings verursachen die zusätzlichen Moleküle unerwünschten Nebeneffekte, wie beispielsweise eine verringerte Leitfähigkeit der aktiven Schicht oder Hysterese [Bar20a]. Physikalisch können solche Nebeneffekte auf eine Diffusion der Dotanden in der Polymermatrix zurückgeführt werden.

Die zusätzliche Azidgruppe von O-AzBnO-DMBI (s. Abbildung 5.18 a) ermöglicht eine photochemische Reaktion des Moleküls mit dem Polymer, wodurch es fest in der Polymermatrix verankert werden kann und dessen Bewegungsfreiheit eingeschränkt ist. Allerdings ist bei beiden Molekülen nicht klar, wie sie in der Polymermatrix verteilt sind und ob sie sich aufgrund der Azidgruppe unterschiedlich verhalten. Eine sehr homogene, molekulare Verteilung der Moleküle in der Polymermatrix ist wünschenswert. Zum einen soll damit eine Oxidation von P3HT flächendeckend vermieden werden und zum anderen soll im Fall von O-AzBnO-DMBI eine chemische Verbindung mit dem Polymer P3HT sichergestellt werden. Eine Agglomeration des Dotandenmaterials wäre demzufolge unvorteilhaft und könnte zusätzlich noch die Bauteilparameter negativ beeinträchtigen.

Zur Visualisierung einzelner Moleküle ist das Auflösungsvermögen der hier verwendeten Mikroskope nicht ausreichend. Die Schwierigkeit Elektronenstrahl-empfindliche Kohlenstoffmaterialien neben anderen Kohlenstoffmaterialien sichtbar zu machen, kommt hinzu. Abbildung 5.18 b zeigt die EEL Spektren der reinen Materialschichten von P3HT, O-BnO-DMBI und O-AzBnO-DMBI. Die Probenpräparation war in diesem Fall eine besondere Herausforderung. Die Moleküle bilden auf einem Substrat zwar einen Film. Beim Loslösen vom Substrat auf destilliertem Wasser löst sich dieser Film jedoch auf, da die Moleküle selbst keine feste Matrix bilden können. Da beide Materialien im optischen Bereich transparent sind, war es nicht möglich festzustellen, ob Teile der ursprünglichen Schicht mit dem TEM Gitter aufgesammelt werden konnten. Um dieses Problem zu lösen, wurde die Materiallösung mit den Dotanden direkt via Rotationsbeschichtung auf dem TEM Gitter aufgetragen.

Die EEL Spektren in 5.18 b zeigen, dass der Signalunterschied der Volumenplasmonsignale zwischen P3HT und O-BnO-DMBI geringer ausfällt, als es bei den entsprechend kombinierten Materialien in Abschnitt 4.3.3 der Fall war. Die Ursache für den Unterschied der Spektren von O-BnO-DMBI und O-AzBnO-DMBI ist hauptsächlich auf Dickenunterschiede der Probenstellen zurückzuführen. Aufgrund der herausfordernden Probenpräparation waren nur wenige verwendbare Probenstellen vorhanden. Eine starke Agglomeration der Dotanden in der Polymermatrix ist nicht zu erwarten

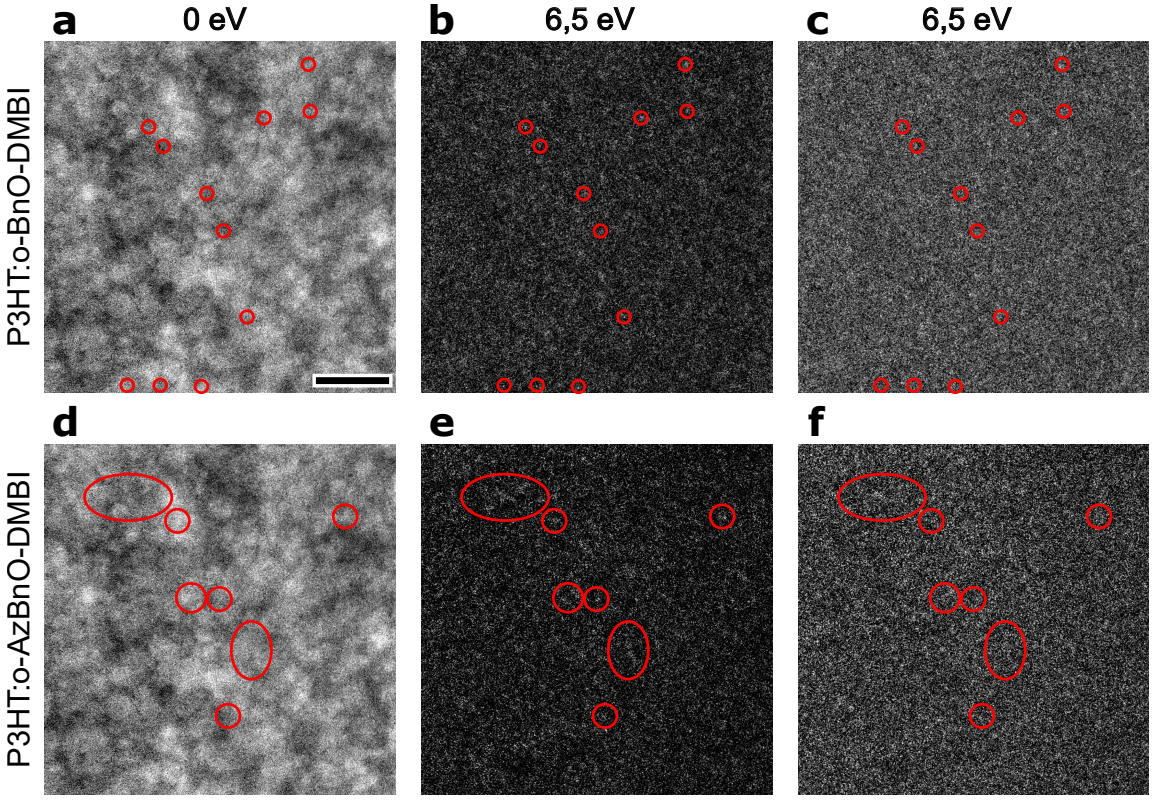


Abb. 5.19: TEM und ESI Bilder von P3HT:O-BnO-DMBI und P3HT:O-AzBnO-DMBI Mischschichten zur qualitativen Untersuchung der Verteilung von O-BnO-DMBI und O-AzBnO-DMBI in der P3HT Matrix. **a** Hellfeld TEM Bild einer P3HT:O-BnO-DMBI Mischschicht (Nullenergieverlustbild), welches Dichte und Dickenkontrast zeigt. Die roten Markierungen zeigen Regionen von O-BnO-DMBI Agglomeraten, welche im Hellfeldbild nicht zu sehen sind. **b** ESI Bild bei 6,5 eV derselben Probenstelle wie in **a** nach einer Dosis von 60 e/Å^2, in dem Bereiche hoher Intensität in den roten Markierungen zu erkennen sind und O-BnO-DMBI zugeordnet werden. **c** Ein weiteres ESI Bild bei 6,5 eV an derselben Probenstelle wie in **a** und **b**, in dem die hohen Intensitäten in den roten Bereichen aufgrund von Strahlenschäden nicht mehr zu sehen sind. Die Bilder **b** und **c** haben identische Helligkeits- und Kontrasteinstellungen und wurden vor dem Bild in **a** aufgenommen. Skala entspricht 100 nm. **d** bis **f** Entsprechende Bilder wie in **a** bis **c** für eine P3HT:O-AzBnO-DMBI Mischschicht. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Bar20a] verwendet. Urheberrecht Advanced Materials Technologies, veröffentlicht im Wiley-VCH GmbH, 2020.

und im Blick auf die Bauteilfunktion nicht wünschenswert. Eine Analyse der ESI Aufnahmen nach Abschnitt 5.2.3 war zwar nicht möglich, eine Visualisierung der Dotandenverteilung in der Polymermatrix hingegen schon.

Beide Dotanden zeigen in den EEL Spektren ein starkes Signal bei 6,5 eV auf (s. Abbildung 5.18 b), welches auf eine Anregung von π-Plasmonen zurückzuführen ist. Be-

reits nach einer Dosis von 144 e/Å^2 ist dieses Signal aufgrund der Probenschädigung nicht mehr zu messen. Abbildung 5.19 zeigt Hellfeld TEM Bilder sowie ESI Aufnahmen bei gleichen Helligkeits- und Kontrasteinstellungen und einem Energieverlust von 6,5 eV an denselben Probenstellen. Zuerst wurden die ESI Bilder aufgenommen, welche während der Aufnahme mit zunehmender Elektronendosis eine offensichtliche Kontraständerung zeigen. Zum Abschluss wurde das Hellfeldbild jeweils in Abbildung 5.19 a und d aufgenommen. Vergleichsmessungen, bei denen nur Hellfeldbilder aufgenommen wurden, zeigen, dass sich der Dicke- und Dichtekontrast in den Bildern in Abhängigkeit von der Elektronendosis nicht verändert. Die roten Markierungen zeigen einige ausgewählte Bereiche mit erhöhter Intensität bei 6,5 eV an der bis dahin noch unberührten Probenstelle (s. Abbildung 5.19 b und e). Nach der bereits genannten Dosis ist die erhöhte Intensität nicht mehr messbar und der Kontrast hat sich insgesamt deutlich verringert. Aufgrund der Probenschädigung konnte die Visualisierung der Dotanden validiert werden. In beiden Fällen sind kleine Agglomerate zu erkennen sind, die gleichmäßig verteilt sind. Das Material O-AzBnO-DMBI bildet in der Polymermatrix größere Agglomerate als O-BnO-DMBI von Durchmessern bis zu ca. 5 nm. Die Bauteilcharakterisierung zeigt jedoch, dass die UV Behandlung die Dotanden von O-AzBnO-DMBI hinreichend binden, so sich diese und insbesondere auch die größeren Agglomerate beim Betrieb des Transistors nicht bewegen können [Bar20a].

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass mittels aTEM gewonnene, spektrale Information eine wesentliche Interpretationsgrundlage für diverse Charakterisierungsmethoden liefert (TEM, ED, GIWAXD, AFM). Auf diese Weise werden die statistisch signifikanten Aussagen aus der Diffraktometrie ergänzt und können mit den Bauteilparametern korreliert werden. Im Blick auf OPDs wurde gezeigt, dass materialspezifische Eigenschaften und morphologische Parameter sich gegenseitig kompensieren können (s. Abschnitt 5.3.1). Somit können Bauteile auf Basis verschiedener Materialsysteme dennoch eine vergleichbare Performanz zeigen. In Abschnitt 5.3.2 und 5.3.3 wurde die in Abschnitt 4.1 dargelegte Problematik von Referenzmessungen deutlich. Gleichzeitig wurde gezeigt, wie diese durch eine korrelative TEM/aTEM Analyse umgangen werden kann. Dadurch wurde insbesondere belegt, dass PBDB-T Derivate die Anordnung von NFAen in Mischschichten wesentlich beeinflussen. Im Fall von ITIC wurde die Kristallstruktur eines spezifischen Polymorphs von PBDB-T induziert. Dabei zeigt dieser ITIC Polymorph in der 2D Projektion einen sehr ähnlichen Gitterebenenabstand wie Kristalle des Polymers PBDB-T. Ähnlich bewirkte PM6 in der Mischschicht eine Kristallisation von ITIC-4F, das in der reinen Schicht

amorph ist. Ohne die mittels aTEM bestimmten Materialverteilungen hätten die Ergebnisse aus den Referenzmessungen wahrscheinlich zu Fehlinterpretationen geführt. Die bis dahin gewonnenen Erkenntnisse konnten herangezogen werden, um die Effizienz IJP gedruckter beziehungsweise die Stabilität rotationsbeschichteter OSCs zu untersuchen (s. Abschnitt 5.3.3 und 5.3.4). Der letzte Abschnitt zeigte allerdings die Grenzen von aTEM. Ist die elektronische Struktur zweier Materialien nahezu identisch und das einzig verwendbare Signal im Elektronenstrahl nicht stabil, ist eine Visualisierung der Materialverteilung sehr schwierig (s. Abschnitt 5.3.5).

Wie darüber hinaus im Lauf dieses Kapitels angedeutet wurde, haben die bis jetzt genutzten Charakterisierungsmethoden eine gemeinsame Schwäche. Alle bisher gezeigten Ergebnisse beruhen auf 2D abgebildeten Informationen (real oder reziprok) von 3D Volumen der jeweiligen Proben. Wie bereits in Kapitel 2 deutlich betont wurde, ist für die grundlegenden photoelektrischen Prozesse und insbesondere für CT Zustände am Donor-Akzeptor-Übergang die 3D Anordnung der beteiligten Moleküle von entscheidender Bedeutung. Darüber können die bisherigen Ergebnisse jedoch nur begrenzte Aussagen liefern. Aus diesem Grund wurde im nächsten Kapitel Kryo-Elektronentomographie zur 3D Visualisierung organischer Kristalle in PBDB-T:ITIC Mischschichten angewandt, um die 3D Anordnung der Moleküle am Donor-Akzeptor-Übergang für dieses Materialsystem zu bestimmen. Die Tomographie basiert auf Phasenkontrast der Hellfeldbildgebung. Dabei helfen die Erkenntnisse aus diesem Kapitel bei der Interpretation der Ergebnisse im nächsten Kapitel.

6. Kohärente Kristalle in organischen Solarzellen

Im vorigen Kapitel wurde festgehalten, dass die bis dahin betrachteten Daten auf Basis von 2D Projektionen nur begrenzt Aussagen über die 3D Konfiguration organischer Moleküle in einer Mischschicht erlauben. Um diese Grenzen zu überwinden, soll in diesem Kapitel die Konfiguration der in Abschnitt 5.3.2 gefundenen ITIC Kristalle mittels Hellfeld TEM Tomographie unter Kryo-Bedingungen untersucht werden. Ziel ist es zunächst, die ITIC Kristallstruktur in der organischen Mischschicht aufzuklären, die nach Auffassung des Autors während der Herstellung vom Polymer PBDB-T infolge von Tempern induziert wird. Im Laufe des Kapitels wird sich zeigen, dass nicht nur die Struktur der ITIC Kristalle sondern auch deren Lage bezüglich PBDB-T Kristallen in der Mischschicht bestimmt werden konnte. Dabei wird auch ersichtlich, weshalb in den bisherigen 2D Projektionen kaum PBDB-T Kristalle zu finden waren.

6.1 PBDB-T:ITIC Kristalle in organischen Mischschichten

In Abschnitt 4.3.1 wurde nachgewiesen, dass in reinen ITIC Schichten die Kristallstrukturen von mindestens zwei verschiedenen Polymorphen zu finden sind. Mittels korrelativer TEM/aTEM wurde daraufhin gezeigt, dass ITIC in einer Mischschicht mit dem Polymer PBDB-T infolge von Tempern einen eindeutigen Polymorph bildet (s. Abschnitt 5.3.2). Diese Kristallkonfiguration korreliert mit der Effizienz photoelektrischer Prozesse in der organischen Mischschicht. Es wird vermutet, dass der ITIC Polymorph die Einkristallstruktur aus [Ald19] besitzt. Dies ist jedoch anhand der überlagerten 2D Projektionen aus TEM und aTEM allein nicht zu entscheiden. Abbildung 6.1 zeigt eine orthographische Darstellung des Kristallgitters aus [Ald19], das für den gefundenen ITIC Polymorph infrage kommt. Die hier relevanten Strukturparameter des Polymorphs sind in der Bildunterschrift von Abbildung 6.1 angegeben. Eine detaillierte Übersicht über alle Parameter ist in Tabelle 4.1 von Abschnitt 4.3.1 zu finden. Die Berechnung eines Pulverspektrums bei einer Röntgenwellenlänge von 0,1 Å mit der Software VESTA [Mom08] hat ergeben, dass die Reflexionen der (1 0 0)-Ebenen des Kristallgitters aufgrund eines schwachen Strukturfaktors unterdrückt werden. Unabhängig davon ist nicht zu erwarten, dass Abstände von etwa 0,8 nm in dem strahlensensitiven Material mit dem hier verwendeten Mikroskop aufzulösen sind (s. Abbildung 6.4 im nächsten Abschnitt). Die (0 1 0)- und (0 0 1)-Ebenen sind in Abbildung 6.1 durch rote Linien angedeutet und sollten laut berechnetem Pulverspektrum in einem Hellfeld TEM Bild zu erkennen sein, wenn die

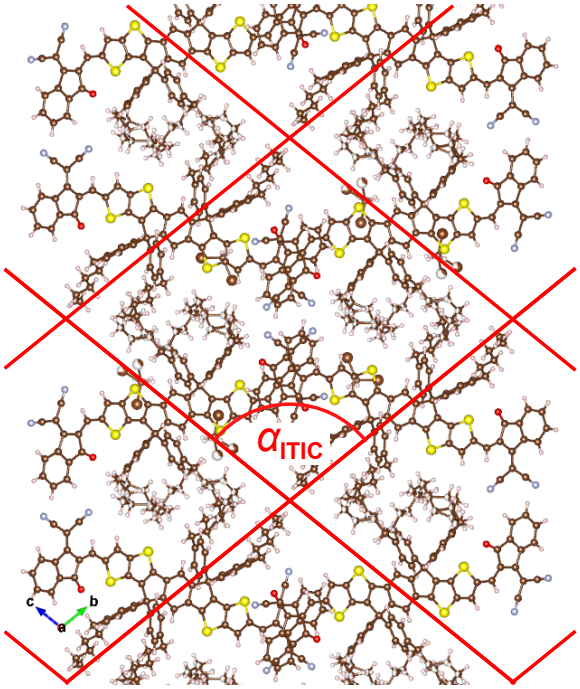


Abb. 6.1: Orthographische Darstellung der Anordnung von ITIC Molekülen in der Kristallstruktur nach [Ald19]. Die Abbildung ergibt sich aus einem Modell der Einkristallstruktur, welche mit der (1 0 0)-Ebene in der Papierebene ausgerichtet ist. Die roten Linien deuten die (0 1 0)- und (0 0 1)-Ebenen anhand der triklinen Elementarzelle an, welche in einem Winkel von $\alpha_{\mathrm{ITIC}} = 101{,}78\,^\circ$ zueinander stehen und dieselben Ebenenabstände von etwa 2,3 nm besitzen. Die Darstellung der Moleküle erfolgte mit VESTA [Mom08].

jeweilige Zonenachse des Kristalls zum Primärstrahl des TEM entsprechend ausgerichtet ist. Gleichzeitig sagt das Modell voraus, dass eine der beiden Ebenenscharen gegenüber der anderen aufgrund des Strukturfaktors abgeschwächt erscheint. Dies wird in den folgenden experimentellen Ergebnissen ersichtlich, auch wenn dies nicht quantitativ untersucht wurde. Wenn das hier gezeigte Modell der vorhandenen Kristallstruktur in der organischen Mischschicht entspricht, sollten sowohl die beiden identischen Gitterebenenabstände von etwa 2,3 nm als auch der durch die beiden Ebenenscharen aufgespannte Winkel α_{ITIC} sichtbar sein (s. Abbildung 6.1). Gleichzeitig ließe sich aus der Kristallstruktur auf die molekulare Anordnung der ITIC Moleküle in der Mischschicht schließen, da das Rückgrat der ITIC Moleküle nicht parallel zu den Gitterebenen ausgerichtet ist (s. Abbildung 6.1).

Ein entsprechendes Modell für einen Polymerkristall von PBDB-T ist noch nicht vorhanden, da es noch keine Untersuchung von Einkristallen des Polymers gibt. Das Hauptproblem besteht in der Herstellung solcher Einkristalle. Anders als bei ITIC ist die Herstellung eines PBDB-T Einkristalls sehr schwierig, da sich die langen Polymerketten aufgrund ihrer mechanischen Flexibilität nicht vollständig in eine entsprechende Gitterstruktur einfügen. In der Praxis erhält man bestenfalls eine partielle Ordnung der Polymerketten, die von amorphen Bereichen unterbrochen ist. Aus den sichtbaren Gitterstrukturen kann also kein direkter Rückschluss auf die Anordnung der Moleküle in den Polymerkristallen gezogen werden.

Allerdings haben sowohl die Referenzmessungen in Kapitel 4 als auch die Charakterisierung der entsprechenden Mischschichten in Kapitel 5 ergeben, dass die PBDB-T Derivate nur einen eindeutigen Gitterebenenabstand von 2,1 nm aufweisen. Dieser Wert unterscheidet sich ausreichend von den sichtbaren Gitterebenenabständen der ITIC Kristalle, um den Unterschied mittels Hellfeld TEM messen zu können. Des Weiteren gibt es bisher keine Hinweise darauf, dass das Polymer PBDB-T mehr als einen sichtbaren Gitterabstand aufweist. Eine Charakterisierung mittels GIWAXD und ED zeigt ein Signal bei etwa 1 nm (s. Abbildung 4.2 und 4.3), das auch in Mischschichten zu finden ist (s. Abbildung 5.5 und 5.11), in den vorigen Kapiteln mangels passendem Modells aber nicht diskutiert wurde. Dieser Abstand ließ sich in den Hellfeld TEM Bildern aufgrund des durch die Kontrasttransferfunktion (CTF) gegebenen Interpretationslimits nicht abbilden. Oberhalb des Interpretationslimits der CTF ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass sich die gesuchte Raumfrequenz in der Nähe einer Nullstelle der CTF befindet. In diesem Fall wird der Gitterabstand auch nicht in die Bildebene der Objektivlinse übertragen und ist als Phasenkontrast nicht sichtbar. Unabhängig davon sind für das Polymer verschiedene Ebenenscharen mit identischen Gitterabständen, deren Winkel α_{ITIC} entspricht, nicht zu erwarten. Die vorhandenen Daten aus den Referenzmessungen und der korrelativen TEM/aTEM Bildgebung sind ausreichend, um PBDB-T und ITIC Kristalle in einer Mischschicht anhand der jeweiligen Kristallstruktur zu unterscheiden.

6.2 Tomographie von kryogenen Proben bei geringer Elektronendosis

6.2.1 Probenpräparation und Datenaufnahme

Für die Tomographie erfolgte die Herstellung einer neuen PBDB-T:ITIC Mischschicht unter denselben Bedingungen von Pavlo Perkhun (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben. Der Materiallösung wurden hierbei 3 $\%_{\mathrm{vol}}$ CN (Sigma-Aldrich) hinzugefügt und die Mischschicht anschließend 15 min bei 140 °C getempert. Selbst bei ähnlichen morphologischen Eigenschaften aller verschieden hergestellten Mischschichten, die in Abschnitt 5.3.2 untersucht wurden, waren für dieses Protokoll die meisten und größten ITIC Kristalle in den 2D Projektionen zu finden. Bei 120 Aufnahmen aus unterschiedlichen Richtungen und einem maximalen Durchmesser von 30 nm eines Kristalls ergibt das Crowther-Kriterium nach Gleichung 3.54 in diesem Fall eine Auflösung von etwa 0,8 nm für einen rekonstruierten Kristall, was einer Übertastung von mehr als zwei für die zu messenden Abstände entspräche. Die geschätzte Auflösung nach Crowther ist für kleinere Objekte theoretisch noch besser. Allerdings erreicht das Interpretationslimit

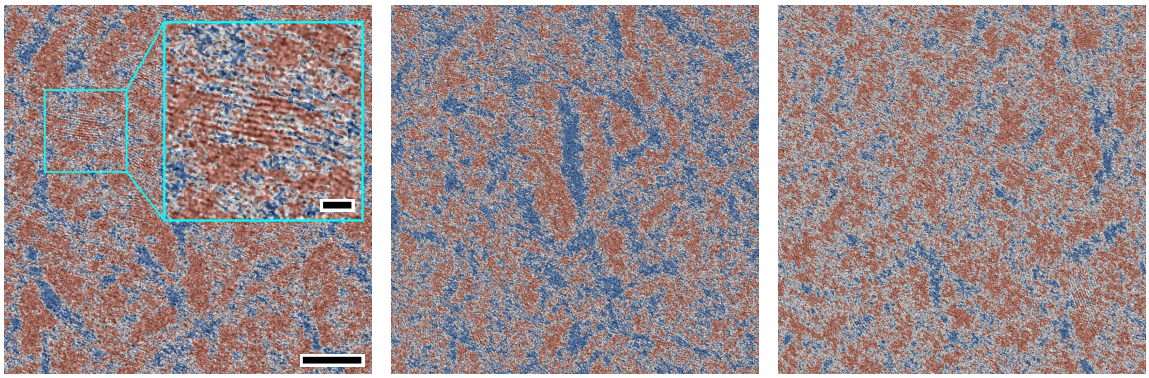


Abb. 6.2: Korrelative TEM/aTEM Analyse zur gegenseitigen Zuordnung von kristallinen und materialbezogenen Phasen infolge von Tempern einer PBDB-T:ITIC Mischschicht hergestellt mit CN. Gezeigt sind drei Probenstellen einer PBDB-T:ITIC Mischschicht hergestellt mit CN, die anschließend 15 min bei 140 °C getempert wurden. Die Skala entspricht 50 nm. Im ersten Bild ist ein Bereich mit einer kristallinen ITIC Phase hellblau markiert und vergrößert dargestellt. Die Skala im vergrößerten Ausschnitt entspricht 10 nm. Eine detaillierte Vermessung der kristallinen Phasen ergibt, dass in diesen drei Bildern insgesamt 10 sichtbare kristalline Bereiche von PBDB-T und 34 kristalline Bereiche von ITIC zu finden sind. Der mittlere Gitterebenenabstand der Kristalle beträgt für PBDB-T und ITIC jeweils etwa 2,09 nm ± 0,02 nm und 2,23 nm ± 0,01 nm. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt.

des Krios kaum diese Auflösung, gleichzeitig bieten größere Kristalle auch grundsätzlich mehr sichtbare Struktur, die charakterisiert werden kann. Außerdem gibt das Crowther-Kriterium nur eine Abschätzung für eine vollständige Kippserie um 180 ° an, was in der Praxis aus verschiedenen Gründen meist nicht umsetzbar ist. Für die Datenaufnahme wurde eine neue Probe mittels korrelativer TEM/aTEM Bildgebung mit dem Kronos (Libra 200 MC Cryo DMU (Carl Zeiss Microscopy GmbH)) analog zu dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Protokoll untersucht. Abbildung 6.2 zeigt TEM/aTEM Überlagerungsbilder von drei verschiedenen Probenstellen der neu hergestellten Probe. Ein Vergleich mit Abbildung 5.7 k bis o bestätigt, dass die morphologischen Parameter bei erneuter Herstellung der PBDB-T:ITIC Mischschicht und identischem Protokoll reproduziert werden konnten. Die wesentlichen Merkmale der Morphologie wurden in Abschnitt 5.3.2 ausführlich diskutiert. Sie bestehen in einer vergleichsweise inhomogenen Materialverteilung und einer stark ausgeprägten Kristallinität von ITIC mit eindeutiger Kristallstruktur, insbesondere in der Nähe des Donor-Akzeptor-Übergangs. Zusätzlich wurde mit allen drei Probenstellen eine statistische Untersuchung der Kristallinität durchgeführt. In den Überlagerungsbildern in Abbildung 6.2 sind gut dreimal mehr kristalline Bereiche von ITIC zu finden als von PBDB-T. Am mittleren Abstand der Gitterebenen beider Kristallarten (s. Bildunterschrift von Abbildung 6.2) lässt sich deutlich der im vorigen Abschnitt her-

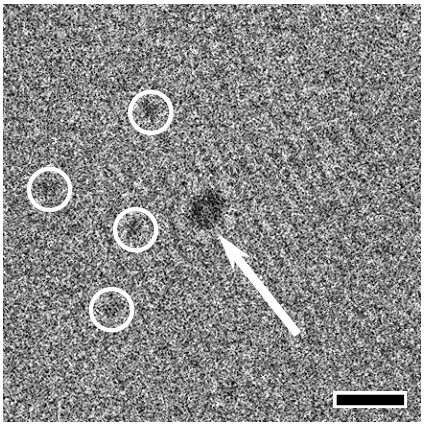


Abb. 6.3: Vergleich von Goldnanopartikeln unterschiedlicher Größe. Der weiße Pfeil deutet auf einen gut sichtbaren Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 6 nm hin, dessen Signal von einer kristallinen Struktur überlagert ist. Die weißen Kreise markieren Orte von schwer sichtbaren Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von etwa 1,4 nm. Die Skala entspricht 10 nm. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt.

ausgearbeitete strukturelle Unterschied nachweisen. Eine Unterscheidung der Kristalle auf Basis ihrer strukturellen Unterschiede wird durch korrelative TEM/aTEM in den 2D Projektionen bestätigt.

Die organische Schicht wurde nach dem in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Protokoll auf einem Kupfernetzchen mit perforierter Kohleschicht (300 mesh, R 0.6/1, QUANTIFOIL, Quantifoil Micro Tools GmbH) präpariert. Aufgrund des geringen Kontrasts in Hellfeld TEM Bildern zwischen Kohlenstoffmaterialien, ist eine Registrierung der Kippserie für die spätere 3D Rekonstruktion nur schwer möglich. Aus diesem Grund wurden auf beiden Seiten der Probe vor dem Transfer in das TEM Goldnanopartikel verschiedener Größe verteilt. Es standen nicht funktionalisierte, sphärische Goldnanopartikel unterschiedlicher Größe in wässriger Lösung zur Verfügung. Die Lösung von Goldnanopartikeln mit 6 nm Durchmesser (6 nmol/ml, Nanopartz Inc.) wurde in einem Verhältnis von 1:5 mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Lösung der Partikel mit einem Durchmesser von 1.4 nm (30 nmol/ml, Nanoprobe Inc.) wurde in einem Verhältnis von 1:50 mit destilliertem Wasser verdünnt. Auf beiden Seiten des Netzchens wurden jeweils 3 μl der verdünnten Lösungen aufgebracht und anschließend mindestens 5 min an der Luft getrocknet. Die Hellfeld TEM Tomographie wurde mit einem Krios G4 Cryo-TEM (Thermo Fisher Scientific Inc.), ausgestattet mit einem Quanta GIF Energiefilter und einer K3 (direkter Elektronen Detektor, Gatan Inc.), bei 300 kV durchgeführt. Die Möglichkeit zur Kühlung der Probe, die automatisierte Tomographie sowie das bessere SNR des direkten Elektronendetektors waren die Gründe für den Wechsel des Mikroskops. Durch die Kühlung der Probe kann die maximal verwendbare Elektronendosis erhöht werden, bevor die Materialien für eine Visualisierung zu sehr geschädigt werden. Gleichzeitig kann die Belichtungszeit der Probe pro Aufnahme weiter reduziert werden und das Signal kann mit dem Detektor immer noch gemessen werden.

Ein Vergleich der sphärischen Goldnanopartikel mit 6 nm Durchmesser und 1.4 nm Durchmesser ist in Abbildung 6.3 zu sehen. Die größeren Goldnanopartikel zeigen einen deutlich sichtbaren Kontrast gegenüber dem organischen Material selbst in der Projektion mit kristallinen Strukturen. Daher können diese durch die Software etomo [Kre96, Mas17] über die meisten Kippwinkel hinweg leicht verfolgt werden. Allerdings waren diese Goldnanopartikel trotz entsprechend geringerer Verdünnung spärlich verteilt und für die verwendete Mikroskopvergrößerung zu groß, um eine hinreichend gute Registrierung zu gewährleisten. Die nächstkleineren kommerziell erhältlichen Goldnanopartikel ließen sich besser verteilen (s. Abbildung 6.3 und 6.6) und boten durch den geringeren Durchmesser eine genauere Verfolgung der Partikel für die Registrierung. Jedoch war der Kontrast zum organischen Material deutlich geringer. Zur besseren Sichtbarkeit wurden vier der kleinen, aber vergleichsweise gut erkennbaren Goldnanopartikel in Abbildung 6.3 durch weiße Kreise hervorgehoben. Deshalb muss bei Auswahl eines kleinen Goldnanopartikels für die Registrierung beachtet werden, dass er auf allen Bildern der Kippserie ausreichend sichtbar ist. Eine Erhöhung der Belichtungszeit oder auch die Verwendung einer Objektivapparatur hätte den Kontrast zwischen Goldnanopartikeln und organischem Material verbessern können. Die Belichtungszeit war allerdings durch die begrenzte Gesamtdosis von 300 e/Å^2 zur Aufnahme der Kippserie festgelegt und eine Objektivapparatur verursachte einen zu großen Auflösungsverlust. Aufgrund der maximal verwendbaren Dosis wurde die Serie nur über eine Kippachse aufgenommen. Der Kompromiss aus Kontrast und Genauigkeit war demnach mit beiden Goldnanopartikeln nicht optimal. Da aber ausreichend Goldnanopartikel mit kleinem Durchmesser auf beiden Seiten der Probe verteilt und auf allen Bildern der Kippserie zu erkennen waren, wurden diese für die Registrierung der Kippserie verwendet. Die Probe wurde im Verlauf des Transfers in das TEM auf eine Temperatur von etwa -196 °C ≈ 90 K mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Ähnlich wie in Abschnitt 4.3.2 für reine PBDB-T und ITIC Schichten wurde die maximale Elektronendosis (300 e/Å^2) abgeschätzt, ab welcher die kristallinen Strukturen nicht mehr zu erkennen waren. Das entspricht einem Faktor von etwa zwei im Vergleich zu einer Belichtung bei Raumtemperatur (s. Abschnitt 4.3.2). Es wurde ein bidirektionales Kippschema von 0 ° bis ±60 ° in inkrementellen Schritten von 1 ° gewählt. Bei jedem Kippwinkel wurden 6 Hellfeld Bilder aufgenommen. Dank der direkten Elektronendetektoren der Kamera konnte die Belichtungszeit so weit verringert werden, dass bei jedem Bild eine Dosis von etwa 0,4 e/Å^2 verwendet wurde. Dies ermöglichte beispielsweise eine Korrektur des Probendrifts während der Aufnahme unter einem festen Winkel. Dazu wurden die Bilder pro Kippwinkel anschließend mittels MotionCorr [Zhe16] zueinander ausgerichtet und gemittelt. Das erhöhte das SNR zusätzlich. Das Kippschema eignet sich gut für eine automatisierte Aufnahme, da beispielsweise die Position des Probenhalters beziehungsweise des Elektronenstrahls, insbesondere für die ersten Aufnah-

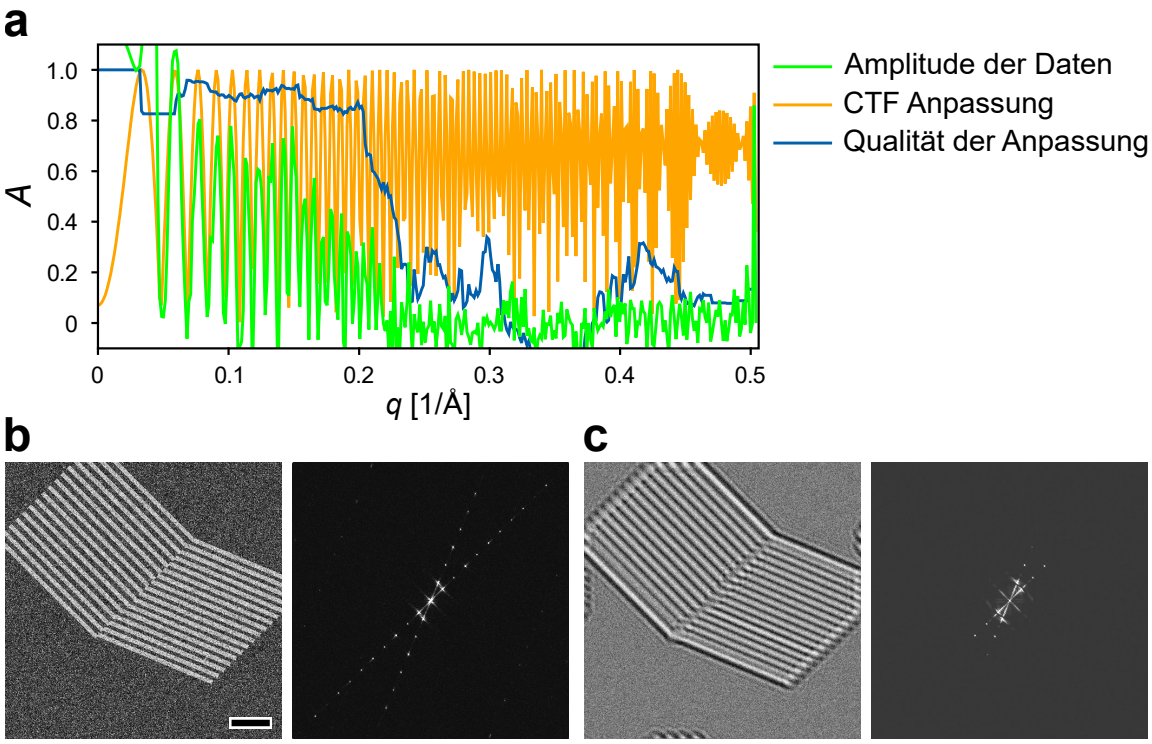


Abb. 6.4: Anpassung der experimentell bestimmten Amplitude im Fourierraum mit der 2D CTF nach Gleichung 3.31 zur Schätzung der elektronenoptischen Mikroskopparameter. a Der mittlere Defokus Δf beträgt etwa 2,1 μm. Der Astigmatismus ist vernachlässigbar. Das Interpretationslimit liegt bei einem Wert von etwa $0{,}5\frac{1}{\text{nm}}$, was im Realraum einem Abstand von 2 nm entspricht. Das maximale Informationslimit wird bei einem Wert von etwa $0{,}2\frac{1}{\text{nm}}$ geschätzt, bei dem die Qualität der Anpassung unter einen Wert von 0,8 fällt. Die Anpassung wurde mit dem Programm ctffind durchgeführt [Roh15]. **b** Synthetisch erstelltes Bild mit parallelen weißen Linien und zusätzlichem Rauschen aus Abbildung 3.8. Daneben ist das Leistungsspektrum dieses Bildes gezeigt. **c** Das mittels Spyder [Ray09] transferierte Bild aus **a**. Für die Simulation des Abbildungstransfers wurden eine Beschleunigungsspannung von $U_{\text{acc}} = 300\,\text{kV}$, ein $C_{\text{s}} = 2{,}7\,\text{mm}$ für den Koeffizient der sphärischen Aberration und ein Defokus von $\Delta f = 2{,}1\,\mu\text{m}$ gewählt.

men, nicht zu stark korrigiert werden muss, um dieselbe Probenstelle zu belichten. Außerdem wird die Gesamtdosis mit zunehmendem Kippwinkel erst bei den hohen Kippwinkeln erreicht, die häufig aufgrund der erhöhten relativen Dicke nicht nutzbar sind. Die Rekonstruktion eines organischen Kristalls wäre unter bestimmten Bedingungen auch mit weniger Aufnahmen bei verschiedenen Kippwinkeln möglich. Dies träfe für feinwinklige Aufnahmen in Nähe der jeweiligen Zonenachsen eines Kristalls zu. Die Orientierung der einzelnen Kristalle ist jedoch nicht bekannt und bei der vorliegenden Probe liegen alle beliebigen Kristallorientierungen vor. Dies erfordert wiederum die Aufnahme über einen größeren Winkelbereich.

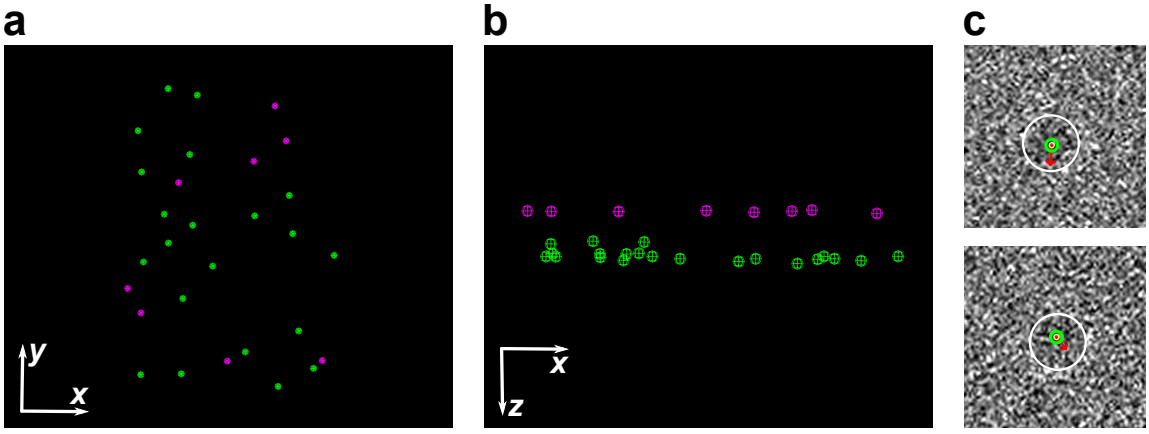


Abb. 6.5: Saat-Modell zur Registrierung der 2D Projektionen für die spätere Rekonstruktion. Die schwarz hinterlegten Bilder zeigen das mittels etomo erstellte Saatmodell aus den jeweils angegebenen Perspektiven für die Registrierung der 2D Projektionen. Die Kreise in grün markieren Goldnanopartikel am Boden der organischen Mischschicht und die Kreise in magenta entsprechen denen der oberen Seite. Die Bilder rechts zeigen beispielhaft die Neuanpassung des Saatmodells im Verlauf einer Iteration. Der Rand des Goldnanopartikels ist zur besseren Sichtbarkeit mit einem weißen Kreuz markiert. Vorschläge wie oben wurden ignoriert. Entsprechend wurde die Korrekturrichtung des Vorschlags unten akzeptiert, jedoch nicht der vollständige Betrag. Die Registrierung wurde mit dem Programm etomo in IMOD durchgeführt [Kre96, Mas17].

Im Gegensatz zum KRONOS ist das Krios nicht mit einem C_s-Korrektor ausgestattet, der eine Korrektur der sphärischen Aberration der Objektivlinse ermöglicht. Das Krios ist für die Untersuchung biologischer Proben dimensioniert, für welche eine Korrektur der sphärischen Aberration im Regelfall nicht notwendig ist. Der Koeffizient C_s der sphärischen Aberration beträgt für das Krios 2,7 mm im Gegensatz zu dem auf unter 5 μm korrigierbaren Wert mit dem KRONOS. Dies hat Auswirkungen auf das Auflösungsvermögen des Mikroskops und die Delokalisation von Phasenkontrastsignalen in der Bildebene. Anhand der Hellfeld TEM Bilder wurden die Abbildungsparameter der Aufnahme mit der Software CTFfind abgeschätzt [Roh15]. Wie in Abbildung 6.4 a zu sehen ist, wurde eine 2D CTF nach Gleichung 3.31 an die Thon-Ringe des Leistungsspektrums eines Eingabebildes angepasst. Daraus können der Defokus Δf, Astigmatismus sowie Interpretations- und Informationslimit für das eingegebene Bild abgeschätzt werden. Eine Delokalisation von Phasenkontrastsignalen durch die sphärische Aberration der Objektivlinse kann problematisch sein, wenn die Kristalle im 3D Raum lokalisiert und deren Gitterebenenabstände bestimmt werden sollen. Aus diesem Grund wurde die Abbildung der Kristalle mit Hilfe von Spyder [Ray09] auf Basis von Gleichung 3.31 simuliert. Abbildung 6.4 b zeigt ein synthetisch erstelltes Bild mit parallelen Linien, welches repräsentativ einen organischen Kristall darstellt. Dieses Bild, zusammen mit dem ebenfalls hier gezeigten Leistungsspektrum, wurde

bereits in Abbildung 3.8 im Zusammenhang der Fourieranalyse diskutiert. Daher ist bekannt, dass die Intensitätsmaxima in Leistungsspektren bei Frequenzen höherer Ordnung ein Artefakt der Fouriertransformation darstellen, das sich aus einer lokalen Rechteckfunktion ergibt [Woo53]. Der Informationstransfer dieses Objekts im TEM wurde nun mit Hilfe der ermittelten Mikroskopparameter simuliert. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.4 c dargestellt, in dem die ursprünglichen Linien aufgrund der sphärischen Aberration unscharf erscheinen. Im nebenstehenden Leistungsspektrum ist zu sehen, dass die wesentlichen Raumfrequenzen des simulierten Datensatzes erhalten bleiben, während die artifiziellen Raumfrequenzen nicht übertragen werden. Im Falle eines realen Kristalls ist die Bestimmung der Gitterabstände in der Größenordnung von etwa 2 nm demnach möglich. Es muss gegebenenfalls eine Korrektur der CTF durchgeführt werden, um die Phase von Frequenzen knapp oberhalb des Interpretationslimits zu korrigieren. Mit einer möglichen Fehlinterpretation aufgrund des delokalisierten Phasenkontrasts ist bei den betrachteten Raumfrequenzen nicht zu rechnen. Eine leichte Verschiebung der parallelen Strukturen ist zwar zu erkennen, es sind aber keine zusätzlichen Gitterebenenabstände vorhanden, die nicht bereits im ursprünglichen Bild vorhanden waren.

6.2.2 Registrierung und Rekonstruktion des 3D Volumens

Die Registrierung der Kippserie und die Rekonstruktion erfolgte mit Etomo in IMOD [Kre96, Mas97, Mas17], nachdem die Bilder bei jedem Kippwinkel registriert und gemittelt wurden. Bilder bei Kippwinkeln unterhalb von -53 ° und oberhalb von 50 ° wurden im Vorfeld entfernt. Ursache hierfür war der ortsabhängige Defokus $\Delta f(x,y)$ aufgrund der unterschiedlichen relativen Höhe der Probe, was bei der Aufnahme nicht korrigiert werden konnte. Wie im vorigen Abschnitt diskutiert, wurden für die Registrierung die Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 1,4 nm verwendet.

Zu Beginn wurden die einzelnen Bilder mittels Kreuzkorrelation grob registriert [Fra92] und die Kippachse parallel zur y-Richtung des Bildes gedreht. Für die genaue Registrierung wurde ein Saat-Modell erstellt, welches eine Verfolgung der Goldnanopartikel in den Bildern über alle Kippwinkel hinweg ermöglicht und iterativ angepasst wurde [Mas17]. Aufgrund des geringen Kontrasts der Goldnanopartikel zum organischen Material erfolgte die Auswahl für das Saat-Modell manuell. Dazu wurden zwischen 25 und 30 Goldnanopartikel ausgewählt, welche gleichmäßig und auf beiden Seiten der Probe verteilt waren. Das hierfür verwendete Saat-Modell ist in Abbildung 6.5 a und b aus zwei Perspektiven dargestellt. Zur Optimierung des Saat-Modells berechnet der Algorithmus auf Basis des aktuellen Modells die Position der Goldnanopartikel bei jedem Kippwinkel. Liegen die Abweichungen zwischen berechneten und zuvor gesetzten Punkten in einem Bild oberhalb eines gesetzten Schwel-

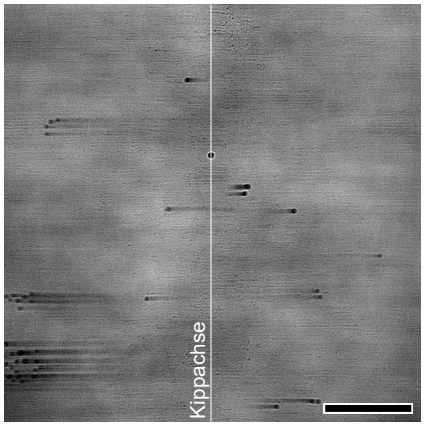


Abb. 6.6: Gemittelte Projektion der registrierten Kippserie zur Beurteilung der abschließenden Registrierung. Die weiße Linie in der Mitte der projizierten Hellfeld TEM Bilder markiert die Kippachse der Tomographie. Die Bewegung der Goldnanopartikel mit fortlaufendem Kippwinkel kann eindeutig verfolgt werden. Ein Goldnanopartikel liegt genau auf der Achse. Die Skala entspricht 100 nm. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt.

lenwerts, schlägt der Algorithmus eine Korrektur der Position vor. Der Vorschlag ergibt sich dabei aus dem aktuellen Modell. Dies ist in Abbildung 6.5 c an zwei Beispielen dargestellt. Der weiße Kreis wurde jeweils nachträglich hinzugefügt, um den Rand des Goldnanopartikels hervorzuheben, damit der Vorgang nachvollziehbar ist. Ziel ist es, die Markierung des Modells auf dem Bild des entsprechenden Goldnanopartikels zu zentrieren. Das obere Beispiel zeigt, dass eine weitere Korrektur nicht mehr möglich ist, während im unteren Beispiel eine Korrektur der Markierung in die vorgeschlagene Richtung vorgenommen werden kann. Zeigt der Vorschlag nicht in eine sinnvolle Richtung, so wurde der Vorschlag ignoriert, damit das Programm das Saat-Modell korrigiert, was auch eine Anpassung des Kippwinkel-Offsets umfasst. Andernfalls zeigt die Zunahme an sinnvollen Vorschlägen, dass das Modell zur richtigen Lösung konvergiert. Zur Korrektur von stark abweichenden Markierungen können für einen Korrekturschritt nur benachbarte Kippwinkel betrachtet werden. Für die Korrektur der mittleren Abweichung werden die Markierungen eines Goldnanopartikels an jedem Kippwinkel berücksichtigt. Für die Optimierung des Modells zieht der Algorithmus mögliche Verzerrungen oder Drehungen des Bildes in Betracht. Nachdem keine sinnvollen Korrekturen mehr durchgeführt werden konnten, betrug die berechnete mittlere Abweichung der Fehlerquadrate etwa 1,9 Px, was einer Distanz von knapp unter 2 Å entspricht.

Die Qualität der Registrierung wurde abschließend über eine mittlere Projektion der registrierten Bilder beurteilt, die in Abbildung 6.6 gezeigt ist. Die Kippachse ist mit einer weißen Linie markiert, auf der sich ein großer Goldnanopartikel befindet. Bei einer korrekten Registrierung sollten sich die Goldnanopartikel in der Projektion entlang einer geraden Bahn abbilden, die zur Kippachse senkrecht steht. Abweichungen sind nicht zwangsläufig auf eine fehlerhafte Registrierung zurückzuführen. Es ist auch denkbar, dass sich Goldnanopartikel in ihrer Position während der Aufnahme verändern. In diesem Fall ist die Bahn der Goldnanopartikel zueinander nicht synchron

und möglicherweise sprunghaft. An den Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von 6 nm ist deutlich zu erkennen, dass die Registrierung zufriedenstellend ist. Nach erfolgreicher Registrierung wurde mit den aus CTFfind ermittelten Abbildungsparametern und dem Koeffizienten C_s der sphärischen Aberration für das Mikroskop eine Korrektur der CTF zur Phaseninversion durchgeführt, welche in etomo von IMOD integriert ist [Mas17, Xio09]. Im nächsten Schnitt wurde eine vereinfachte Rekonstruktion bei geringer Auflösung aus dem registrierten Datensatz berechnet und anhand dessen die Grenzen des zu berechnenden Tomogramms gesetzt. Dies dient zur Reduktion der Rechenzeit. Für die anschließende Rekonstruktion wurde die SIRT verwendet, die in Abschnitt 3.4 erläutert wurde. Die Fourieranalyse rekonstruierter Daten wurde anhand eigener Skripte in MATLAB [MAT20] durchgeführt. Weiterführende Informationen zu den verwendeten Fourierfiltern und der Parametrisierung der Datensätze befinden sich in Anhang C. Die Darstellung der 3D Daten erfolgte wie jeweils angegeben mit den Programmen UCSF Chimera [Pet04] und den in Fiji [Sch12] integrierten Plug-ins 3D Viewer [Pie15] und Volume Viewer [Bar21].

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 3D Fourieranalyse

Mittels 3D Fourieranalyse wurden kleine kubische Ausschnitte des rekonstruierten Volumens einer PBDB-T:ITIC Mischschicht untersucht. Abbildung 6.7 a zeigt einen solchen Würfel mit Kantenlänge 35 nm. Die an manchen Seiten sichtbaren dunklen Bereiche des Würfels stammen von rekonstruierten Goldnanopartikeln, die aufgrund des Kontrasts zum organischem Material oder dem rekonstruierten Vakuum gut zu sehen sind. Der Kontrast zwischen rekonstruiertem Vakuum und organischen Material ist sehr gering. In der Perspektive entgegen der z-Richtung ist nur Rauschen zu sehen, wie es für Vakuum typisch ist (s. Abbildung 6.7 b). In Abbildung 6.7 c ist dasselbe Rauschen in den ersten Nanometern der Perspektive entgegen der x-Achse noch zu erkennen. Der Kontrast verändert sich jedoch sichtbar, wenn man der z-Richtung zum Ursprung des Koordinatensystems folgt. In diesem Bereich befindet sich das rekonstruierte Volumen der organischen Schicht. Der Goldnanopartikel in der Nähe der x-y-Ebene knapp oberhalb von $z = 0$ markiert die Unterseite der etwa 30 nm dicken organischen Schicht. Die Perspektive in y-Richtung zeigt einen anderen Kontrast als die anderen Würfelseiten (s. Abbildung 6.7 d). Dieser Kontrast mit einer kreuzartigen Struktur ist auf die einachsige Tomographie zurückzuführen und daher artifiziellen Ursprungs. Anhand des gezeigten Leistungsspektrums ist dies noch deutlicher zu sehen. Bei einachsigen Kippserien ist die Entstehung von *missing wedges* in der Rekonstruktion ein bekanntes Phänomen [Kov14]. Aufgrund fehlender Aufnahmen bei Kippwinkeln oberhalb von 50 ° beziehungsweise unterhalb von −50 °

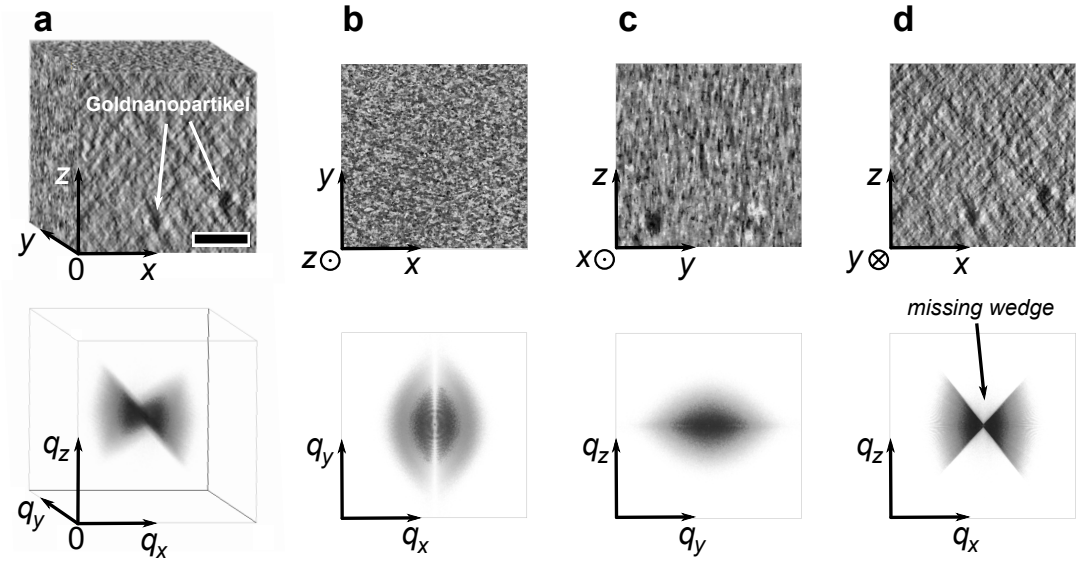


Abb. 6.7: Darstellung eines kubischen Ausschnitts der rekonstruierten PBDB-T:ITIC Mischschicht mit Kantenlänge von 35 nm und dessen Fouriertransformierter aus verschiedenen Perspektiven. a Schrägbild eines kubischen Ausschnitts des nach Abschnitt 6.2 rekonstruierten Volumens einer getemperten PBDB-T:ITIC Mischschicht hergestellt mit dem Additiv CN. Die weißen Pfeile deuten auf rekonstruierte Goldnanopartikel hin. Die Richtungen des Koordinatensystems wurden durch den Rekonstruktionsalgorithmus festgelegt. Die Skala entspricht 10 nm und ist bei der hier gezeigten Darstellung nur für die Frontflächen gültig. **b** bis **c** zeigt den Teil des in **a** dargestellten kubischen Ausschnitts der Rekonstruktion im Ortsraum und dessen Leistungsspektrum aus verschiedenen Perspektiven. Die Perspektive in **b** ist entgegen der z-Richtung, in **c** entgegen der x-Richtung und in **d** in y-Richtung. Auf einen der beiden sogenannten *missing wedges* im Leistungsspektrum wird in **d** durch einen schwarzen Pfeil hingewiesen. Die Leistungsspektren in der zweiten Reihe wurden aus der 3D Fouriertransformierten des rekonstruierten 3D Ausschnitts berechnet und werden aus den entsprechenden Perspektiven gezeigt. Die Berechnung erfolgte mittels MATLAB [MAT20]. Die Bilder wurden mit dem Fiji Plug-in Volume Viewer [Bar21] erstellt.

sind diese Informationen in der Fouriertransformation nicht enthalten (s. Abbildung 6.7 d). In der Rekonstruktion des Ortsraums wirkt sich dies entsprechend auf den Kontrast aus. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, ist bei der Analyse der Daten darauf zu achten, dass sich Intensitätsmaxima zu entsprechenden Raumfrequenzen nicht am Übergang zu den *missing wedges* befinden, da es sich hierbei um Artefakte handeln könnte. In dem Leistungsspektrum von Abbildung 6.7 b in der Perspektive entgegen der z-Achse sind das Informations- und das Interpretationslimit der Rekonstruktion zu erkennen, die sich aus der Hellfeld TEM Abbildung ergeben (s. Abbildung 3.6 in Abschnitt 3.2.1). Das Informationslimit ist durch den äußersten Rand der grauen Wolke festgelegt. Die asymmetrische Form ist hierbei auf die einachsige Tomographie zurück zu führen, da in Nähe der Kippachse alle 2D Projektionen

einen stärkeren Beitrag zum Leistungsspektrum leisten und daher die Gesamtintensität und insbesondere das Rauschen erhöhen. Das Interpretationslimit ist durch den ersten Nulldurchgang der CTF gegeben, die in Form der Thon-Ringe im 3D Leistungsspektrum rekonstruiert wird. Diese Ringe erscheinen bei hohen Kippwinkeln weniger scharf, da der Defokus $\Delta f = \Delta f(x,y)$ ortsabhängig ist. Die Auswirkung auf die Rekonstruktion lässt sich nur schwer einschätzen. Neben der Entfernung von Projektionen bei hohen Kippwinkeln befindet sich das hier betrachtete Volumen in der Nähe der Kippachse, so dass Artefakte aufgrund eines ortsabhängigen Defokus $\Delta f(x,y)$ zusätzlich reduziert sind.

In Abbildung 6.7 sind keine kristallinen Strukturen zu erkennen. In Abbildung 6.3 sind aber deutlich periodische Signale zu sehen. Der Grund hierfür ist, dass sich die Kristalle innerhalb des rekonstruierten Volumens befinden und es sich nicht um eine 2D Projektion wie in Abbildung 6.3 handelt. Die kristallinen Strukturen müssen zunächst sichtbar gemacht werden. Hierzu werden die in Abschnitt 6.1 herausgearbeiteten strukturellen Unterschiede zwischen PBDB-T und ITIC Kristallen genutzt, die sich im Leistungsspektrum in Form von Intensitätsmaxima an den entsprechenden Raumfrequenzen zeigen. In Abbildung 6.7 sind solche Intensitätsmaxima jedoch noch nicht zu erkennen. Um dies zu ändern, wurde die Fouriertransformation mit parametrisierten Filtern bearbeitet. Der erste Filter besteht aus einem Butterworth-Bandpassfilter, welcher an der oberen und unteren Abschneidefrequenz weiche Kanten erzeugt und dadurch zusätzliche Artefakte unterdrückt. Weiterführende Informationen zur Konstruktion und Implementierung eines Butterworth-Bandpassfilters mittels MATLAB sind in Abschnitt C im Anhang zu finden. Das erste Ergebnis nach Anwendung eines sphärisch symmetrischen Bandpassfilters auf die 3D FFT ist in Abbildung 6.8 zu sehen, wobei die *missing wedges* insbesondere in Abbildung 6.8 b deutlich zu erkennen sind. In dem Frequenzbereich, der durch das TEM übertragen wurde, sind zahlreiche Intensitätsmaxima klar zu erkennen. Die Signale der Raumfrequenzen zu den jeweils angegebenen Gitterabständen befinden sich vollständig in dem Winkelbereich des Leistungsspektrums, der durch die Tomographie zugänglich war. Die farblich markierten Intensitätsmaxima entsprechen in diesem Fall der Rekonstruktion eines Schnitts der Ewald-Kugel mit dem reziproken Gitter der jeweiligen Kristallgitter (s. Abbildung 3.4). Hierbei sind insbesondere die Signale bei den gemessenen Raumfrequenzen interessant, die sich nach Umrechnung in den realen Raum zu den passenden Gitterebenenabstände von PBDB-T (blau und grün) und ITIC (rot) ergeben. In Abbildung 6.8 wurden die Signale entsprechend zugeordnet. Die Gründe der Wahl unterschiedlicher Farben für das Polymer wird im weiteren Verlauf der Diskussion deutlich. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Schwelle für die Darstellung der Grauwerte angepasst wurde, so dass die Signale hoher Intensität sichtbar sind. Dadurch ist das durch die erste Nullstelle der CTF gegebene Interpretationslimit nur noch indirekt in dem dargestellten gefilterten 3D Leistungs-

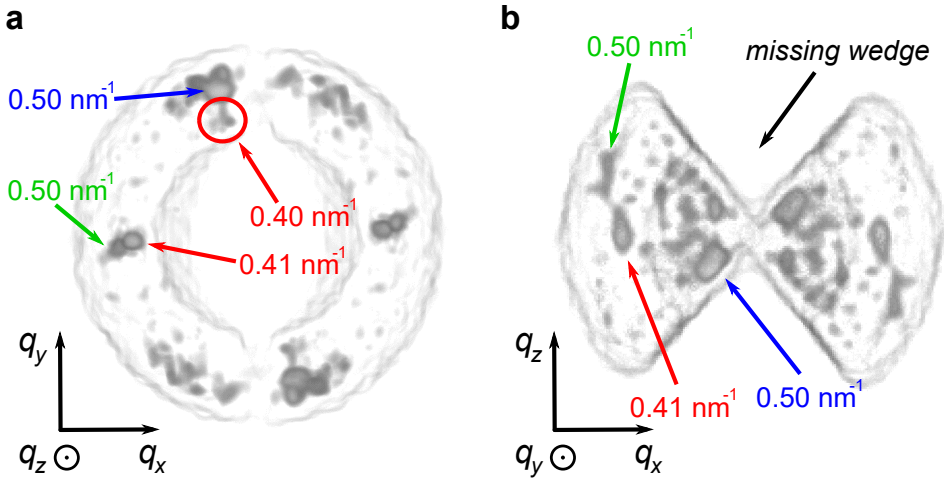


Abb. 6.8: Orthographische Abbildung des Leistungsspektrums der gefilterten 3D FFT zur Identifikation periodischer Signale der Rekonstruktion in Abbildung 6.7. a Leistungsspektrum der gefilterten 3D FFT der Rekonstruktion in Abbildung 6.7 aus Perspektive entgegen der z-Richtung und **b** entgegen der y-Richtung. Um die Intensitätsmaxima zu visualisieren, wurde die Schwelle für die Darstellung der Grauwerte entsprechend angepasst. Dadurch sind klar unterscheidbare Intensitätsmaxima bei den Raumfrequenzen $0{,}50\,\mathrm{nm}^{-1} \pm 0{,}01\,\mathrm{nm}^{-1}$ und $0{,}41\,\mathrm{nm}^{-1} \pm 0{,}02\,\mathrm{nm}^{-1}$ jeweils bei einem Konfidenzniveau von 75 % zu sehen. Die angegebenen Raumfrequenzen entsprechen im realen Raum Abständen von etwa $2{,}00\,\mathrm{nm} \pm 0{,}05\,\mathrm{nm}$ und $2{,}41\,\mathrm{nm} \pm 0{,}09\,\mathrm{nm}$, die jeweils PBDB-T (blau und grün) und ITIC (rot) Kristallen zugeordnet wurden. In der Abbildung wurde zur besseren Sichtbarkeit auf die Angabe der Konfidenzintervalle verzichtet. In **b** wird zusätzlich ein *missing wedge* durch einen schwarzen Pfeil angezeigt. Die 3D FFT der Rekonstruktion in Abbildung 6.7 wurde hier mit einem Butterworth-Bandpassfilter nach Gleichung C.8 im Anhang bearbeitet. Die 3D Darstellung wurde mit dem Fiji Plug-in Volume Viewer erstellt [Bar21].

spektrum von Abbildung 6.8 zu sehen. In Abbildung 6.8 b ist eine Trennung des grün markierten PBDB-T Signals und des rot markierten ITIC Signals zu sehen. Dies entspricht einer Raumfrequenz von etwa $0{,}5\,\frac{1}{\mathrm{nm}}$, also einem Abstand im Ortsraum von 2 nm. Die Position des Interpretationslimits hat einen Einfluss auf die Messung des Betrags der Raumfrequenzen, was in der Fehlerdiskussion im folgenden Abschnitt im Detail erörtert wird. Im Blick auf die Unterscheidung von PBDB-T und ITIC Signalen ist es allerdings von Vorteil, dass sich der erste Nulldurchgang der CTF genau an dieser Raumfrequenz befindet. Da sich der Nulldurchgang der CTF zwischen den Raumfrequenzen der beiden Kristallebenenabstände befindet, wird das Signal der beiden Materialien etwas unterdrückt. Dennoch werden die Signale auf unterschiedlichen Seiten des Nulldurchgangs der CTF ausreichend verstärkt, um in die Bildebene übertragen zu werden. Auf diese Weise wird der Unterschied der beiden Gitterebenenabstände von PBDB-T und ITIC Kristallen im 3D Leistungsspektrum visuell bestätigt.

6.3.2 3D Lokalisierung organischer Kristalle

Die Fouriertransformation des rekonstruierten Volumens erlaubt eine Unterscheidung der darin abgebildeten Kristallgitterabstände. Gleichzeitig können die Gitterparameter der rekonstruierten Kristalle mit Hilfe des Leistungsspektrums sehr gut vermessen werden, worauf im weiteren Verlauf dieses Abschnitts noch genauer eingegangen wird. Das Leistungsspektrum alleine erlaubt jedoch keine Lokalisierung der Kristalle im realen Raum. Im Rahmen von Abschnitt 3.2.2 wurde erläutert, dass eine Invertierung der Fouriertransformierten, die hier lediglich durch deren Leistungsspektrum repräsentiert wird, wieder das ursprüngliche Volumen ergibt. Wird die Fouriertransformierte vor der Invertierung durch die bereits erwähnte Filterkonstruktion manipuliert, können dadurch die mittels Leistungsspektrum identifizierten Kristallstrukturen im realen Raum lokalisiert und ihre gegenseitige Anordnung in einer 3D Darstellung untersucht werden. Dies wird anhand von Abbildung 6.9 beispielhaft für das rekonstruierte Volumen aus Abbildung 6.7 dargestellt. Die Konstruktion des verwendeten Fourierfilters basiert auf dem einfachen Prinzip der Multiplikation eines Butterworth-Tief- und -Hochpassfilters sowie eines Raumwinkelfilters (s. Abbildung C.2 im Anhang). Durch den zusätzlichen Raumwinkelfilter werden nur die im Leistungsspektrum von Abbildung 6.8 dargestellten Intensitätsmaxima für die inverse Fouriertransformation verwendet, welche zuvor einer bestimmten Kristallkonfiguration zugewiesen wurden. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass in der inversen Fouriertransformation keine anderen im Leistungsspektrum von Abbildung 6.8 sichtbaren Signale beitragen. Das Leistungsspektrum einer solchen gefilterten 3D FFT ist in Abbildung 6.9 a dargestellt. Die Invertierung der gefilterten 3D FFT ist in Abbildung 6.9 b zu sehen. Um die Kristallstruktur in der inversen Fouriertransformation hervorzuheben, wurde der Schwellenwert für die Grauwertdarstellung angepasst. Einzelne Ebenen der inversen FFT sind neben der orthographischen Darstellung in Abbildung 6.9 b gezeigt, um deutlich zu machen, auf welcher Basis die Schwelle für die Grauwertdarstellung gewählt wurde. Interessanterweise werden die unterschiedlich orientierten Gitterebenen in denselben Bereich des 3D Raums lokalisiert. Der Winkel des in Abschnitt 6.1 vorgestellten ITIC Kristallmodells von $\alpha_{\mathrm{ITIC,theo}} = 101{,}93\,^\circ$ liegt im 75%-Konfidenzintervall des im Leistungsspektrum experimentell gemessenen Werts von $\alpha^*_{\mathrm{ITIC,exp}} = 103{,}3\,^\circ \pm 3{,}0\,^\circ$. Der zu erwartende Wert für die beiden identischen Gitterebenenabstände von $d_{\mathrm{ITIC,theo}} = 2{,}25\,\mathrm{nm}$ liegt im 95%-Konfidenzintervall des vom Leistungsspektrum experimentell bestimmten Werts $d_{\mathrm{ITIC,theo}} = 2{,}5\,\mathrm{nm} \pm 0{,}3\,\mathrm{nm}$. Eine ausführliche Fehlerdiskussion wird an späterer Stelle geführt. Wie in der Diskussion in Abschnitt 6.1 bereits erwähnt wurde, wird das Signal einer Kristallebene im Vergleich zu der anderen schwächer übertragen. Dies ist in dem gefilterten 3D Leistungsspektrum deutlich zu sehen. Für einen visuellen Vergleich mit dem in Abschnitt 6.1 eingeführten Modell des ITIC

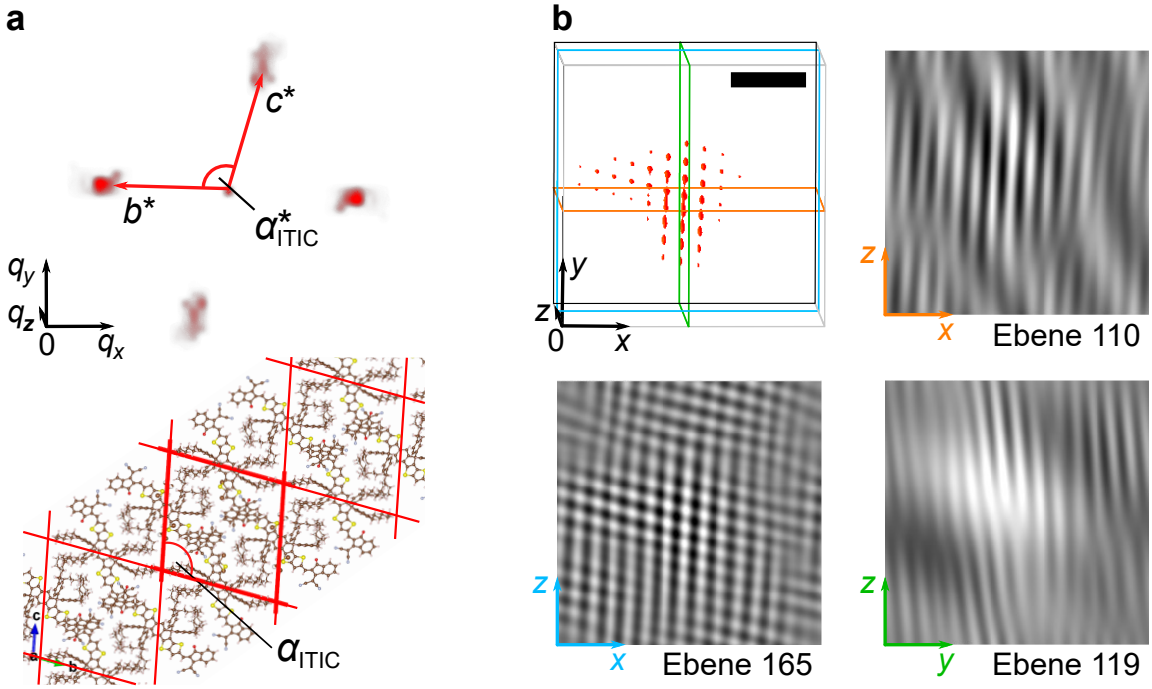


Abb. 6.9: Lokalisierung eines ITIC Kristalls durch Invertierung einer gefilterten 3D FFT. a Orthographische Abbildung des Leistungsspektrums aus der gefilterten 3D FFT von Abbildung 6.7. Durch den Filter wird nur das Signal behalten, welches ITIC zugeordnet wurde. Der Filter ist eine Kombination aus einem Butterworth-Bandpassfilter nach Gleichung C.8 und einem Raumwinkelfilter für das gewählte Signal (s. Anhang C.2). Angegeben ist der gemessene Winkel $\alpha^*_{\mathrm{ITIC}} = 103{,}3\,° \pm 3{,}0\,°$ im reziproken Raum. Zum direkten visuellen Vergleich mit der lokalisierten Gitterstruktur in **b** ist darunter das Modell des ITIC Kristalls nach [Ald19] aus Abbildung 6.1 dargestellt. Der zu erwartende Winkel $\alpha_{\mathrm{ITIC,theo}} = 101{,}78\,°$ ist darin angegeben. Im reziproken Raum entspricht $\alpha_{\mathrm{ITIC,theo}}$ einem Wert von $\alpha_{\mathrm{ITIC,theo}} = 101{,}93\,°$. **b** Darstellung der inversen gefilterten 3D FFT sowie je eine der darin enthaltenen Ebenen aus Perspektive der drei Raumrichtungen x, y und z. Die Skala entspricht 10 nm. Die orthographische Darstellung des ITIC Modellkristalls erfolgte mit VESTA [Mom08]. Alle weiteren Bilder wurden mit dem Fiji Plug-in Volume Viewer [Bar21] erstellt.

Kristalls, wurde die orthographische Darstellung des Leistungsspektrums und der inversen FFT jeweils mit den Eulerwinkeln $\varphi = -4°$ um die x-Achse und $\theta = -2°$ um die y-Achse rotiert, sodass die Zonenachse des Kristalls mit der Darstellung des hier abgebildeten Kristallmodells aus Abbildung 6.1 übereinstimmt. Die Darstellung des Modells mit den durch rote Linien hervorgehobenen Gitterebenen wurde ebenfalls um die a-Achse rotiert, sodass die Orientierung dem visualisierten Kristall in Abbildung 6.9 b entspricht. Die gemessenen Werte und auch der visuelle Vergleich bestätigen, dass der hier gefundene Kristall im Rahmen der Messgenauigkeit durch das vorgestellte Modell beschrieben wird. Interessanterweise zeigt dieses Ergebnis,

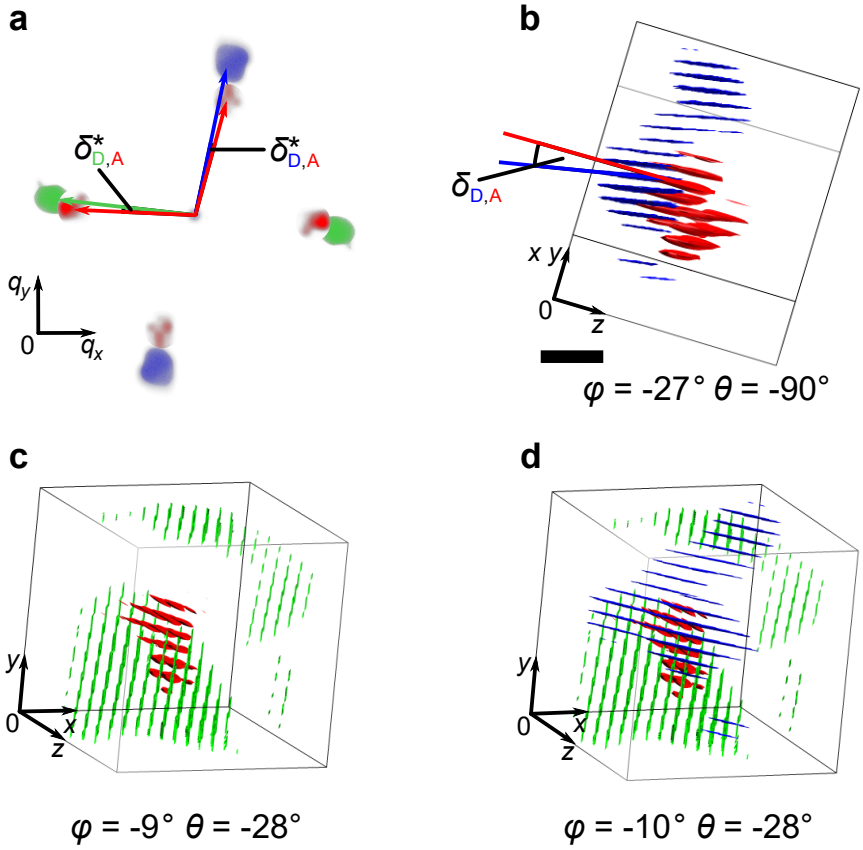


Abb. 6.10: Analyse der relativen Anordnung von PBDB-T und ITIC Kristallen im rekonstruierten Volumen von Abbildung 6.7 anhand einer inversen gefilterten 3D Fouriertransformation in orthographischer Darstellung. a Die Leistungsspektren mit den Intensitätsmaxima von PBDB-T und ITIC, welche nach der Zuordnung in Abbildung 6.8 mit einem speziellen 3D FFT Filter bearbeitet wurden, sind hier in einer orthographischen Darstellung erneut zusammengeführt. Verwendet wurde ein Butterworthfilter nach Gleichung C.8 in Kombination mit einem Raumwinkelfilter (s. Abbildung C.2 im Anhang). **b** bis **d** Inverse 3D Fouriertransformierte von PBDB-T und ITIC Kristallen, die eine kohärente Konfiguration bilden. Die PBDB-T Kristalle sind jeweils an unterschiedlichen Positionen des hier dargestellten Volumens lokalisiert, was durch die blaue und grüne Farbe hervorgehoben ist. Zur besseren Sichtbarkeit der gegenseitigen Kirstallanordnung wurden die Volumen mit den angegebenen Eulerwinkeln rotiert. In **a** ist zusätzlich der relative Winkel $\delta_{D,A}$ angegeben, welcher durch die Orientierung der gezeigten Gitterebenen der kohärenten PBDB-T und ITIC Kristalle definiert wird. Die Skala entspricht 10 nm. Die Darstellung der gefilterten 3D Fouriertransformierten erfolgte mit dem Fiji Plug-in Volume Viewer [Bar21] und die Darstellung der inversen 3D Fouriertransformation mit dem Programm UCSF Chimera [Pet04].

dass aus einer Visualisierung der Kristallstruktur von einer Hellfeld TEM Messung mit dieser Auflösung noch nicht auf die 3D Anordnung der ITIC Moleküle in dem Kristall geschlossen werden kann. Aus dem Phasenkontrast der Hellfeld TEM Auf-

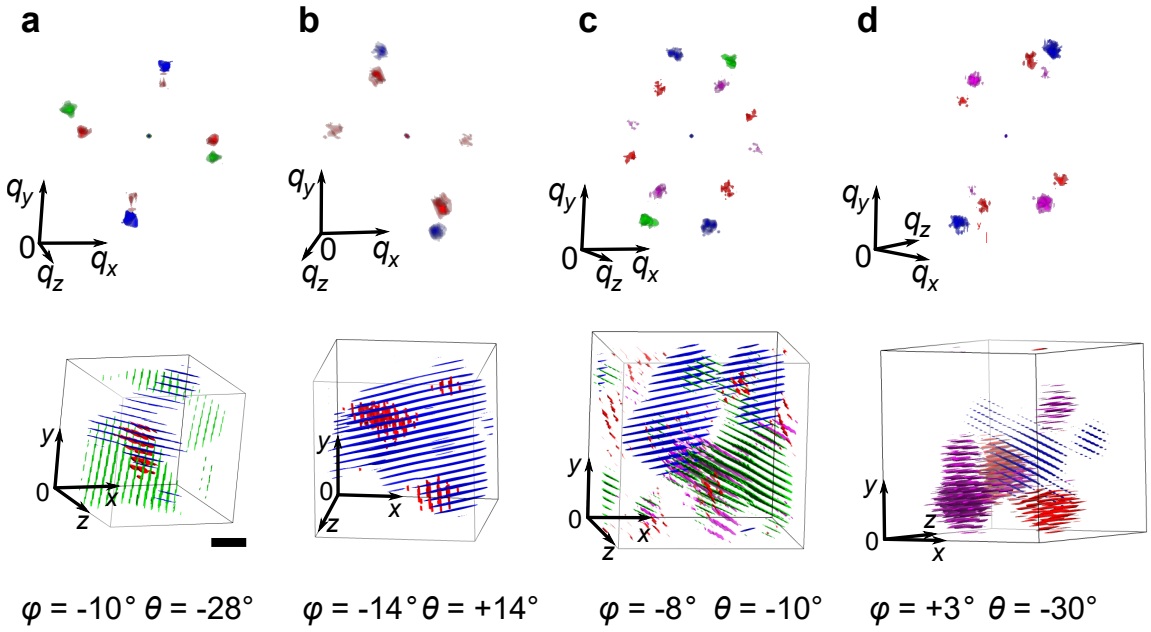


Abb. 6.11: Orthographische Abbildung der inversen gefilterten 3D Fouriertransformierten an vier verschiedenen Probenstellen mit kohärenten PBDB-T und ITIC Kristallen am Donor-Akzeptor-Übergang. a bis **d** zeigen vier Beispiele für kristalline Donor-Akzeptorübergänge in einer PBDB-T:ITIC Mischschicht, die mit CN hergestellt und 15 min bei 140 °C getempert wurden. Jeweils oben ist die inverse Fouriertransformierte im realen Raum gezeigt und darunter das Leistungsspektrum der gefilterten 3D Fouriertransformation, wie bereits anhand der Abbildungen 6.9 und 6.10 beschrieben und diskutiert wurde. Angeben sind die jeweiligen Euler-Winkel, mit denen die Koordinatensysteme transformiert wurden, um die gegenseitige 3D Anordnung der organischen Kristalle besser erkennen zu können. Der Winkel φ entspricht dabei einer Drehung um die x-Achse und θ entsprechend um die y-Achse. Eine Drehung um die z-Achse wurde nicht durchgeführt. Die Skala entspricht 10 nm. Die Darstellung der gefilterten 3D Fouriertransformierten erfolgte mit dem Fiji Plug-in 3D Viewer [Pie15] und die Darstellung der inversen 3D Fouriertransformation mit dem Programm UCSF Chimera [Pet04].

nahmen kann nicht bestimmt werden, ob die Gitterebenen der Orientierung des ITIC Rückgrats oder der Seitenketten entsprechen. Eine genaue Betrachtung der Anordnung von ITIC Molekülen im Kristallmodell zeigt, dass beides nicht zutreffend ist (s. Abbildung 6.9 a).

Eine Lokalisierung der PBDB-T Kristalle erfolgte auf dieselbe Weise wie im vorigen Absatz für ITIC beschrieben wurde, wobei für PBDB-T kein Kristallmodell vorliegt. Die Darstellung der Leistungsspektren der gefilterten 3D FFT ist in Abbildung 6.10 a dargestellt. Dazu wurde die ursprüngliche 3D FFT aus Abbildung 6.7 für die bereits in Abbildung 6.8 jeweils blau beziehungsweise grün markierten Signale mit dem entsprechend konstruierten Filter bearbeitet und für einen Vergleich in

einem Koordinatensystem erneut zusammengeführt. Anders als bei ITIC, bei dem die unterschiedlich orientierten Gitterebenen in demselben Bereich des realen Raums lokalisiert sind, erscheinen die dem Polymer PBDB-T zugeordneten Gitterebenen in verschiedenen Bereichen des Ortsraums und insbesondere nicht in dem Bereich des zuvor lokalisierten ITIC Kristalls (s. Abbildung 6.10 b bis d). Die jeweiligen Darstellungen wurden unter den angegebenen Eulerwinkeln ϕ und θ rotiert, um die relative Anordnung der drei Kristalle im 3D Ortsraum sichtbar zu machen. Dabei fällt auf, dass sich die Gitterebenen von PBDB-T und ITIC Kristallen überlappen und einen relativen Winkel $\delta_{\mathrm{D,A}}$ zueinander bilden. Im Fourierraum ist der entsprechende Winkel $\delta^*_{\mathrm{D,A}}$ zu messen. Der Abstand der beiden angrenzenden Kristalle liegt selbst unter Berücksichtigung der Kontrastdelokalisation unterhalb der ITIC Molekülgröße von etwa 2 nm. Somit kann von einem direkten Kontakt der Kristalle und einer gemeinsamen Grenzfläche ausgegangen werden.

Die im folgenden beschriebenen Ergebnisse legen hier sogar eine kohärente Grenzfläche mit festen Orientierungsbeziehungen nahe [Sma14], was für organische Kristalle noch nicht beobachtet wurde. Neben der hier gezeigten Kristallkonfiguration wurden noch drei weitere ähnliche Konfigurationen aus einem PBDB-T und einem ITIC Kristall in derselben Probe gefunden (s. Abbildung 6.11). In allen Fällen ist eine direkte Koordination zwischen Donor- und Akzeptorkristall zu erkennen. Die inversen 3D FFTen wurden ebenfalls unter den angegebenen Eulerwinkeln ϕ und θ gedreht, um die gegenseitige Lage der Kristalle zu zeigen. Abbildung 6.11 a zeigt für die Vollständigkeit dieselbe Probenstelle wie in Abbdildung 6.10 d. In Abbildung 6.10 b ist der rot dargestellte ITIC Kristall von dem PBDB-T Kristall eingeschlossen, was aus der 2D Darstellung allein nicht hervorgeht. In Abbildung 6.10 c sind zwei dieser PBDB-T-ITIC-Kristallkonfigurationen (Blau-Rot und Grün-Magenta) zu finden, wobei diese zwischen dem blauen PBDB-T und dem roten ITIC Kristall schwach ausgeprägt sind. Schließlich zeigt Abbildung 6.10 d neben der PBDB-T-ITIC-Kristallkonfiguration auch einen deutlich sichtbaren ITIC Kristall, der in diesem Ausschnitt nicht mit einem PBDB-T Kristall verbunden ist. Die gemessenen Winkel α^*_{ITIC} der ITIC Kristallstruktur und die relativen Winkel $\delta^*_{\mathrm{D,A}}$ zwischen den beiden Kristallen im reziproken Raum sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Entsprechend sind die gemessenen Gitterebenenabstände der jeweiligen Kristalle in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die Werte der relativen Winkel $\delta^*_{\mathrm{D,A}}$ unterscheiden sich teilweise sehr deutlich voneinander, so dass die Bildung eines Mittelwerts keine deutliche Aussage erlauben würde. Daher wurden abgesehen vom relativen Winkel $\delta^*_{\mathrm{D,A}}$ die Mittelwerte aller Gitterparameter angegeben.

Die Gitterparameter des ITIC Polymorphs sind aus der Röntgendiffraktometrie an ITIC Einkristallen bekannt [Ald19]. Die Reflexionen der (1 0 0)-Ebenen der triklinen ITIC Gitterstruktur werden durch den Strukturfaktor unterdrückt, wären aber

Tab. 6.1: Gemessene Winkel der PBDB-T und ITIC Kristalle aus Abbildung 6.11. Die ersten drei Spalten enthalten die gemessenen Werte und die Grenzen der Konfidenzintervalle des Winkels α^*_{ITIC} der ITIC Kristalle, die in Abbildung 6.11 **a** bis **d** dargestellt sind. In der letzten Zeile ist der Mittelwert $\overline{\alpha}^*_{\mathrm{ITIC}}$ und der Fehler des Mittelwerts angegeben, der aus den Messwerten bestimmt wurde. Die letzten drei Spalten enthalten entsprechend die Messwerte für den relativen Winkel $\delta^*_{\mathrm{D,A}}$ zwischen den jeweiligen PBDB-T und ITIC Kristallebenen. Hier wurde kein Mittelwert bestimmt. Alle Messwerte wurden im Fourierraum bestimmt und über eine 3D Normalverteilung abgeschätzt (s. Anhang C.3).

Position	α^*_{ITIC} [°]	Konfidenzintervall [°] 0,75	0,95	$\delta^*_{\mathrm{D,A}}$ [°]	Konfidenzintervall [°] 0,75	0,95
a	103,3	± 3,0	± 7,4	2,5	± 0,9	± 2,0
				14,5	± 3,6	± 8,9
b	102,3	± 2,2	± 5,3	12,3	± 3,0	± 7,3
c	102,1	± 3,7	± 9,0	2,4	± 0,5	± 1,3
	102,2	± 2,6	± 6,7	23,9	± 3,1	± 7,6
d	100,0	± 3,3	± 8,1	21,1	± 3,8	± 9,3
	100,8	± 2,8	± 6,7			
Mittel	**101,78**	**± 0,44**				

aufgrund des zu geringen Abstands ohnehin nicht auflösbar. Der Referenzwert des reziproken Gitterwinkels $\alpha^*_{\mathrm{ITIC,theo}} = 101{,}93\,^\circ$ liegt innerhalb einer Standardabweichung $\overline{\sigma}$ des Mittelwerts $\overline{\alpha}^*_{\mathrm{ITIC},exp} = 101{,}78\,^\circ \pm 0{,}44^\circ$ im reziproken Raum. Die Referenzwerte der Gitterabstände zu den (0 1 0)- und (0 0 1)-Ebenen sind jedoch fünf mittlere Standardabweichungen $\overline{\sigma}$ von dem experimentell bestimmten Mittelwert $\overline{b/c}_{\mathrm{ITIC,exp}} = 2{,}55\,\mathrm{nm} \pm 0{,}05\,\mathrm{nm}$ im Realraum entfernt. Die gemessenen Werte liegen systematisch über dem erwarteten Wert von $d_{\mathrm{ITIC,theo}} = 2{,}25\,\mathrm{nm}$, der im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Gitterebenen identisch ist. Die systematische Abweichung konnte auf den Einfluss der Kontrasttransferfunktion (CTF) des verwendeten TEM zurückgeführt werden, welche durch einen Nulldurchgang bei einer Raumfrequenz von etwa $d^* = 0{,}5\,\frac{1}{nm}$ eine Verschiebung des Intensitätsmaximums zu kleineren Raumfrequenzen verursacht. Aus demselben Grund war eine Verschiebung des Wertes der Gitterebenenabstände von PBDB-T Kristallen zu höheren Raumfrequenzen zu beobachten. Statt des erwarteten Wertes von $d_{\mathrm{PBDB-T,theo}} = 2{,}1\,\mathrm{nm}$ im Realraum wurde für die Gitterebenenabstände der PBDB-T Kristallen ein Wert von $\overline{a}_{\mathrm{PBDB-T,exp}} = 2{,}01\,\mathrm{nm} \pm 0{,}02\,\mathrm{nm}$ gefunden. Die Abweichung des erwarteten Werts beträgt nahezu fünf mittlere Standardabweichungen $\overline{\sigma}$ vom Mittelwert $\overline{a}_{\mathrm{PBDB-T,exp}}$.

Die Ergebnisse zeigen, dass mittels Tomographie kohärente PBDB-T und ITIC Kristalle rekonstruiert wurden. Die vier Beispiele ($n = 4$) in Abbildung 6.11 wurden sehr detailliert untersucht, doch es sind noch weitere entsprechende Stellen in dem re-

Tab. 6.2: Gemessene Gitterebenenabstände der PBDB-T und ITIC Kristalle aus Abbildung 6.11. Die ersten drei Spalten enthalten die gemessenen Werte und die Grenzen der Konfidenzintervalle der (0 1 0)- und (0 0 1)-Gitterebenenabstände b/c_{ITIC} der ITIC Kristalle, die in Abbildung 6.11 **a** bis **d** dargestellt sind. In der letzten Zeile ist der Mittelwert $\overline{b/c}_{\mathrm{ITIC}}$ und der Fehler des Mittelwerts angegeben, der aus den Messwerten bestimmt wurde. Die letzten drei Spalten enthalten entsprechend die Messwerte der (1 0 0)-Gitterebenenabstände $\overline{a}_{\mathrm{PBDB-T}}$ zwischen den jeweiligen PBDB-T und ITIC Kristallebenen. Alle Messwerte wurden im Fourierraum bestimmt und über eine 3D Normalverteilung abgeschätzt (s. Anhang C.3).

Position	b/c_{ITIC} [nm]	Konfidenzintervall [nm] 0,75	0,95	$a_{\mathrm{PBDB-T}}$ [nm]	Konfidenzintervall [nm] 0,75	0,95
a	2,49	± 0,11	± 0,31	2,02	± 0,05	± 0,11
	2,41	± 0,09	± 0,23	2,02	± 0,08	± 0,20
b	2,33	± 0,09	± 0,22	2,05	± 0,05	± 0,12
	2,51	± 0,11	± 0,31			
c	2,69	± 0,09	± 0,21	1,90	± 0,06	± 0,14
	2,77	± 0,15	± 0,44			
	2,81	± 0,10	± 0,25	2,04	± 0,07	± 0,16
	2,78	± 0,06	± 0,14			
d	2,41	± 0,10	± 0,27	2,05	± 0,06	± 0,14
	2,46	± 0,11	± 0,27			
	2,39	± 0,09	± 0,21			
	2,57	± 0,10	± 0,25			
Mittel	**2,55**	**± 0,05**		**2,01**	**± 0,02**	

konstruierten Volumen vorhanden. Es sei an dieser Stelle auf Abbildung 6.2 verwiesen. In den dort gezeigten korrelativen TEM/aTEM Überlagerungsbildern wurden 10 kristalline Bereiche von PBDB-T und 34 kristalline Bereiche von ITIC gefunden. Der mittlere Gitterebenenabstand der dort gefundenen PBDB-T Kristalle von $2{,}09\,\mathrm{nm} \pm 0{,}02\,\mathrm{nm}$ stimmt mit dem erwarteten Wert von 2,1 nm im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Den erwarteten Wert von 2,25 nm erhält man durch Simulation eines Pulverspektrums an der Kristallstruktur in Tabelle 4.1 und er liegt innerhalb von zwei mittleren Standardabweichungen des experimentell bestimmten Mittelwerts der ITIC Kristalle von $2{,}23\,\mathrm{nm} \pm 0{,}01\,\mathrm{nm}$. Die geringe systematische Abweichung ist dadurch nachvollziehbar, als dass die Kristalle nicht perfekt zur optischen Achse ausgerichtet sind, was auch bei den rekonstruierten ITIC Kristallen zu beobachten war. Die Abweichung des mittleren ITIC Ebenenabstands aus den 2D Projektionen ist nicht signifikant, um auf die Gitterstruktur eines anderen Polymorphs hinzuweisen. Es liegt also der Schluss nahe, dass ausschließlich die durch Tomographie bestätigte Gitterstruktur von ITIC in der untersuchten Mischschicht vorliegt. Aus den Ergeb-

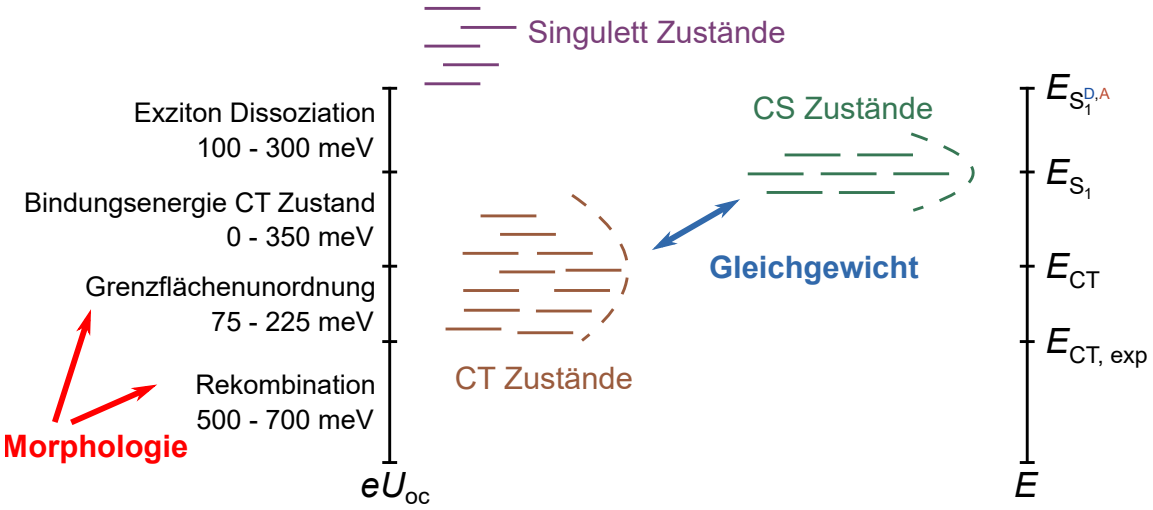


Abb. 6.12: Ursachen des Energieverlusts für eine reduzierte Leerlaufspannung U_{oc} in einer OSC. Schematische Darstellung des Gleichgewichts energetischer Zustände im stationären Betrieb einer OSC. Die angegebenen Energiewerte zu den jeweiligen Verlustmechanismen entsprechen experimentellen Daten von FA basierten Systemen bis 2015. Die vorliegende Arbeit adressiert insbesondere zwei der dargestellten Verlustmechanismen, auf die mit roten Pfeilen hingewiesen wird. Die physikalischen Größen wurden entsprechend der in Abschnitt 2.2.2 eingeführten Nomenklatur angepasst. Abbildung übersetzt und angepasst mit Genehmigung von [Bur15] Urheberrecht (2015) John Wiley and Sons.

nissen der Tomographie ist auch ersichtlich, weshalb in den Projektionen entweder PBDB-T oder ITIC Kristalle, aber keine oder kaum kohärente Kristalle gefunden wurden. Jede Konfiguration zeigte einen relativen Winkel $\delta^*_{D,A}$, der ungleich Null ist. Der kleinste Winkel beträgt 2,4 °. Dieser Unterschied ist ausreichend, dass nicht beide Zonenachsen gleichzeitig parallel zur optischen Achse des Mikroskops ausgerichtet sein können.

Eine endgültige Erklärung der Bedeutung der relativen Winkel $\delta^*_{D,A}$ ist noch ausstehend. Die sehr kleinen relativen Winkel lassen sich durch die trikline Gitterstruktur der ITIC Kristalle erklären, da die Winkel β und γ mit einem Wert von jeweils 95,3 ° und 91,1 ° im Realraum leicht von einem rechten Winkel abweichen (s. Tabelle 4.1 in Abschnitt 4.3.1). Der kleine Winkel von etwa 2,5 ° kommt zwei Mal vor, ebenso scheint es auch bei anderen Winkeln eine Dopplung zu geben, was auf eine feste Orientierungsbeziehung hinweist. Dies lässt sich jedoch ohne Auswertung weiterer Volumen und ohne ein Modell für die Kristallstruktur von PBDB-T nicht final überprüfen. Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin dass die Grenzfläche zwischen den PBDB-T und ITIC Kristallen in den meisten Fällen nicht entlang der eigentlichen Netzebenen verläuft. Im Rückblick auf Abbildung 6.10 fällt auf, dass eine Seite des ITIC Nanokristalls über etwa 24 Einheitszellen mit dem PBDB-T Kristall in

Kontakt ist. Eine Einheitszelle umfasst etwa ein ITIC Molekül. Das Fehlen von wenigen Molekülen für eine ansonsten glatte Kristalloberfläche kann bereits zu einer Fehlplatzierung des gesamten Kristalls und folglich zu einem veränderten relativen Winkel $\delta^*_{\mathrm{D,A}}$ führen, der je nach Grenzflächendefekt und Einheitszelle nur bestimmte Werte annehmen kann.

In Anbetracht des verwendeten Herstellungsverfahrens ist es unwahrscheinlich, dass zwei Kristalle zufällig eine gemeinsame kohärente und plane Grenzfläche bilden. Selbst das zusätzliche Tempern der Schicht unterhalb von 180 °C ermöglicht zwar eine Reorganisation von Molekülen und Materialdomänen, aber keine Diffusion der Moleküle über große Reichweiten [Yu19], wie es beispielsweise bei Fulleren Akzeptoren (FAen) der Fall ist (s. Abbildung 5.17). Aus den experimentellen Daten in Abschnitt 5.3.2 wurde gefolgert, dass die ITIC Kristalle am Polymer PBDB-T nukleieren. Atomistische Simulationen am System PBDB-T:ITIC haben gezeigt, dass die Endgruppen der ITIC Moleküle vorzugsweise an den Akzeptoranteil des Polymers PBDB-T koordinieren [Han18]. Der Abstand zwischen den Akzeptoranteilen benachbarter Wiederholungseinheiten von PBDB-T passen zu den Gitterabständen des hier gefundenen ITIC Polymorphs. Da dies eine Grundvoraussetzung für die vorliegende Kohärenz ist, erklärt dies die Entstehung eines spezifischen ITIC Polymorphs mit der passenden Gitterstruktur. Dies ist bemerkenswert, da unter den experimentellen Bedingungen in Abschnitt 5.3.2 und den Referenzmessungen an reinen ITIC Schichten ein anderer ITIC Polymorph zu erwarten wäre (s. Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2). Allerdings wurde durch die bisherigen Modellrechnungen noch keine Bildung kohärenter Kristalle vorhergesagt. Dies wird in aktuellen Arbeiten überprüft.

6.3.3 Konsequenzen für photoelektrische Prozesse

In Kapitel 5 wurde der Einfluss morphologischer Parameter wie der Kristallinität und der Materialverteilung einer BHJ mit den photoelektrischen Parametern des jeweiligen Bauteils korreliert. Es wurde gezeigt, dass die Morphologie durch eine Veränderung des Herstellungsprotokolls stark beeinflusst werden kann. In diesem Kapitel wurde die Nanomorphologie von kristallinen Donor-Akzeptor-Übergängen einer getemperten PBDB-T:ITIC Mischschicht visualisiert. Die Ergebnisse des letzten Abschnitts legen nahe, dass bei dem hier betrachteten System an kristallinen Donor-Akzeptor-Übergängen keine Mischphase vorliegt wie sie in FA basierten Schichten gefunden wurde [Pfa11]. Für amorphe Phasen des Systems PBDB-T:ITIC kann noch keine Entscheidung zur Grenzflächenkonfiguration getroffen werden. Ungeachtet dessen soll an dieser Stelle erörtert werden, welche Konsequenzen die gefundene kristalline Donor-Akzeptor-Grenzflächenkonfiguration für die Dynamik der photoelektrischen Prozesse in der Mischschicht haben könnte. Dies betrifft insbesondere die

Exzitondissoziation und -rekombination. Darüber hinaus werden weitere Untersuchungen vorgeschlagen, welche auf die vorliegende Arbeit folgen könnten.

Hierzu wird an Abschnitt 2.2.2 angeknüpft, in dem die photoelektrischen Prozesse in der Nähe des Donor-Akzeptor-Übergangs eingeführt wurden. Im Jahr 2015 haben Burke et al. die Verlustmechanismen von FA basierten Systemen im Zusammenhang mit der deutlich reduzierten Leerlaufspannung U_{oc} theoretisch beschrieben und mit experimentellen Arbeiten verglichen, die zu jener Zeit vorlagen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.12 zusammengefasst. Ein Vergleich experimenteller Arbeiten aus der Literatur mit dem theoretischen Modell ist schwierig, da sich noch keine einheitliche theoretische Beschreibung durchsetzen konnte. Für die hier geführte Diskussion wurde dieses Modell gewählt, da es die experimentell gewonnenen Daten für FA basierte Systeme bis dahin am besten beschreibt [Van10, Bur15] und ähnliche experimentelle Beobachtungen bei dem hier vorliegenden System gemacht wurden [Zha16], auf die an entsprechender Stelle eingegangen wird. Insgesamt können vier Verlustmechanismen identifiziert und theoretisch beschrieben werden, die zu einer reduzierten Leerlaufspannung U_{oc} führen. In Abbildung 6.12 wird durch zwei rote Pfeile darauf hingewiesen, dass der größte Anteil der Verluste mit der Morphologie der aktiven Schicht zusammenhängt. Auf die anderen Verlustmechanismen soll der Vollständigkeit wegen kurz eingegangen werden.

Um ein **Exziton zu dissozieren** ist die Existenz eines Ladungstransfer (CT) Zustands notwendig, der an einem Donor-Akzeptor-Übergang gebildet wird. Der Übergang des Exzitons in den CT Zustand am Donor-Akzeptor-Übergang geht dann mit einem Energieverlust einher, wenn sich die LUMO Niveaus der kombinierten Donor- und Akzeptormaterialien voneinander unterscheiden. Aus der Erfahrung mit FA basierten Materialsystemen wird angenommen, dass diese Energie benötigt wird, um die Exzitondissoziation am Donor-Akzeptor-Übergang zu ermöglichen und sie ist auch als die sogenannte treibende Kraft Δ bekannt. In FA basierten Systemen konnte der empirische Wert von $\Delta = 300\,\mathrm{meV}$ nicht unterschritten werden, um die Effizienz einer OSC zu erhöhen [Sch06b, Den09, Nic10]. Allerdings geht aus den Berichten nicht immer deutlich hervor, wie sich die treibende Kraft im Einzelnen zusammensetzt. Inzwischen wurde berichtet, dass manche NFA basierten Systeme eine solche treibende Kraft Δ nicht benötigen und dementsprechend keine reduzierte Leerlaufspannung U_{oc} zeigten [Liu16, Hin20]. Das bedeutet jedoch nicht, dass die OSCs in diesen Berichten den aktuellen Rekordzellen mit mehr als 18 % [Liu20] überlegen sind, die den Verlust in der Leerlaufspannung U_{oc} durch eine deutlich höhere Photostromdichte j_{Ph} kompensieren. Andere Faktoren wie beispielsweise eine schwache Absorption führen zu einer reduzierten Photostromdichte j_{Ph}, so dass mit diesen Systemen eine Effizienz von höchstens 9,5 % erreicht wurde. Dennoch belegt dieses Beispiel, dass ein Wert von $\Delta = 300\,\mathrm{meV}$ keine fundamentale Grenze darstellen muss.

Die **Bindungsenergie des Exzitons** im CT Zustand muss überwunden werden, um das Exziton aus dem CT Zustand in den Zustand getrennter Polaronen (CS) zu dissozieren. Dies kann über die Coulomb-Anziehung zweier gegensätzlich geladener Ladungsverteilungen beschrieben werden [Cla10, Bur15].

$$E_{\mathrm{B}} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{rel}} r} \tag{6.1}$$

Hierbei beschreibt r den mittleren Abstand der entgegengesetzten Ladungsverteilungen im Exziton, der auch als Delokalisation des Exzitons bezeichnet wird. ε_0 ist die Permittivität im Vakuum und $\varepsilon_{\mathrm{rel}}$ die relative Dielektrizitätskonstante des Materials. Die Delokalisation r des Exzitons in einem CT Zustand lässt sich durch die Materialsynthese nicht direkt beeinflussen. Die relative Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{\mathrm{rel}}$ allerdings schon. Für typische Werte in organischen Halbleitern sagt das Modell eine Bindungsenergie zwischen 70 meV und 480 meV voraus [Bur15], was mit den experimentellen Werten $E_{\mathrm{B,exp}}$ von 0 meV bis 350 meV gut übereinstimmt [Vit13, Che14]. Die Ergebnisse zeigen, dass die Energie des CT Zustands in Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{\mathrm{rel}}$ durch Gleichung 6.1 beschrieben wird. Es ist also möglich, die relative Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{\mathrm{rel}}$ so weit zu erhöhen, dass für den Übergang in den CS Zustand kaum zusätzliche Energie aufgebracht werden muss. Dies entspräche einer ähnlichen Situation, wie sie in anorganischen Halbleitern zu finden ist.

Die **energetische Unordnung am Donor-Akzeptor-Übergang** und die **Rekombination** der CT Zustände sind für den Großteil des Energieverlusts am Donor-Akzeptor-Übergang verantwortlich und unter anderem auf morphologische Ursachen zurückzuführen. Auf Basis von vergleichsweise einfachen Überlegungen über die energetischen Zusammenhänge leiten Burke et al. einen Ausdruck zur Beschreibung der Leerlaufspannung U_{oc} her [Bur15] und definieren damit den Energieverlust Δ_{R}, welcher die Rekombination der CT Zustände beschreibt.

$$eU_{\mathrm{oc}} = E_{\mathrm{CT}} - \Delta_{\mathrm{R}} \tag{6.2}$$

$$= E_{\mathrm{CT}} - k_{\mathrm{B}}T \log\left(\frac{efN_0L}{\tau_{\mathrm{ct}} j_{\mathrm{sc}}}\right) \tag{6.3}$$

Hier beschreibt e die Elementarladung, k_{B} die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, N_0 die Dichte der elektronischen Zustände im Bauteil, L die Dicke der aktiven Schicht, j_{sc} die Kurzschlussstromdichte, τ_{ct} die Lebensdauer der CT Zustände und f den Volumenanteil des Donor-Akzeptor-Übergangs, der einer gemischten Phase entspricht. Die zuvor genannten Verlustmechanismen sind in der Energie E_{CT} des CT Zustands enthalten und beeinflussen ihn entsprechend. Für die detaillierte Herleitung dieser Beziehung sei auf die angegebene Literatur verwiesen. Für die Dis-

kussion an dieser Stelle sollen nur die grundsätzlichen Annahmen zusammengefasst werden. Die erste Annahme besteht darin, dass anstelle eines einzelnen Zustands die mittlere Energie einer Verteilung von Zuständen betrachtet wird. Die Zustandsdichten des Singulettzustands S_1 und des CT Zustands am Donor-Akzeptor-Übergang folgen dabei einer Boltzmann-Statistik wie in Abbildung 6.12 angedeutet ist. Weiterhin wird ein statischer Zustand des Bauteils angenommen, der dem normalen Betrieb einer Solarzelle entspricht. Zwischen den CT Zuständen und den CS Zuständen stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht ein (s. Abbildung 6.12). In dieses Gleichgewicht ließe sich grundsätzlich auch die Exzitonerzeugung und -diffusion mit einbeziehen [Hin20]. Bei Betrachtung dieses Modells wird ersichtlich, dass die CT Zustände zwar notwendig für die Exzitondissoziation am Donor-Akzeptor-Übergang sind, gleichzeitig aber auch Pfade für geminate und nicht-geminate Rekombination darstellen. Für eine Rekombination eines besetzten CT Zustand spielt es keine Rolle, ob er zuvor durch ein Exziton oder zwei freie Polaronen bevölkert wurde. Das Gleichgewicht zwischen freien Polaronen im CS Zustand und der nicht strahlenden Rekombination über Triplettzustände [Sch03, Ohk08, Vel08, Eth14] hängt von der jeweiligen Rate ab, mit der ein Exziton im CT Zustand in die jeweiligen Zustände übergehen kann. Ist die Rekombinationsrate im Idealfall sehr klein beziehungsweise die Lebensdauer τ_{ct} des CT Zustands sehr hoch, dann werden sehr viele Exzitonen in freie Polaronen dissoziiert, die insgesamt zu einem erhöhten internen elektrischen Feld beitragen. Es steigt also die interne Spannung U, durch welche die Polaronen zur Elektrode driften. Die Leerlaufspannung U_{oc} erhöht sich entsprechend. Bei der Anzahl der CT Zustände am Donor-Akzeptor-Übergang muss ein Kompromiss geschlossen werden. Es müssen ausreichend dieser Zustände vorhanden sein, damit die Wahrscheinlichkeit steigt, dass er von einem sich nähernden Exziton zur folgenden Dissoziation besetzt werden kann. Die Zustände sollten aber nicht zu sehr verteilt sein, damit freien Polaronen über diesen Zustand rekombinieren. Dies wird durch den Parameter f in Gleichung 6.3 beschrieben, der entsprechend nicht Null doch möglichst klein sein sollte. Da der CT Zustand zwischen benachbarten Donor- und Akzeptormolekülen gebildet wird, hängen die Parameter τ_{ct} und f direkt von der Nanomorphologie ab.

Bei FA basierten Systemen wurde neben der Donor- und Akzeptorphase eine dritte gemischte Phase am Donor-Akzeptor-Übergang nachgewiesen. Es handelt sich dabei nicht um einen grenzflächigen Übergang wie bei dem kristallinen Übergang in einer PBDB-T:ITIC Mischschicht, sondern vielmehr um ein Volumen entlang des Donor-Akzeptor-Übergangs [Col11, Pfa11, Pfa15]. Eine Bestimmung der molekularen Anordnung am Donor-Akzeptor-Übergang ist bei FA basierten Systemen experimentell schwierig, da aus dem spektroskopischen Signal einer ESI Aufnahme nicht auf die exakte Position von einzelnen Molekülen geschlossen werden kann. Es wäre mit STEM-EELS oder örtlich aufgelösten TEM-EELS möglich das Mischungs-

Tab. 6.3: Vergleich experimentell bestimmter Energieverlustmechanismen bezüglich der Leerlaufspannung U_{oc} von OSCs auf Basis von P3HT:$PC_{61}BM$, PBDB-T:$PC_{71}BM$ und PBDB-T:ITIC. Die Leerlaufspannung wird durch die Elementarladung e zur Konsistenz ergänzt. Der Energieverlust $\Delta_R^{exp} = E_{CT}^{exp} - eU_{oc}$ zur Rekombination ergibt sich aus den entsprechenden experimentellen Werten zum Vergleich mit Gleichung 6.3.

Materialsystem	$E_{S^1}^{exp}$ [eV]	E_{CT}^{exp} [eV]	λ_{CT} [eV]	eU_{oc} [eV]	Δ_R^{exp} [eV]	η [%]
P3HT:$PC_{61}BM$	$\approx 2{,}0$	1,14	0,27	0,61	0,53	< 5
PBDB-T:$PC_{71}BM$	1,77	1,42	0,30	0,85	0,57	7,45
PBDB-T:ITIC	1,59	1,50	0,13	0,90	0,60	10,68

Die Daten für das System P3HT:$PC_{61}BM$ von der dritten bis vierten Spalte sind [Van10] entnommen und die Daten für die Systeme PBDB-T:$PC_{71}BM$ und PBDB-T:ITIC [Zha16]. Die Energie $E_{S^1}^{exp}$ für das System P3HT:$PC_{61}BM$ entspricht der Bandlücke von P3HT und für die Effizienz von ist ein oberes Limit angegeben, welches in vielen Berichten nicht überschritten wird.

verhältnis abzuschätzen. Dies könnte als Basis für ein vereinfachtes Modell dienen ähnlich dem, wie es in Abbildung 6.13 a dargestellt ist. Darauf wird im Weiteren noch eingegangen. Doch selbst, wenn dies möglich wird, bliebe die Herausforderung, zu ermitteln, wie die Anordnung von FAen über die in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Herstellungsverfahren zu steuern wäre. Der Wechsel des Akzeptormaterials ist auch aus diesem Grund ein sinnvoller Schritt. Durch die Visualisierung der kristallinen Donor-Akzeptor-Konfiguration wurde gezeigt, dass sich die Ordnung am Donor-Akzeptor-Übergang durch das Moleküldesign beeinflussen lässt.

Abschließend bleibt zu diskutieren, ob sich die morphologischen Unterschiede zwischen FA und NFA basierten Systemen in der Leerlaufspannung U_{oc} von repräsentativen Systemen widerspiegeln. In Tabelle 6.3 sind experimentelle Ergebnisse aus verschiedenen Berichten zusammengefasst [Sch06b, Van10, Chi14, Zha16], in denen die Systeme P3HT:$PC_{61}BM$, PBDB-T:$PC_{71}BM$ und PBDB-T:ITIC untersucht wurden. Abgesehen vom Singulettzustand $E_{S^1}^{exp}$ und der Effizienz η des Systems P3HT:$PC_{61}BM$ wurden alle angegebenen Größen in [Van10, Zha16] experimentell bestimmt und können zur Beurteilung des Modells von Burke et al. herangezogen werden. In vielen Berichten von Bauteilen auf Basis von P3HT:$PC_{61}BM$ liegt die Effizienz unter 5 %. Für den Singulettzustand wurde die Bandlücke von P3HT gewählt, da dieses Polymer in einer P3HT:$PC_{61}BM$ Mischschicht hauptsächlich zur Absorption beiträgt. Im Wesentlichen wird der Energieverlust an der Bandlücke von P3HT gemessen. Der Parameter λ_{CT} ergibt sich aus der Halbwertsbreite bei der Bestimmung der mittleren Energie E_{CT}^{exp} des CT Zustands und ist demnach ein Maß für

die energetische Unordnung am Donor-Akzeptor-Übergang, welche in Gleichung 6.3 durch den Parameter f beschrieben wird. Es ist darauf zu achten, dass die Parameter λ_{CT} und f miteinander korrelieren, aber nicht gleichzusetzen sind.

Ein Wechsel des Donor-Polymers von P3HT zu PBDB-T hat zu einer Erhöhung der Energie $E_{\mathrm{CT}}^{\mathrm{exp}}$ des CT Zustands und daher einer erhöhten Leerlaufspannung U_{oc} geführt. Interessant ist hierbei, dass die Verbesserung durch eine Reduzierung der effektiven Bandlücke erreicht wurde. Dies ist durch eine Anpassung der Energieniveaus von Donor- und Akzeptormolekül möglich. Die Verluste durch Rekombination $\Delta_{\mathrm{R}}^{\mathrm{exp}}$ und die energetische Unordnung repräsentiert durch den Parameter λ_{CT} blieben dabei unverändert. Der Wechsel vom FA zu ITIC erhöhte die Energie des CT Zustands geringfügig. Die verringerte Energie $E_{\mathrm{S1}}^{\mathrm{exp}}$ des Singulettzustands ist auf eine erneute Anpassung der Energieniveaus zurückzuführen. Das reduziert den Energieverlust, was sich in Form einer erhöhten Absorption äußert, ohne durch eine reduzierte Leerlaufspannung U_{oc} Energie zu verlieren. Dies ist bedeutsam, da im Gegensatz zu den FA basierten Systemen beim Übergang von Exzitonen in den CT Zustand kaum Energie verloren geht. Darüber hinaus zeigt sich eine geringere Halbwertsbreite λ_{CT} der CT Zustandsenergie $E_{\mathrm{CT}}^{\mathrm{exp}}$ beim System PBDB-T: ITIC.

Die vorgestellten experimentellen Daten in Tabelle 6.3 werden durch die visualisierten Morphologieeigenschaften von FA und NFA basierten Systemen untermauert. Die Anzahl von CT Zuständen an grenzflächigen Donor-Akzeptor-Übergängen in kristallinen Phasen sollte deutlich geringer sein als an einer ausgedehnten Mischphase, wie sie in FA basierten Systemen vorhanden ist. Dies lässt sich anhand von Abbildung 6.13 a veranschaulichen. In einer ausgedehnten Mischphase sind die Molekülpositionen beliebig aber in einem bestimmten Verhältnis von Donor- und Akzeptormolekülen besetzt. Zwischen je einem Donor- und Akzeptormolekül wird ein CT Zustand gebildet. Bei einer beliebigen Anordnung der Moleküle wird klar, dass die Energien der CT Zustände ebenso beliebig sein können. Demgegenüber sind die Moleküle an einem kohärenten Donor-Akzeptor-Übergang, wie er in kristallinen PBDB-T-ITIC-Übergängen zu finden ist, klar geordnet. Dadurch sind die Möglichkeiten zur Bildung von CT Zuständen eingeschränkt und die energetische Unordnung insgesamt reduziert. In einem kristallinen FA basierten System kann ein delokalisiertes Exziton demnach in deutlich mehr CT Zustände übergehen als in einem ITIC basierten System. Dies trifft auch auf freie gegensätzlich geladene Polaronen zu, die aufgrund der Coloumb-Anziehung einen CT Zustand bevölkern können und dadurch die Wahrscheinlichkeit der geminaten Rekombination erhöhen. Sollte eine ausgeprägte Mischphase auch in amorphen Bereichen von PBDB-T:ITIC Mischschichten ausgeschlossen werden können, so würde das die bisherigen Schlussfolgerungen zusätzlich unterstreichen. Im anderen Fall bestünde weiteres Potential für eine Optimierung durch Reduktion der energetischen Unordnung. Ungeachtet

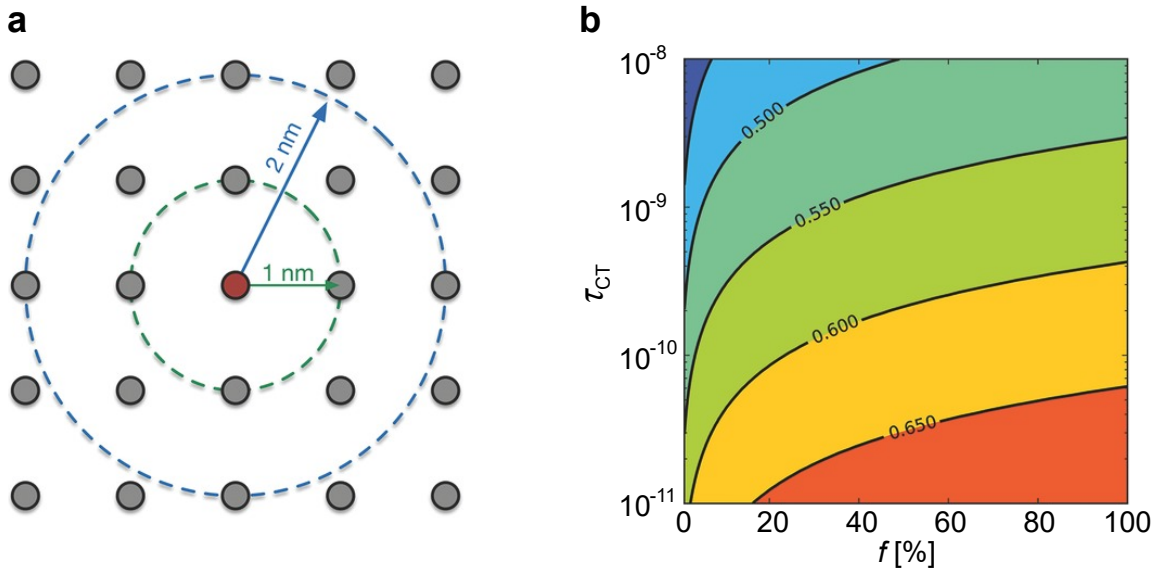


Abb. 6.13: Einfluss der Delokalisation eines Exzitons auf die Zahl der beteiligten CT Zustände und Einfluss des Anteils f der gemischten Phase und der Lebensdauer τ_{ct} des CT Zustands auf den Energieverlust Δ_R nach Gleichung 6.3. a Schematische Darstellung einer einfach kubischen 2D Anordnung von Molekülen, um den Einfluss der Delokalisation r eines Exzitons auf die Anzahl der CT Zustände in OSCs zu illustrieren, die bei einem Übergang in einen CT Zustand berücksichtigt werden müssen. Die grauen Kreise markieren die Position der Donor- oder Akzeptormoleküle und die gestrichelten Linien zeigen die unterschiedlichen Delokalisationslängen des Exzitons. **b** Der erwartete Energieverlust $\Delta_R = eU_{oc} - E_{CT}$ nach Gleichung 6.3 in eV für eine Solarzelle der Dicke $L = 100\,\text{nm}$, Kurzschlussstromdichte $j_{sc} = 10\frac{\text{mA}}{cm^2}$. Die molekulare Dichte beträgt konstant $10^{21}\frac{1}{\text{cm}^3}$ mit 32 CT Zuständen pro Molekül. Abbildung übersetzt und angepasst mit Genehmigung von [Bur15] Urheberrecht (2015) John Wiley and Sons.

dessen ist anhand der vorliegenden Ergebnisse eine Bestimmung der Zahl der CT Zustände am Donor-Akzeptor-Übergang mit einem vereinfachten Modell möglich, welches die Orientierung und genaue Position der Moleküle vernachlässigt. Eine solche Bestimmung für kristalline Donor-Akzeptor-Übergänge kann also nun an den vorliegenden Ergebnissen überprüft werden. Hierbei wäre interessant, welchen Einfluss die Donor- und Akzeptoranteile von PBDB-T und ITIC auf die energetische Umgebung haben [Zha19b].

Der Energieverlust Δ_R^{exp} durch Rekombination konnte durch einen Wechsel des Akzeptormaterials nicht reduziert werden (s. Tabelle 6.3). Eine Bestimmung der externen Quanteneffizienz k_{EQE} zeigte, dass die nicht strahlende Rekombination für PBDB-T:ITIC nur geringfügig kleiner ist als für PBDB-T:$PC_{71}BM$ [Zha16]. Gleichzeitig zeigten entsprechende Messungen an reinen ITIC Schichten eine um drei Größenordnungen höhere externe Quanteneffizienz k_{EQE} als für eine PBDB-T:ITIC Misch-

schicht. Die morphologischen Parameter deuten darauf hin, dass die Donor- und Akzeptorphasen in PBDB-T:ITIC Mischschichten vergleichsweise rein sind. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu FA basierten Systemen, die für das starke Diffusionsverhalten der FAen bei entsprechender Mischbarkeit mit dem Donorpolymer bekannt sind (s. Abschnitt 5.3.4 und [Liu14, Pfa15]). Dadurch sind in den Donorphasen von FA basierten Systemen potentielle Zerfallspfade über die dort vorhandenen CT Zustände mit FAen gegeben. Aufgrund der zu erwartenden Reinheit der Materialphasen in PBDB-T:ITIC Mischschichten ist deren deutlich reduzierte externe Quanteneffizienz k_{EQE} im Vergleich zu einer reinen ITIC Schicht hauptsächlich auf die CT Zustände am Donor-Akzeptor-Übergang zurückzuführen, welche für die nicht strahlende Rekombination verantwortlich sind. Der gemessene Energieverlust $\Delta_{\mathrm{R}}^{\mathrm{exp}} \approx 0{,}6\,\mathrm{eV}$ entspricht der Vorhersage von Gleichung 6.3, wodurch bestätigt wird, dass das Modell von Burke et al. auch auf das System PBDB-T:ITIC anwendbar ist.

Abbildung 6.13 zeigt den Energieverlust $\Delta_{\mathrm{R}}^{\mathrm{exp}}$ durch Rekombination in Abhängigkeit der Lebensdauer τ_{CT} des CT Zustands und der energetischen Unordnung am Donor-Akzeptor-Übergang repräsentiert durch den Parameter f. Eine Reduzierung von f bewirkt grundsätzlich auch eine Reduktion der Rekombination, doch er fällt aufgrund des logarithmischen Zusammenhangs sehr gering aus. Dies erklärt auch, weshalb eine reduzierte Halbwertsbreite λ_{CT} die Rekombination nur wenig reduziert. Dies ist damit zu begründen, dass die Rekombinationsrate primär durch einen CT Zustand selbst gegeben ist und nicht durch die Anzahl der Zustände. Um dieses Problem zu lösen, muss also die Lebensdauer τ_{CT} oder die Dissoziationsrate der CT Zustände zwischen Donor- und Akzeptormolekülen erhöht werden. Dies kann durch quantenmechanische Modelle berechnet werden und dies wurde für FA basierte Systeme durchgeführt [Liu11a, Liu11b]. Für das System PBDB-T:ITIC ergaben entsprechende Berechnungen, dass die Kombination von PBDB-T und ITIC eine effizientere Exzitondissoziation erlaubt als PBDB-T in Kombination mit $PC_{71}BM$ [Pan17]. Dies bestätigt, dass in künftigen Materialsystemen die Rekombinationsrate verringert werden muss und kann. Auf Basis solcher Berechnungen gibt es bereits Ansätze, entsprechende Donorpolymere durch theoretische Modelle zu berechnen [Pan18, Kas20]. Bei der weiteren Materialentwicklung muss gleichzeitig darauf geachtet werden, dass sich die anderen Verlustmechanismen nicht verändern.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen demnach die Theorie von Burke et al. für ein NFA basiertes System und zeigen, an welchen Eigenschaften sich die künftige Materialsynthese orientieren muss. Darüber hinaus liefert diese Arbeit Hinweise für eine optimale Morphologie sowie Anhaltspunkte, diese durch quantenmechanische Modellierung zu berechnen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Morphologie-Funktions-Korrelationen im Blick auf Effizienz und Stabilität von organischen elektronischen Bauteilen wie organischen Solarzellen (OSCs), organischen Photodioden (OPDs) und organischen Feldeffekttransistoren (OFETen) durchgeführt. Der Schwerpunkt lag hierbei auf den Donor-Akzeptor-Systemen PBDB-T:ITIC und PM6:ITIC-4F, welche als organische Komponenten in aktiven Schichten von OSCs eingesetzt werden. Die analytische Transmissionselektronenmikroskopie (aTEM) wurde hierbei als ortsauflösendes Abbildungsverfahren zur Visualisierung der Materialverteilung von Polymer:Nicht-Fulleren Akzeptor (NFA) basierten Mischschichten etabliert. Dies wurde mit Ergebnissen aus Ensembleverfahren wie der Röntgendiffraktometrie unter weitem streifenden Einfallswinkel (GIWAXD) korreliert und führte so zu einer schlüssigen Interpretation der vorliegenden Daten. Darüber hinaus konnten mittels Phasenkontrast visualisierte kristalline Bereiche eindeutig der Donor- oder Akzeptorphase einer Mischschicht zugeordnet werden. Mit dieser korrelativen Bildgebung wurde zum ersten Mal eine bestimmte kristalline Konfiguration am Donor-Akzeptor-Übergang identifiziert. Infolgedessen konnte die gegenseitige 3D Lage von kohärenten PBDB-T und ITIC Kristallen an einem Donor-Akzeptor-Übergang mittels Kryo-Elektronentomographie in einer PBDB-T:ITIC Mischschicht rekonstruiert werden. Es ließ sich so auch die aus der Einkristallstruktur bekannte molekulare Anordnung von ITIC in der Mischschicht mit PBDB-T ermitteln.

7.1 Herausforderungen für die organische Halbleiterphysik

7.1.1 Konsequenzen für das Design von OSC Materialien

Wie in früheren Arbeiten für das Modellsystem P3HT:$PC_{61}BM$ von Fulleren Akzeptor (FA) basierten OSCs gezeigt [Pfa11, Pfa13], konnte die Visualisierung der Volumenplasmonen auch auf das Modellsystem PBDB-T:ITIC übertragen werden. Aufgrund der Anregung delokalisierter Elektronensysteme war im Vergleich zur Anregung von Ionisationskanten eine geringe Reduktion der räumlichen Auflösung auf etwa 2 nm [Ege07] zugunsten eines geringen Strahlenschadens und besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (SNR) in Kauf zu nehmen. Mittels überwachter lokaler linearer Einbettung (LLE) [Row00] konnte durch Signalunterschiede im Energieverlustbereich zwischen 10 eV und 40 eV die Materialverteilung von PBDB-T:ITIC Mischschichten und anderer neuartiger Materialsysteme erstmals bestimmt werden.

Die Hellfeld Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigte eine ausgeprägte Kristallinität der hier untersuchten NFA basierten Mischschichten. Doch erst durch eine Korrelation mit der Materialverteilung konnte der Phasenkontrast der Kristallstrukturen eindeutig den Donor- beziehungsweise Akzeptorphasen zugeordnet werden. Ähnliches wurde bereits am Modellsystem P3HT:$PC_{61}BM$ durchgeführt, jedoch ohne multivariate statistische Analyse (MSA) einer Elektronen-spektroskopischen Bilderserie (ESI Serie) [Dru11].

Vorliegende Experimente an nicht getemperten PBDB-T:ITIC Mischschichten zeigten, dass ITIC in der Mischschicht ähnlich kristallisiert wie in einer reinen Schicht. In reinen Schichten wurde die Existenz verschiedener Polymorphe nachgewiesen. Von mindestens zweien dieser Polymorphe war zuvor die Kristallstruktur durch Röntgendiffraktometrie ermittelt worden [Han17, Ald19]. Des Weiteren wurden getemperte Mischschichten untersucht. Es stellte sich heraus, dass ITIC Polymorphe durch Tempern einen Übergang in die Kristallstruktur eines spezifischen Polymorphs vollziehen. Die eindeutige Bestimmung der Kristallstruktur des ITIC Polymorphs war jedoch nur durch eine 3D Rekonstruktion mittels Hellfeld TEM Tomographie unter Kryo-Bedingungen möglich. Die 3D Rekonstruktion lieferte überdies Hinweise, dass der gemessene Unterschied der Gitterebenenabstände von PBDB-T und ITIC Kristallen in den 2D Bildüberlagerungen aus korrelativen TEM/aTEM valide ist. Dies zeigt, dass die Stärken von TEM, aTEM und der Kryo-Elektronentomographie für die Strukturaufklärung von organischen, strahlensensitiven Materialien kombiniert werden können, um wesentliche Aussagen über die Morphologie von Mischschichten organischer Funktionsmaterialien zu gewinnen.

Bei den Strukturuntersuchungen wurde beobachtet, dass die kohärenten Kristalle einen grenzflächenartigen Donor-Akzeptor-Übergang bilden, bei dem nur bestimmte relative Winkel von $\delta^*_{\mathrm{D,A}} = 2{,}5\,^\circ$, $13{,}4\,^\circ$ und $22{,}5\,^\circ$ zwischen den Gitterebenen von Donor- und Akzeptorkristallen zu finden sind. Die bisherigen Daten lassen vermuten, dass diese Konfigurationen an kristallinen Donor-Akzeptor Grenzflächen dominant sind. Des Weiteren deuten die Ergebnisse darauf hin, dass der Übergang der Kristallstruktur von ITIC zur Bildung solch kristalliner Donor-Akzeptor-Grenzflächen infolge des Temperns durch das Polymer PBDB-T induziert wird. Der Referenzwert des reziproken Gitterwinkels $\alpha^*_{\mathrm{ITIC}} = 101{,}93\,^\circ$ liegt im $1\,\overline{\sigma}$-Bereich des experimentell bestimmten Mittelwerts von $\overline{\alpha}^*_{\mathrm{ITIC},exp} = 101{,}78\,^\circ \pm 0{,}44^\circ$ im reziproken Raum. Die Referenzwerte der Gitterabstände zu den (0 1 0)- und (0 0 1)-Ebenen von ITIC sind sechs mittlere Standardabweichungen $\overline{\sigma}$ vom experimentellen Mittelwert $\overline{d}_{\mathrm{ITIC,exp}} = 2{,}55\,\mathrm{nm} \pm 0{,}05\,\mathrm{nm}$ im Realraum entfernt. Entsprechend lag der mittlere Gitterebenenabstand zu den (1 0 0)-Ebenen von PBDB-T mit $\overline{d}_{\mathrm{PBDB-T,exp}} = 2{,}01\,\mathrm{nm} \pm 0{,}02\,\mathrm{nm}$ etwa fünf mittlere Standardabweichungen $\overline{\sigma}$ systematisch unterhalb des erwarteten Wertes von $d_{\mathrm{PBDB-T},exp} = 2{,}10\,\mathrm{nm}$. Die systematische Abwei-

chung konnte in beiden Fällen auf einen Nulldurchgang der Kontrasttransferfunktion (CTF) bei einer Raumfrequenz von etwa $d^* = 0{,}5\,\frac{1}{nm}$ zurückgeführt werden, die eine Verschiebung der Intensitätsmaxima zu größeren beziehungsweise kleineren Raumfrequenzen verursachte. Eine Verschiebung der Signale in unterschiedliche Richtungen ist jedoch nur möglich, wenn sich die Gitterebenenabstände von PBDB-T und ITIC Kristallen hinreichend unterscheiden. Der erste Nulldurchgang der CTF bestätigt sichtbar diesen Unterschied.

Aufgrund der bekannten Kristallstruktur des ITIC Polymorphs kann durch die gemessenen Winkel und Gitterebenenabstände auf die 3D Position und Anordnung der ITIC Moleküle in kristallinen ITIC Phasen der Mischschicht geschlossen werden. Bisherige Aussagen zur Kristallinität in organischen und insbesondere PBDB-T:ITIC Mischschichten beruhten hauptsächlich auf Simulationen und Referenzmessungen an reinen Materialien [Han17, Lia18, Han18, Ald19]. Nun liegt erstmals eine direkte tomographische 3D Visualisierung von kristallinen Phasen in PBDB-T:ITIC Mischschichten vor. Dieses Verfahren ist auch auf andere Systeme anwendbar. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da gezeigt wurde, dass Ergebnisse von Referenzmessungen an den reinen Materialien nur bedingt auf die Mischschichten der kombinierten Materialien übertragen werden können.

Ein Vergleich der Systeme P3HT:$PC_{61}BM$ für FA und PBDB-T:ITIC für NFA basierte Systeme ergab, dass sich deren Morphologien wesentlich en detail unterscheiden. Es wurde gezeigt, dass beide Systeme von demselben theoretischen Modell qualitativ beschrieben werden [Bur15] und die morphologischen Parameter bei FA basierten Bauteilen zu einer stärkeren Reduzierung der Leerlaufspannung U_{oc} führen als bei NFA basierten Bauteilen. Die Hauptursache konnte jetzt auf eine unterschiedliche Konfiguration des Donor-Akzeptor-Übergangs zurückgeführt werden. Bei FA basierten Systemen entsteht aufgrund einer ausgedehnten Mischphase eine hohe energetische Unordnung, was die Wahrscheinlichkeit für geminate Rekombination erhöht. In PBDB-T:ITIC Mischschichten konnte eine Mischschicht an kristallinen Donor-Akzeptor-Übergängen ausgeschlossen werden, was mit einer verringerten energetischen Unordnung am Donor-Akzeptor-Übergang korreliert. Eine Mischphase in amorphen Bereichen konnte allerdings nicht ausgeschlossen werden, so dass hier das Potential für eine weitere Optimierung der Leerlaufspannung U_{oc} vorhanden sein könnte. Andernfalls ist mit NFAen im Blick auf die energetische Unordnung am Donor-Akzeptor-Übergang möglicherweise schon das Optimierungslimit erreicht. Interessanterweise zeigen beide Modellsysteme einen ähnlichen Energieverlust $\Delta_{\mathrm{R}}^{\mathrm{exp}} \approx 0{,}6\,\mathrm{eV}$ durch Rekombination besetzter CT Zustände, welcher durch ein angepasstes theoretisches Modell beschrieben wird [Bur15].

Obwohl das System PBDB-T:ITIC gegenüber P3HT:$PC_{61}BM$ eine etwas geringere Rekombinationsrate zu haben scheint, liegt diese für beide Systeme in derselben Größenordnung. Die Überlegenheit von Systemen wie PBDB-T:ITIC gegenüber FA basierten Systemen ist demnach nicht in einer geringeren Rekombinationsrate begründet, sondern in einem erhöhten Absorptionsvermögen [Zha16] und einer erhöhten Exzitondissoziationsrate [Pan17], wodurch sich das Gleichgewicht zwischen den photoelektrischen Prozessen zugunsten einer erhöhten Anzahl an freien Polaronen verschiebt. Dadurch konnte die Bauteileffizienz infolge von Tempern nach Herstellung der aktiven Schicht absolut um 2 % bis 3 % erhöht werden. Das entspricht einer relativen Steigerung um etwa 50 %, die mit der Entstehung der beobachteten Kristallkonfigurationen am Donor-Akzeptor-Übergang korreliert. Die weitere Optimierung muss demnach auf eine Reduktion der nicht strahlenden Rekombination abzielen, ohne einen Energieverlust in anderen Bereichen in Kauf nehmen zu müssen. Die kristallinen Grenzflächenkonfigurationen haben nach Auffassung des Autors einen bedeutenden Einfluss auf die Dissoziation von Exzitonen im CT Zustand in freie Polaronen. Analog zur Kristallstruktur in anorganischen Halbleitern bestimmt die Konfiguration kohärenter Donor- und Akzeptorkristalle Energie und Delokalisation des CT Zustands am Donor-Akzeptor-Übergang. Wenn die Energie des CT Zustands am Donor-Akzeptor-Übergang weiter erhöht werden kann, ist thermische Energie bereits ausreichend, um die verbleibende Bindungsenergie des Exzitons zu überwinden und damit in freie Polaronen zu dissoziieren.

Die Entwicklung künftiger organischer Halbleiter sollte demnach nicht nur auf eine Optimierung und Anpassung von Absorptionsvermögen und Energieniveaus der kombinierten Materialien abzielen. Eine Anpassung der gegenseitigen 3D Konfiguration und Kristallbildung der Donor- und Akzeptormoleküle sollte zusätzlich in Betracht gezogen werden, da diese die Energie E_{CT} des CT Zustands wesentlich beeinflussen. Eine optimierte Anpassung der Konfiguration am Donor-Akzeptor-Übergang reduziert die Verluste durch eine geringere energetische Unordnung, wodurch die Leerlaufspannung U_{oc} der OSCs erhöht wird [Bur15]. Möglichkeiten zur Strukturauflösung von Einkristallstrukturen [Han17, Ald19], sowie Methoden und ausreichend Rechenkapazität zur Simulation von kohärenten Kristallflächen sind vorhanden [Han18, BD20, Cad21]. Die genannten Verfahren sollten mit quantenmechanischer Modellierung von isolierten Donor- und Akzeptormolekülen kombiniert werden [Pan17, Pan18, Ben19], um zu gewährleisten, dass alle Parameter gleichzeitig optimiert werden. Eine Validierung simulationsgestützter Ansätze kann nun durch eine hochaufgelöste TEM/aTEM Korrelation und gegebenenfalls eine zusätzliche 3D Kryo-Elektronentomographie erfolgen. Die Datenlage zu PBDB-T:ITIC ist allerdings noch nicht ausreichend, um vollständige Aussagen über die Zusammenhänge zwischen morphologischen und photoelektrischen Eigenschaften entsprechender organischer Mischschichten zu treffen. Dies macht die bereits erwähnte Kombination

zeitaufwendiger Verfahren notwendig und damit eine zuverlässige Automatisierung der Datenaufnahme und -analyse erforderlich [Arm21].

7.1.2 Herausforderungen zur Photostabilität

Ein weiterer Fokus der aktuellen Forschung ist die Stabilität von organischen Mischschichten [Bur20]. Die Degradierungsmechanismen sind hierbei vielfältig [Xu21], wobei gerade für photovoltaische Anwendungen die Photostabilität ein kritischer Faktor ist. Anders als anorganische Halbleiter zeigen organische Halbleiter eine sehr hohe Tendenz zur Photodegradierung [Dup11, Aoy17, Liu17, Xu21]. Beispielsweise wird P3HT wegen seiner starken Photodegradierung [Sai14, Aoy17] kaum noch in OSCs eingesetzt. Darüber hinaus ist die Oxidation von P3HT unabhängig von der Photonenabsorption ein Problem. Im Fall von OFETen konnte eine Degradierung durch Oxidation vermieden werden, indem das Polymer als Matrix-Material mit einem weiteren Material dotiert wurde. Die Dotanden verhindern die Bildung von P3HT-O_2 Addukten, welche sonst zu einer p-Dotierung der aktiven Schicht führen und eine Unterbrechung des Polaronentransports bei abgeschalteter Gate-Spannung verhindern. Die Dotanden werden anschließend mit dem P3HT photochemisch vernetzt. Die Vernetzung ist notwendig, um eine Diffusion der Dotanden durch ein externes elektrisches Feld zu unterbinden, und damit die elektrische Stabilität und die OFET Funktion zu gewährleisten [Rei19, Bar20a]. Hierbei wurde mittels aTEM nachgewiesen, dass die Dotanden als einige Nanometer große Agglomerate homogen in der Polymermatrix verteilt sind. Diese Strategie ließe sich grundsätzlich auch auf andere organische Materialsysteme anwenden, um eine Radikalbildung in der organischen Schicht zu verhindern. Ein ähnlicher Prozess kann auch genutzt werden, um die Morphologie zu stabilisieren. Eine photochemische Vernetzung der Polymermatrix über einen entsprechenden Dotanden kann eine Diffusion von FAen in der Schicht verhindern [Che16a]. Auch ohne photochemische Vernetzung wurden zur Vermeidung von Radikalbildung schon verschiedene additive Materialien in OSCs und in Perowskit Solarzellen eingesetzt, wodurch eine Langzeitstabilität der jeweiligen Bauteile erreicht wurde [Tur16, Jod17]. Bei solchen Ansätzen ist darauf zu achten, dass Stabilisierungsmechanismen beispielsweise für OSCs nicht zu einer Unterdrückung der Exzitonerzeugung führen [Fer08]. Ein Verständnis der Degradierungsmechanismen ist die Voraussetzung dafür, ob der Einsatz eines additiven Materials infrage kommt. Dazu leisten die in dieser Arbeit genutzten Abbildungsverfahren einen wesentlichen Beitrag.

Eine andere Strategie ist eine chemische Modifikation der verwendeten Materialien, um diese gegenüber Photonenanregung zu stabilisieren. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass das derivate System PM6:ITIC - 4F ein anderes Stabili-

tätsverhalten besitzt als PBDB-T:ITIC [AQ19]. Auch wenn die Entwicklung dieser Derivate nicht auf eine Stabilisierung sondern eher auf eine Effizienzsteigerung des Materialsystems abzielte [Zha17c, Zha18], zeigt dieses Beispiel, dass sich Stabilität und Effizienz nicht ausschließen müssen. Die Halogenierung der Endgruppen in der chemischen Struktur von ITIC-4F, in diesem Fall mit Fluor, bewirkt einen wesentlichen morphologischen Unterschied zwischen ITIC-4F und ITIC in reinen Materialschichten und in Mischschichten mit PM6 beziehungsweise PBDB-T. Es zeigte sich, dass ITIC-4F in reiner Schicht amorph ist. ITIC kristallisiert in einer reinen Schicht zu verschiedenen Polymorphen. In einer Mischschicht mit PM6 induziert das Polymer eine Kristallisation von ITIC-4F. Die daraus resultierende zweiseitige Dimer-Konfiguration zwischen ITIC-4F Molekülen in den Kristallen zusammen mit der Fluorierung stabilisiert das Molekül gegen Photodegradierung. Langzeitstabilität konnte dadurch allerdings noch nicht erreicht werden. Selbst wenn ein Materialsystem einer Anregung mit Photonen standhält, ist mangelnde Langzeitstabilität häufig auf eine Änderung der Morphologie zurückzuführen. Dabei geht die Morphologie während des Betriebs aus einem durch die Herstellung gegebenen metastabilen Zustand in ein thermodynamisches Gleichgewichtszustand über. Eine thermodynamische Veränderung der Morphologie während des photoaktiven Betriebs konnte in dieser Arbeit für das FA basierte System PTB7-Th:$PC_{71}BM$ nachgewiesen werden [Bar18]. Schon in früheren Arbeiten konnte dies durch eine Anpassung der Bauteilstruktur beziehungsweise des Herstellungsverfahrens bei FA basierten Mischschichten kompensiert werden [BD18, Gha21]. Aus dem Verständnis des Degradierungsmechanismus durch eine Visualisierung der Materialverteilung war ersichtlich, wie Herstellungsparameter und Bauteilstruktur in den vorliegenden Fällen angepasst werden müssen, um eine Langzeitstabilität von PTB7-Th:$PC_{71}BM$ zu ermöglichen.

7.2 Beurteilung der Abbildungs- und Analyseverfahren für künftige Arbeiten

7.2.1 Probenpräparation und Strahlenschaden

Trotz der Vorteile von aTEM als Charakterisierungsverfahren in der organischen Halbleiterphysik bestehen Grenzen in der Anwendung. In bestimmten Fällen ist eine Probenpräparation nicht möglich und häufig sind die Proben gegenüber den Primärelektronen (PEen) sehr empfindlich. Weiterhin ist zu nennen, dass zu ähnliche Materialeigenschaften eine Unterscheidung in einer Mischschicht trotz spektroskopischer Abbildungsverfahren verhindern. Für die Bestimmung der Dotandenverteilung in P3HT in Abschnitt 5.3.5 waren alle drei genannten problematischen Eigenschaften erreicht. Die übliche Probenpräparation für das TEM erfolgt durch ein

Ablösen der Schicht auf destilliertem Wasser. Dies war für die Dotandenmaterialien O-BnO-DMBI und O-AzBnO-DMBI nicht möglich, da sich die Schichten sofort auflösten und durch deren Transparenz selbst Teilstücke nicht mehr auf der Wasseroberfläche gefunden werden konnten. Eine direkte Beschichtung des TEM-Netzchens mit dem Dotandenmaterial lieferte zwar keine zusammenhängende Schicht auf dem Netzchen, doch es konnten einzelne Teilstücke abgebildet und analysiert werden. Die Visualisierung der Materialverteilung war durch das in dieser Arbeit angewandte Standardverfahren für aTEM allerdings dann nicht möglich, da die Energien der Volumenplasmonanregung von P3HT und der beiden Dotandenmaterialien nahezu identisch sind beziehungsweise nicht aufgelöst wurden. Der einzige Materialkontrast war durch eine Anregung der π-Plasmonen der Dotanden bei 6,5 eV möglich, welche im Elektronenstrahl allerdings nicht stabil war. Die sehr feine Verteilung der Dotanden in der P3HT Matrix erschwerte die Visualisierung zusätzlich. Ein Nachweis der Dotandenverteilung war zwar möglich, das Signal für eine automatisierte Segmentierung mittels MSA-Verfahren jedoch nicht stark genug.

Gerade im Blick auf Kohlenstoffmaterialien bildet elektroneninduzierte Schädigung eine der größten Herausforderungen in der Elektronenmikroskopie [Dit73, Dru11, Ege12, Pfa13, Kue21]. Die physikalischen Prozesse der Schädigung sind vielfältig und komplex [Ege04]. Welche Schädigung im Einzelfall vorliegt, lässt sich meist nicht valide feststellen. Es wird weitgehend angenommen, dass eine Anregung von delokalisierten Elektronen, wie sie in Metallen oder anorganischen Halbleiterkristallen vorkommen, sehr stabil ist. In solchen Systemen werden entfernte Elektronen vergleichsweise schnell ersetzt und die chemische Struktur bleibt erhalten. Organische Materialien besitzen hingegen viele lokalisierte Elektronenverteilungen. Das Problem ist nicht nur, dass ein entferntes Elektron nicht schnell genug ersetzt werden kann, sondern dass diese Sekundärelektronen (SEen) andere Elektronen in der Probe zusätzlich von deren Positionen entfernen können [Ege13]. Die Wellenfunktionen der Elektronen in der Probe werden also dauerhaft verändert, was eine irreparable Schädigung durch den Elektronenstrahl darstellt.

Das Schädigungsverhalten des Akzeptormaterials ITIC unterscheidet sich zu dem von FAen. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) an FAen zeigte Anzeichen auf die Entstehung von Graphit, wenn ein Dosiswert von 320 e/Å^2 überschritten wird [Gor00, Ege11, Pfa13]. Dies konnte schließlich nur durch eine Kühlung der Probe mit Kryoflüssigkeiten deutlich verzögert werden. Obwohl auch bei den hier untersuchten NFA Materialien eine Amorphisierung durch den Elektronenstrahl auftritt, deutet das unveränderte Volumenplasmonensignal darauf hin, dass keine Graphit ähnlichen Strukturen gebildet werden. Die Energieverlustsignale unterhalb von 10 eV waren nach einer Dosis von 450 e/Å^2 bei Raumtemperatur nicht mehr zu erkennen. Die kristallinen Bereiche verschwanden bereits nach etwa 150 e/Å^2. Die spätere Entstehung

eines breiten π-Plasmonsignals zwischen 2 eV und 8 eV lässt sich nach Auffassung des Autors auf die Entstehung von Kontamination bei entsprechend hohen Dosen zurückführen. Der Einfluss der Kontamination infolge hoher Elektronendosis konnte durch eine Kühlung der Probenkammer im TEM mit flüssigem Stickstoff verbessert werden, wodurch potentielle Adsorbate an der Kammerwand kondensierten. Eine Strahlenschädigung der Moleküle war folglich auf eine Degradierung von End- und Seitengruppen der Moleküle zurückzuführen, wodurch sowohl die Bandlücke, die π-Plasmonensignale, als auch die Kristallinität nach entsprechender Dosis nicht mehr vorhanden waren. Das delokalisierte Elektronensystem des Rückgrats ist demnach stabil genug, um einer Schädigung durch den Elektronenstrahl bis zu einer gewissen Dosis bei Raumtemperatur Stand zu halten. Für die Aufnahme von ESI Serien und der daraus resultierenden Materialverteilungen war die Elektronendosis also kein limitierender Faktor.

Für die Charakterisierung der ITIC Kristalle mittels 3D Tomographie gilt dies jedoch nicht. Durch eine Kühlung der Probe auf ca. 80 K kann dann allerdings die anwendbare Elektronendosis um einen Faktor von etwa zwei erhöht werden [Pfa13]. Kontrollmessungen bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{\mathrm{acc}} = 300\,\mathrm{kV}$ unter Kryo-Bedingungen bestätigten, dass Signale von Kristallstrukturen in einer PBDB-T:ITIC Mischschicht erst nach einer Dosis von etwa $300\,\mathrm{e}/\mathrm{Å}^2$ verschwinden. Für die Aufnahme einer Kippserie bei entsprechend angepasster Beleuchtung und einer Kamera mit einem direkten Elektronendetektor erwies sich diese Dosis als ausreichend.

Die bisherigen Ergebnisse erlauben zwar sehr detaillierte Aussagen über kristalline Donor-Akzeptor-Übergänge, doch ob eine gemischte Materialphase in amorphen Bereichen existiert, lässt sich damit weder bestätigen noch ausschließen. Die Anwendung von STEM-EELS könnte hierbei unter gewissen Bedingungen helfen. Für die Aufnahme von ortsaufgelösten Spektroskopieserien ist STEM-EELS möglicherweise überlegen, da die resultierenden Spektren eine bessere Energieauflösung bei gleichzeitig besserer Ortsauflösung bieten als die hier verwendete Elektronen-spektroskopische Bildgebung (ESI). Eine Klassifizierung mittels MSA würde also über EEL Spektren mit einem im Vergleich zu aTEM besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) erfolgen. Da bereits bei aTEM das Signal der Schädigungsprodukte für eine Klassifizierung verwendet wird und die Schädigungsprodukte von ITIC Derivaten gegenüber dem Elektronenstrahl sehr stabil zu sein scheinen, könnte STEM-EELS für eine 3D Rekonstruktion der Materialverteilung gegenüber aTEM die bessere Wahl sein. Da STEM jedoch durch den fokussierten Strahl und den daraus resultierenden SEen eine erhöhte Schädigung der Nachbarbereiche verursacht [Ege12], werden organische Kristalle bereits geschädigt, bevor sie vollständig abgebildet werden können. Diese müssen nach den Erfahrungen dieser Arbeit ebenso mittels Tomographie rekonstruiert werden, um kristalline und amorphe Bereiche in der 3D Materialverteilung unterscheiden

zu können. Die wegen des Strahlenschadens letztlich anwendbare Dosis für Hellfeld STEM Tomographie muss dafür bei entsprechend gleicher räumlicher Auflösung also stark reduziert werden. Hierbei ist also die Anwendung von TEM in Kombination mit ortsaufgelöstem TEM-EELS vorteilhafter, da die Information aus dem gesamten Probenbereich durch die gleichzeitige Belichtung auf einmal aufgenommen wird. Eine aTEM Tomographie wäre zwar grundsätzlich durchführbar gewesen, doch das SNR der im Mikroskop eingebauten CMOS-Kamera ist nicht ausreichend, um eine TEM Tomographie mit der maximal anwendbaren Dosis für die spätere korrelative Bildgebung durchzuführen. Für eine 3D Korrelation der Kristallinität und der Materialverteilung wäre demnach eine Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff, eine ausreichende Orts- und Energieauflösung des Mikroskops, eine robuste Automatisierung aller Vorgänge inklusive des Energiefilters, sowie eine Kamera mit gutem SNR notwendig. Leider stand für diesen korrelativen Ansatz kein geeignetes Mikroskop zur Verfügung. Solch ein multimodales Experiment ist aufwendig, könnte aber mit den heutigen technischen Voraussetzungen erfolgversprechend sein. Eine Kühlung der Probe mit flüssigem Helium könnte die maximal anwendbare Dosis um einen Faktor von vier bis fünf im Vergleich zu Raumtemperatur erhöhen und das Vakuum in der Probenkammer zusätzlich verbessern [Gla78]. Möglicherweise zeigen organische Materialien bei diesen Temperaturen auch ein ganz anderes Stabilitätsverhalten oder generell andere Eigenschaften, die noch nicht entdeckt wurden. Ein solches Heliumgekühltes Mikroskop könnte viele weitere interessante Experimente ermöglichen, die für die Tieftemperaturphysik von Bedeutung sein könnten.

7.2.2 Maschinelles Lernen auf großen Datenmengen

Die Anwendung von überwachter LLE ermöglichte eine Segmentierung in verschiedene Materialphasen. Obwohl die manuelle Auswahl von Spektren physikalisch motiviert ist, um den Algorithmus für die Klassifizierung der restlichen Spektren zu trainieren, besitzen die berechneten Komponenten keine physikalische Bedeutung. Es lässt sich daraus also keine Aussage über die genaue Zusammensetzung der jeweiligen Materialphasen ableiten. Einer der Gründe ist, dass die vom Algorithmus bestimmten Basisvektoren sowohl positive als auch negative Werte enthalten. Energieverlustspektren besitzen allerdings nur positive Werte, womit ein Vergleich ausgeschlossen ist. Die Hinzunahme einer Positivitätsbedingung kann dieses Problem lösen [Lee99]. Entsprechende Algorithmen wurden bereits zur Identifikation von Oberflächenplasmonen auf Silbernanowürfeln [Nic13] oder der Segmentierung von amorphen und kristallinen Phasen in P3HT Schichten angewendet [Mas19]. Als Trainingsgrundlage der Algorithmen dienten dabei jeweils multispektrale Daten (EEL oder SE Spektren). Im Rahmen einer anderen Arbeit wurden verschiedene Algorithmen [Bis06] ohne Überwachung für eine automatisierte Analyse multispektraler Daten erprobt

[Kam21a]. Damit soll künftig die physikalische Aussagekraft und ebenso die statistische Signifikanz von Ergebnissen aus der Elektronenmikroskopie verbessert werden.

Die Vielfalt von synthetisierbaren organischen Halbleitern ist gleichzeitig ihre größte Stärke und größte Schwäche. Bereits die Bezeichnung NFA umfasst eine Anzahl von Materialien, die kaum zu überschauen ist. Jedes mögliche System mit den hier genutzten Verfahren zu charakterisieren, wäre selbst mit automatisierten Abläufen nur mit einer umfassend konzertierten Anstrengung möglich. Viele Autoren sind darum bemüht, einen regelmäßigen Überblick über die verschiedenen Strategien zur Molekülsynthese und Bauteilstruktur zu erstellen [Lin14, Etx15, Gan17, Arm21]. Diese Systematisierungen sind jedoch häufig auf den Forschungsschwerpunkt der jeweiligen Autoren fokussiert und es ist nicht direkt ersichtlich, welche der verfolgten Strategien für Molekülstrukturen vielversprechend sind und aus welchem Grund. Um letztendlich allgemeinere Aussagen über bestimmte Materialklassen zu treffen oder eine sinnvolle Entwicklungsrichtung einschlagen zu können, sollten Ansätze zur Systematisierung der vorhandenen Forschungsergebnisse weiter voran getrieben werden. Die Einbindung und Berücksichtigung vorhandenen Wissens ist aktuell eines der größten Probleme, das nur noch digital gelöst werden kann [Kim17]. Die nötigen Datenbanken und die digitale Infrastruktur muss allerdings für die vorhandenen experimentellen und simulierten Daten und die jeweiligen Ergebnisse noch etabliert werden, wie es beispielsweise im Rahmen des aktuellen baden-württembergischen Begleit- und Weiterentwicklungsprojekts für Forschungsdatenmanagement sukzessive umgesetzt wird [Bök20a, Bök20b, Krö20]. Es ist geplant, die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in dieser Datenbank anderen Wissenschaftlern zur Verfügung zu stellen, die sie im rechtlich möglichen Rahmen u.a. für eine MSA gestützte Metaanalyse oder mehrschichtiges Lernen nutzen könnten. Dass dies ein vielversprechender Ansatz ist, wurde bereits über die Anwendung von MSA Verfahren zur Vorhersage chemischer Strukturen gezeigt. Es konnten die vorteilhaften Eigenschaften für ein gewähltes Anwendungsgebiet ermittelt werden [Hac11, Pol21]. Solche Eigenschaften sind beispielsweise eine geeignete Bandlücke für die organische Photovoltaik oder kristalline Eigenschaften für elektrische Energiespeicher [Che21]. Viele dieser Verfahren basieren auf der Dichtefunktionaltheorie [But18, Bar20b, Pol21], also der quantenmechanischen Lösung der Schrödingergleichung für ein Vielelektronensystem. Bereits diese Bestrebungen eröffneten ein neues Forschungsfeld mit einer noch größeren Menge an zu synthetisierenden Materialien, so dass u.a. untersucht wird, mit welcher Wahrscheinlichkeit diese Algorithmen sinnvolle Vorhersagen treffen [Kim20]. Auch wenn MSA auf Basis der Dichtefunktionaltheorie die Suche nach vielversprechenden Materialien im Vergleich zu konventionellen Methoden vorantreibt [Che20], so wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass die numerische Lösung der Schrödingergleichung für Vielelektronensysteme nur einer von vielen wichtigen Parametern ist.

Wie bereits im vorigen Abschnitt angedeutet, sollte bei den bestehenden Verfahren neben der Dichtefunktionaltheorie die Simulation der gegenseitigen Lage von Donor- und Akzeptormolekülen und -kristallen hinzugefügt werden, wenn zwei Moleküle für eine solche Kombination infrage kommen. Darauf aufbauend können theoretische Berechnungen der quantenmechanischen Zustände beispielsweise für den CT Zustand am Donor-Akzeptor-Übergang erfolgen. Diese Ergebnisse könnten im Weiteren eine Vorhersage der photoelektrischen Parameter einer OSC unter optimalen Bedingungen ermöglichen. Die in der vorliegenden Arbeit zur strukturellen Charakterisierung genutzten Verfahren sind hierbei sehr wichtig, da die Zwischenergebnisse aller genannten Schritte von experimenteller Seite validiert werden müssen. Dadurch werden die zuvor durchgeführten Berechnungen gegebenenfalls korrigiert beziehungsweise der Algorithmus verbessert.

Literaturverzeichnis

[Abd10] H. Abdi und L. J. Williams. *Principal Component Analysis*. WIREs Computational Statistics, **2** (4), 433–459. doi:10.1002/wics.101. 2010.

[Alb87] J. M. Albella, I. Montero und J. M. Martinez-Duart. *A Theory of Avalanche Breakdown during Anodic Oxidation*. Electrochimica Acta, **32** (2), 255–258. doi:10.1016/0013-4686(87)85032-6. 1987.

[Ald19] T. J. Aldrich, M. Matta, W. Zhu, S. M. Swick, C. L. Stern, G. C. Schatz, A. Facchetti, F. S. Melkonyan und T. J. Marks. *Fluorination Effects on Indacenodithienothiophene Acceptor Packing and Electronic Structure, End-Group Redistribution, and Solar Cell Photovoltaic Response*. Journal of the American Chemical Society, **141** (7), 3274–3287. doi:10.1021/jacs.8b13653. 2019.

[Ali20] M. Y. Aliouat, S. Escoubas, M. C. Benoudia, D. Ksenzov, D. Duché, E. Bènevent, C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, O. Thomas und S. Grigorian. *In Situ Measurements of the Structure and Strain of a π-Conjugated Semiconducting Polymer under Mechanical Load*. Journal of Applied Physics, **127** (4), 045108. doi:10.1063/1.5127226. 2020.

[And84] A. H. Andersen und A. C. Kak. *Simultaneous Algebraic Reconstruction Technique (SART): A Superior Implementation of the ART Algorithm*. Ultrasonic Imaging, **6** (1), 81–94. doi:10.1016/0161-7346(84)90008-7. 1984.

[Aoy17] Y. Aoyama, O. Douhéret, P. Leclère, D. Moerman, J. Mizukado, H. Suda, R. Lazzaroni und Y. Yoshida. *On the Influence of the Photo-Oxidation of P3HT on the Conductivity of Photoactive Film of P3HT:PCBM Bulk Heterojunctions*. Organic Electronics, **43**, 142–147. doi:10.1016/j.orgel.2017.01.025. 2017.

[AQ19] Y. Avalos Quiroz, J. Ackermann, C. Ruiz, D. Duché, J. Simon, P. Perkhun, O. Margeat, A. Rivaton, L. Cabau, O. Bardagot, U. Vongsaysy, M. Bertrand, R. Demadrille und C. Videlot-Ackermann. *Correlation of Detailed Photodegradation Study of ITIC Derivative Acceptors in Polymer Blends and Its Impact on the Stability*

in Polymer Solar Cells. In *Nanoge Fallmeeting.* doi:10.29363/nanoge.ngfm.2019.368. 2019.

[Arm21] A. Armin, W. Li, O. J. Sandberg, Z. Xiao, L. Ding, J. Nelson, D. Neher, K. Vandewal, S. Shoaee, T. Wang, H. Ade, T. Heumüller, C. Brabec und P. Meredith. *A History and Perspective of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Solar Cells.* Advanced Energy Materials, **n/a** (n/a), 2003570. doi:10.1002/aenm.202003570. 2021.

[Arn98] R. G. Arns. *The Other Transistor: Early History of the Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor.* Engineering Science & Education Journal, **7** (5), 233–240. doi:10.1049/esej:19980509. 1998.

[Bar48] J. Bardeen und W. H. Brattain. *The Transistor, A Semi-Conductor Triode.* Physical Review, **74** (2), 230–231. doi:10.1103/PhysRev.74.230. 1948.

[Bar03] J. A. Barker, C. M. Ramsdale und N. C. Greenham. *Modeling the Current-Voltage Characteristics of Bilayer Polymer Photovoltaic Devices.* Physical Review B, **67** (7), 075205. doi:10.1103/PhysRevB.67.075205. 2003.

[Bar17] D. Baran, R. S. Ashraf, D. A. Hanifi, M. Abdelsamie, N. Gasparini, J. A. Röhr, S. Holliday, A. Wadsworth, S. Lockett, M. Neophytou, C. J. M. Emmott, J. Nelson, C. J. Brabec, A. Amassian, A. Salleo, T. Kirchartz, J. R. Durrant und I. McCulloch. *Reducing the Efficiency–Stability–Cost Gap of Organic Photovoltaics with Highly Efficient and Stable Small Molecule Acceptor Ternary Solar Cells.* Nature Materials, **16** (3), 363–369. doi:10.1038/nmat4797. 2017.

[Bar18] E. Barulina. *Investigation of Stability of Highly Efficient Polymer Solar Cells as a Function of Device Structure and Interfacial Layers.* In *HOPV Roma.* 2018.

[Bar20a] M.-M. Barf, F. S. Benneckendorf, P. Reiser, R. Bäuerle, W. Köntges, L. Müller, M. Pfannmöller, S. Beck, E. Mankel, J. Freudenberg, D. Jänsch, J.-N. Tisserant, R. Lovrincic, R. R. Schröder, U. H. F. Bunz, A. Pucci, W. Jaegermann, W. Kowalsky und K. Müllen. *Compensation of Oxygen Doping in P-Type Organic Field-Effect Transistors Utilizing Immobilized n-Dopants.* Advanced Materials Technologies, **n/a** (n/a), 2000556. doi:10.1002/admt.202000556. 2020.

[Bar20b] D. H. Barrett und A. Haruna. *Artificial Intelligence and Machine Learning for Targeted Energy Storage Solutions.* Current Opinion in Electrochemistry, **21**, 160–166. doi:10.1016/j.coelec.2020.02.002. 2020.

[Bar21] K. U. Barthel. *Volume Viewer V2.01.* 2021.

[Bat02] P. E. Batson, N. Dellby und O. L. Krivanek. *Sub-Ångstrom Resolution Using Aberration Corrected Electron Optics.* Nature, **418** (6898), 617–620. doi:10.1038/nature00972. 2002.

[BD18] S. Ben Dkhil, M. Pfannmöller, R. R. Schröder, R. Alkarsifi, M. Gaceur, W. Köntges, H. Heidari, S. Bals, O. Margeat, J. Ackermann und C. Videlot-Ackermann. *Interplay of Interfacial Layers and Blend Composition To Reduce Thermal Degradation of Polymer Solar Cells at High Temperature.* ACS Applied Materials & Interfaces, **10** (4), 3874–3884. doi:10.1021/acsami.7b17021. 2018.

[BD20] S. Ben Dkhil, P. Perkhun, C. Luo, D. Müller, R. Alkarsifi, E. Barulina, Y. A. Avalos Quiroz, O. Margeat, S. T. Dubas, T. Koganezawa, D. Kuzuhara, N. Yoshimoto, C. Caddeo, A. Mattoni, B. Zimmermann, U. Würfel, M. Pfannmöller, S. Bals, J. Ackermann und C. Videlot-Ackermann. *Direct Correlation of Nanoscale Morphology and Device Performance to Study Photocurrent Generation in Donor-Enriched Phases of Polymer Solar Cells.* ACS Applied Materials & Interfaces, **12** (25), 28404–28415. doi:10.1021/acsami.0c05884. 2020.

[Ben19] L. Benatto und M. Koehler. *Effects of Fluorination on Exciton Binding Energy and Charge Transport of π-Conjugated Donor Polymers and the ITIC Molecular Acceptor: A Theoretical Study.* The Journal of Physical Chemistry C, **123** (11), 6395–6406. doi:10.1021/acs.jpcc.8b12261. 2019.

[Bet30] H. Bethe. *Zur Theorie Des Durchgangs Schneller Korpuskularstrahlen Durch Materie.* Annalen der Physik, **397** (3), 325–400. doi:10.1002/andp.19303970303. 1930.

[Bis06] C. M. Bishop. *Pattern recognition and machine learning.* https://cds.cern.ch/record/998831. 2006.

[Blo07] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster und D. E. Markov. *Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells.* Advanced Materials, **19** (12), 1551–1566. doi:10.1002/adma.200601093. 2007.

[Boh79] J. Bohm, R. Bülow, J. Neubüser, H. Wondratschek und H. Zassenhaus. *Crystallographic Groups of Four-Dimensional Space*. Kristall und Technik - John Wiley & Sons, **14** (5), 633–634. doi:10.1002/crat.19790140519. 1979.

[Bök20a] E. Böker, P. Brettschneider, A. Axtmann und N. Mohammadianbisheh. *Kooperation im Forschungsdatenmanagement : Dimensionen der Vernetzung im Forschungsdatenmanagement am Beispiel der baden-württembergischen Landesinitiative bw2FDM*. o-bib. Das offene Bibliotheksjournal / Herausgeber VDB, **7** (4), 1–12. doi:10.5282/o-bib/5636. 2020.

[Bök20b] E. Böker, D. von Suchodoletz, P. Brettschneider und F. Rapp. *Entwicklung in Baden-Württemberg: ORCID und ROR IDs als Standard für langfristige Personen- und Institutionen-Identifier*. Bausteine Forschungsdatenmanagement, **-** (2), 80–88. doi:10.17192/bfdm.2020.2.8272. 2020.

[Bon99] N. Bonnet, N. Brun und C. Colliex. *Extracting Information from Sequences of Spatially Resolved EELS Spectra Using Multivariate Statistical Analysis*. Ultramicroscopy, **77** (3), 97–112. doi:10.1016/S0304-3991(99)00042-X. 1999.

[Bos06] M. Bosman, M. Watanabe, D. T. L. Alexander und V. J. Keast. *Mapping Chemical and Bonding Information Using Multivariate Analysis of Electron Energy-Loss Spectrum Images*. Ultramicroscopy, **106** (11), 1024–1032. doi:10.1016/j.ultramic.2006.04.016. 2006.

[Bra50] A. Bravais. *Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace* (Bachelier, Paris). 1850.

[Bra13] W. H. Bragg und W. L. Bragg. *The Reflection of X-Rays by Crystals*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, **88** (605), 428–438. doi:10.1098/rspa.1913.0040. 1913.

[Bra84] R. Bracewell. *The Fast Hartley Transform*. Proceedings of the IEEE, **72** (8), 1010–1018. doi:10.1109/PROC.1984.12968. 1984.

[Bro24] L. de Broglie. *Recherches sur la théorie des Quanta*. Dissertation, Migration - université en cours d'affectation. 1924.

[Bur15] T. M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal und M. D. McGehee. *Beyond Langevin Recombination: How Equilibrium Between Free Carriers and Charge Transfer States Determines the Open-Circuit Voltage of*

Organic Solar Cells. Advanced Energy Materials, **5** (11), 1500123. doi: 10.1002/aenm.201500123. 2015.

[Bur20] Q. Burlingame, M. Ball und Y.-L. Loo. *It's Time to Focus on Organic Solar Cell Stability*. Nature Energy, **5** (12), 947–949. doi:10.1038/s41560-020-00732-2. 2020.

[Bus89] P. Buseck, J. Cowley und L. Eyring. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy: And Associated Techniques* (Oxford University Press). ISBN 978-0-19-536465-1. 1989.

[But30] S. Butterworth. *On the Theory of Filter Amplifiers*. Wireless Engineer, **7**, 536–541. 1930.

[But18] K. T. Butler, D. W. Davies, H. Cartwright, O. Isayev und A. Walsh. *Machine Learning for Molecular and Materials Science*. Nature, **559** (7715), 547–555. doi:10.1038/s41586-018-0337-2. 2018.

[Cad21] C. Caddeo, A. Filippetti, A. Bosin, C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann und A. Mattoni. *Theoretical Insight on PTB7:PC71BM, PTB7-Th:PC71BM and Si-PCPDTBT:PC71BM Interactions Governing Blend Nanoscale Morphology for Efficient Solar Cells*. Nano Energy, **82**, 105708. doi:10.1016/j.nanoen.2020.105708. 2021.

[Can94] L. R. Canfield, R. E. Vest, T. N. Woods und R. S. Korde. *Silicon Photodiodes with Integrated Thin-Film Filters for Selective Bandpasses in the Extreme Ultraviolet*. In *Ultraviolet Technology V*, Band 2282 (International Society for Optics and Photonics), 31–38. doi:10.1117/12.186628. 1994.

[Cas16] A. Casey, S. D. Dimitrov, P. Shakya-Tuladhar, Z. Fei, M. Nguyen, Y. Han, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant und M. Heeney. *Effect of Systematically Tuning Conjugated Donor Polymer Lowest Unoccupied Molecular Orbital Levels via Cyano Substitution on Organic Photovoltaic Device Performance*. Chemistry of Materials, **28** (14), 5110–5120. doi:10.1021/acs.chemmater.6b02030. 2016.

[Cha54] D. M. Chapin, C. S. Fuller und G. L. Pearson. *A New Silicon P-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*. Journal of Applied Physics, **25** (5), 676–677. doi:10.1063/1.1721711. 1954.

[Cha16] A. Chapel, S. B. Dkhil, S. Therias, J. L. Gardette, D. Hannani, G. Poize, M. Gaceur, S. M. Shah, P. Wong-Wah-Chung,

C. Videlot-Ackermann, O. Margeat, A. Rivaton und J. Ackermann. *Effect of ZnO Nanoparticles on the Photochemical and Electronic Stability of P3HT Used in Polymer Solar Cells.* Solar Energy Materials and Solar Cells, **155**, 79–87. doi:10.1016/j.solmat.2016.04.052. 2016.

[Che07] S. Chernenko. *Fast Fourier Transform — FFT.* Librow. 2007.

[Che08] D. Cheyns, J. Poortmans, P. Heremans, C. Deibel, S. Verlaak, B. P. Rand und J. Genoe. *Analytical Model for the Open-Circuit Voltage and Its Associated Resistance in Organic Planar Heterojunction Solar Cells.* Physical Review B, **77** (16), 165332. doi:10.1103/PhysRevB.77.165332. 2008.

[Che14] S. Chen, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J. R. Reynolds und F. So. *Dielectric Effect on the Photovoltage Loss in Organic Photovoltaic Cells.* Advanced Materials, **26** (35), 6125–6131. doi:10.1002/adma.201401987. 2014.

[Che16a] P. Cheng, C. Yan, T.-K. Lau, J. Mai, X. Lu und X. Zhan. *Molecular Lock: A Versatile Key to Enhance Efficiency and Stability of Organic Solar Cells.* Advanced Materials, **28** (28), 5822–5829. doi:10.1002/adma.201600426. 2016.

[Che16b] P. Cheng und X. Zhan. *Stability of Organic Solar Cells: Challenges and Strategies.* Chemical Society Reviews, **45** (9), 2544–2582. doi:10.1039/C5CS00593K. 2016.

[Che20] G. Chen, Z. Shen, A. Iyer, U. F. Ghumman, S. Tang, J. Bi, W. Chen und Y. Li. *Machine-Learning-Assisted De Novo Design of Organic Molecules and Polymers: Opportunities and Challenges.* Polymers, **12**, 163. doi:10.3390/polym12010163. 2020.

[Che21] C. Chen, Y. Zuo, W. Ye, X. Li und S. P. Ong. *Learning Properties of Ordered and Disordered Materials from Multi-Fidelity Data.* Nature Computational Science, **1** (1), 46–53. doi:10.1038/s43588-020-00002-x. 2021.

[Chi14] D. Chi, S. Qu, Z. Wang und J. Wang. *High Efficiency P3HT:PCBM Solar Cells with an Inserted PCBM Layer.* Journal of Materials Chemistry C, **2** (22), 4383–4387. doi:10.1039/C4TC00003J. 2014.

[Cla10] T. M. Clarke und J. R. Durrant. *Charge Photogeneration in Organic Solar Cells.* Chemical Reviews, **110** (11), 6736–6767. doi:10.1021/cr900271s. 2010.

[Cle03] W. Clemens und W. Fix. *Vom organischen Transistor zum Plastik-Chip.* Physik Journal, 6. 2003.

[Col11] B. A. Collins, J. R. Tumbleston und H. Ade. *Miscibility, Crystallinity, and Phase Development in P3HT/PCBM Solar Cells: Toward an Enlightened Understanding of Device Morphology and Stability.* The Journal of Physical Chemistry Letters, **2** (24), 3135–3145. doi: 10.1021/jz2014902. 2011.

[Cro68] D. T. Cromer und J. B. Mann. *X-Ray Scattering Factors Computed from Numerical Hartree–Fock Wave Functions.* Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, **24** (2), 321–324. doi:10.1107/S0567739468000550. 1968.

[Cro70] R. A. Crowther, D. J. DeRosier und A. Klug. *The Reconstruction of a Three-Dimensional Structure from Projections and Its Application to Electron Microscopy.* Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. doi:10.1098/rspa.1970.0119. 1970.

[Cui18] Y. Cui, S. Zhang, N. Liang, J. Kong, C. Yang, H. Yao, L. Ma und J. Hou. *Toward Efficient Polymer Solar Cells Processed by a Solution-Processed Layer-By-Layer Approach.* Advanced Materials, **30** (34), 1802499. doi:10.1002/adma.201802499. 2018.

[Cui19] Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, L. Hong, K. Xian, B. Xu, S. Zhang, J. Peng, Z. Wei, F. Gao und J. Hou. *Over 16% Efficiency Organic Photovoltaic Cells Enabled by a Chlorinated Acceptor with Increased Open-Circuit Voltages.* Nature Communications, **10** (1), 2515. doi:10.1038/s41467-019-10351-5. 2019.

[Dai17] S. Dai, F. Zhao, Q. Zhang, T.-K. Lau, T. Li, K. Liu, Q. Ling, C. Wang, X. Lu, W. You und X. Zhan. *Fused Nonacyclic Electron Acceptors for Efficient Polymer Solar Cells.* Journal of the American Chemical Society, **139** (3), 1336–1343. doi:10.1021/jacs.6b12755. 2017.

[Dan11] M. T. Dang, L. Hirsch und G. Wantz. *P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research.* Advanced Materials, **23** (31), 3597–3602. doi:10.1002/adma.201100792. 2011.

[de 04] B.-J. de Gans, P. C. Duineveld und U. S. Schubert. *Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments.* Advanced Materials, **16** (3), 203–213. doi:10.1002/adma.200300385. 2004.

[Deb16] P. Debye und P. Scherrer. *Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I.* Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, **1916**, 1–15. 1916.

[Den09] G. Dennler, M. C. Scharber und C. J. Brabec. *Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells.* Advanced Materials, **21** (13), 1323–1338. doi:10.1002/adma.200801283. 2009.

[Dit73] R. W. Ditchfield, D. T. Grubb und M. J. Whelan. *Electron Energy Loss Studies of Polymers during Radiation Damage.* The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, **27** (6), 1267–1280. doi:10.1080/14786437308226885. 1973.

[Dji14] T. K. Djidjou, D. A. Bevans, S. Li und A. Rogachev. *Observation of Shot Noise in Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes.* IEEE Transactions on Electron Devices, **61** (9), 3252–3257. doi:10.1109/TED.2014.2339856. 2014.

[Dod17] S. O. Dodonova, P. Aderhold, J. Kopp, I. Ganeva, S. Röhling, W. J. H. Hagen, I. Sinning, F. Wieland und J. A. G. Briggs. *9Å Structure of the COPI Coat Reveals That the Arf1 GTPase Occupies Two Contrasting Molecular Environments.* eLife, **6**, e26691. doi:10.7554/eLife.26691. 2017.

[Don19] S. Dong, K. Zhang, B. Xie, J. Xiao, H.-L. Yip, H. Yan, F. Huang und Y. Cao. *High-Performance Large-Area Organic Solar Cells Enabled by Sequential Bilayer Processing via Nonhalogenated Solvents.* Advanced Energy Materials, **9** (1), 1802832. doi:10.1002/aenm.201802832. 2019.

[Dre03] A. Dreuw, G. R. Fleming und M. Head-Gordon. *Charge-Transfer State as a Possible Signature of a Zeaxanthin-Chlorophyll Dimer in the Non-Photochemical Quenching Process in Green Plants.* The Journal of Physical Chemistry B, **107** (27), 6500–6503. doi:10.1021/jp034562r. 2003.

[Dru11] L. F. Drummy, R. J. Davis, D. L. Moore, M. Durstock, R. A. Vaia und J. W. P. Hsu. *Molecular-Scale and Nanoscale Morphology of P3HT:PCBM Bulk Heterojunctions: Energy-Filtered TEM and Low-Dose HREM.* Chemistry of Materials, **23** (3), 907–912. doi:10.1021/cm102463t. 2011.

[Dua20] L. Duan und A. Uddin. *Progress in Stability of Organic Solar Cells.* Advanced Science, **7** (11), 1903259. doi:10.1002/advs.201903259. 2020.

[Dup11] A. Dupuis, A. Tournebize, P.-O. Bussière, A. Rivaton und J.-L. Gardette. *Morphology and Photochemical Stability of P3HT:PCBM Active Layers of Organic Solar Cells.* The European Physical Journal Applied Physics, **56** (3), 34104. doi:10.1051/epjap/2011110132. 2011.

[Ege04] R. F. Egerton, P. Li und M. Malac. *Radiation Damage in the TEM and SEM.* Micron, **35** (6), 399–409. doi:10.1016/j.micron.2004.02.003. 2004.

[Ege07] R. F. Egerton. *Limits to the Spatial, Energy and Momentum Resolution of Electron Energy-Loss Spectroscopy.* Ultramicroscopy, **107** (8), 575–586. doi:10.1016/j.ultramic.2006.11.005. 2007.

[Ege08] R. F. Egerton, F. Wang, M. Malac, M. S. Moreno und F. Hofer. *Fourier-Ratio Deconvolution and Its Bayesian Equivalent.* Micron, **39** (6), 642–647. doi:10.1016/j.micron.2007.10.004. 2008.

[Ege09] R. Egerton. *Electron Energy Loss Spectroscopy in the TEM.* REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS Rep. Prog. Phys, **72**, 16502–25. doi:10.1088/0034-4885/72/1/016502. 2009.

[Ege11] R. F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Springer US), third Auflage. ISBN 978-1-4419-9582-7. doi:10.1007/978-1-4419-9583-4. 2011.

[Ege12] R. F. Egerton, S. Lazar und M. Libera. *Delocalized Radiation Damage in Polymers.* Micron, **43** (1), 2–7. doi:10.1016/j.micron.2011.05.007. 2012.

[Ege13] R. F. Egerton. *Control of Radiation Damage in the TEM.* Ultramicroscopy, **127**, 100–108. doi:10.1016/j.ultramic.2012.07.006. 2013.

[Egg15] T. M. Eggenhuisen, Y. Galagan, A. F. K. V. Biezemans, T. M. W. L. Slaats, W. P. Voorthuijzen, S. Kommeren, S. Shanmugam, J. P. Teunissen, A. Hadipour, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, M. J. J. Coenen, J. Gilot, R. Andriessen und W. A. Groen. *High Efficiency, Fully Inkjet Printed Organic Solar Cells with Freedom of Design.* Journal of Materials Chemistry A, **3** (14), 7255–7262. doi:10.1039/C5TA00540J. 2015.

[Egg18] F. Eggert, P. P. Camus, M. Schleifer und F. Reinauer. *Benefits from Bremsstrahlung Distribution Evaluation to Get Unknown Information from Specimen in SEM and TEM.* IOP Conference Series: Materials

Science and Engineering, **304**, 012005. doi:10.1088/1757-899X/304/1/012005. 2018.

[Eis18] J. Eisele, B. Schindler, D. Preikszas und R. R. Schroder. *Bayesian Analysis of Electron Spectroscopic SEM Images.* Microscopy and Microanalysis, **24** (S1), 574–575. doi:10.1017/S1431927618003367. 2018.

[Eth14] M. K. Etherington, J. Wang, P. C. Y. Chow und N. C. Greenham. *Recombination Pathways in Polymer:Fullerene Photovoltaics Observed through Spin Polarization Measurements.* Applied Physics Letters, **104** (6), 063304. doi:10.1063/1.4865203. 2014.

[Etx15] I. Etxebarria, J. Ajuria und R. Pacios. *Polymer:Fullerene Solar Cells: Materials, Processing Issues, and Cell Layouts to Reach Power Conversion Efficiency over 10%, a Review.* Journal of Photonics for Energy, **5** (1), 057214. doi:10.1117/1.JPE.5.057214. 2015.

[Eul76] L. Euler. *Formulae Generales pro Translatione Quacunque Corporum Rigidorum.* Novi Commentarii academiae scientiarum Petropolitanae, 189–207. 1776.

[Ewa13] P. P. Ewald. *Zur Theorie Der Interferenzen Der Röntgenstrahlen in Kristallen.* Physikalische Zeitschrift - Springer Verlag, **11**, 465–472. 1913.

[Fan18] Q. Fan, W. Su, Y. Wang, B. Guo, Y. Jiang, X. Guo, F. Liu, T. P. Russell, M. Zhang und Y. Li. *Synergistic Effect of Fluorination on Both Donor and Acceptor Materials for High Performance Non-Fullerene Polymer Solar Cells with 13.5% Efficiency.* Science China Chemistry, **61** (5), 531–537. doi:10.1007/s11426-017-9199-1. 2018.

[Fan19] B. Fan, D. Zhang, M. Li, W. Zhong, Z. Zeng, L. Ying, F. Huang und Y. Cao. *Achieving over 16% Efficiency for Single-Junction Organic Solar Cells.* Science China Chemistry, **62** (6), 746–752. doi:10.1007/s11426-019-9457-5. 2019.

[Fen17] H. Feng, N. Qiu, X. Wang, Y. Wang, B. Kan, X. Wan, M. Zhang, A. Xia, C. Li, F. Liu, H. Zhang und Y. Chen. *An A-D-A Type Small-Molecule Electron Acceptor with End-Extended Conjugation for High Performance Organic Solar Cells.* Chemistry of Materials, **29** (18), 7908–7917. doi:10.1021/acs.chemmater.7b02811. 2017.

[Fer08] A. J. Ferguson, N. Kopidakis, S. E. Shaheen und G. Rumbles. *Quenching of Excitons by Holes in Poly(3-Hexylthiophene) Films.* The

Journal of Physical Chemistry C, **112** (26), 9865–9871. doi:10.1021/jp7113412. 2008.

[Fir20] Y. Firdaus, V. M. Le Corre, S. Karuthedath, W. Liu, A. Markina, W. Huang, S. Chattopadhyay, M. M. Nahid, M. I. Nugraha, Y. Lin, A. Seitkhan, A. Basu, W. Zhang, I. McCulloch, H. Ade, J. Labram, F. Laquai, D. Andrienko, L. J. A. Koster und T. D. Anthopoulos. *Long-Range Exciton Diffusion in Molecular Non-Fullerene Acceptors*. Nature Communications, **11** (1), 5220. doi:10.1038/s41467-020-19029-9. 2020.

[For05] T. A. Ford, I. Avilov, D. Beljonne und N. C. Greenham. *Enhanced Triplet Exciton Generation in Polyfluorene Blends*. Physical Review B, **71** (12), 125212. doi:10.1103/PhysRevB.71.125212. 2005.

[Fou22] J.-B.-J. Fourier. *Théorie analytique de la chaleur* (F. Didot). 1822.

[Fra92] J. Frank und B. F. McEwen. *Alignment by Cross-Correlation*. In J. Frank (Herausgeber), *Electron Tomography: Three-Dimensional Imaging with the Transmission Electron Microscope* (Springer US, Boston, MA), 205–213. ISBN 978-1-4757-2163-8. doi:10.1007/978-1-4757-2163-8_9. 1992.

[Fra20] Francisco de la Pena, E. Prestat, V. T. Fauske, P. Burdet, P. Jokubauskas, M. Nord, T. Furnival, T. Ostasevicius, K. E. MacArthur, D. N. Johnstone, M. Sarahan, J. Lähnemann, J. Taillon, pquinn-dls, V. Migunov, A. Eljarrat, T. Aarholt, J. Caron, S. Mazzucco, B. Martineau, S. Somnath, T. Poon, M. Walls, T. Slater, F. Winkler, N. Tappy, G. Donval, J. C. Myers, R. McLeod und E. R. Hoglund. *Hyperspy/Hyperspy: HyperSpy 1.6.0*. Zenodo. doi:10.5281/zenodo.3973513. 2020.

[Fre31] J. Frenkel. *On the Transformation of Light into Heat in Solids. I.* Physical Review, **37** (1), 17–44. doi:10.1103/PhysRev.37.17. 1931.

[Fre05] B. Freitag, S. Kujawa, P. M. Mul, J. Ringnalda und P. C. Tiemeijer. *Breaking the Spherical and Chromatic Aberration Barrier in Transmission Electron Microscopy*. Ultramicroscopy, **102** (3), 209–214. doi:10.1016/j.ultramic.2004.09.013. 2005.

[Fre19] D. Fredj, R. Alkarsifi, F. Pourcin, X. Liu, N. C. Boudjada, P. Pierron, A. Nourdine, M. Boujelbene, M. Fahlman, C. Videlot-Ackermann, L. Flandin, S. Ben Dkhil, O. Margeat

und J. Ackermann. *New Antimony-Based Organic–Inorganic Hybrid Material as Electron Extraction Layer for Efficient and Stable Polymer Solar Cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, **11** (47), 44820–44828. doi:10.1021/acsami.9b12409. 2019.

[Fri13] W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue. *Interferenzerscheinungen Bei Röntgenstrahlen*. Annalen der Physik, **346** (10), 971–988. doi:10.1002/andp.19133461004. 1913.

[Gan12] L. Gan und G. J. Jensen. *Electron Tomography of Cells*. Quarterly Reviews of Biophysics, **45** (1), 27–56. doi:10.1017/S0033583511000102. 2012.

[Gan17] R. Ganesamoorthy, G. Sathiyan und P. Sakthivel. *Review: Fullerene Based Acceptors for Efficient Bulk Heterojunction Organic Solar Cell Applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **161**, 102–148. doi:10.1016/j.solmat.2016.11.024. 2017.

[Gao19] B. Gao, H. Yao, L. Hong und J. Hou. *Efficient Organic Solar Cells with a High Open-Circuit Voltage of 1.34 V*. Chinese Journal of Chemistry, **37** (11), 1153–1157. doi:10.1002/cjoc.201900269. 2019.

[Gar10] S. R. Garrity, L. A. Vierling und K. Bickford. *A Simple Filtered Photodiode Instrument for Continuous Measurement of Narrowband NDVI and PRI over Vegetated Canopies*. Agricultural and Forest Meteorology, **150** (3), 489–496. doi:10.1016/j.agrformet.2010.01.004. 2010.

[Gav17] M. Gavish und D. L. Donoho. *Optimal Shrinkage of Singular Values*. IEEE Transactions on Information Theory, **63** (4), 2137–2152. doi:10.1109/TIT.2017.2653801. 2017.

[Gha21] M. Ghasemi, N. Balar, Z. Peng, H. Hu, Y. Qin, T. Kim, J. J. Rech, M. Bidwell, W. Mask, I. McCulloch, W. You, A. Amassian, C. Risko, B. T. O'Connor und H. Ade. *A Molecular Interaction–Diffusion Framework for Predicting Organic Solar Cell Stability*. Nature Materials, **20** (4), 525–532. doi:10.1038/s41563-020-00872-6. 2021.

[Gia05] L. A. Giannuzzi, R. Geurts und J. Ringnalda. *2 keV Ga+ FIB Milling for Reducing Amorphous Damage in Silicon*. Microscopy and Microanalysis, **11** (S02), 828–829. doi:10.1017/S1431927605507797. 2005.

[Gil72] P. Gilbert. *Iterative Methods for the Three-Dimensional Reconstruction of an Object from Projections*. Journal of Theoretical Biology, **36** (1), 105–117. doi:10.1016/0022-5193(72)90180-4. 1972.

[Gir10] R. Giridharagopal und D. S. Ginger. *Characterizing Morphology in Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Systems.* The Journal of Physical Chemistry Letters, **1** (7), 1160–1169. doi:10.1021/jz100100p. 2010.

[Gla78] R. M. Glaeser und K. A. Taylor. *Radiation Damage Relative to Transmission Electron Microscopy of Biological Specimens at Low Temperature: A Review.* Journal of Microscopy, **112** (1), 127–138. doi:10.1111/j.1365-2818.1978.tb01160.x. 1978.

[Glo11] E. D. Glowacki, L. Leonat, G. Voss, M. Bodea, Z. Bozkurt, M. Irimia-Vladu, S. Bauer und N. S. Sariciftci. *Natural and Nature-Inspired Semiconductors for Organic Electronics.* In *Organic Semiconductors in Sensors and Bioelectronics IV*, Band 8118 (International Society for Optics and Photonics), 81180M. doi:10.1117/12.892467. 2011.

[Gor00] Y. S. Gordeev, V. M. Mikushkin und V. V. Shnitov. *Effect of Electron Irradiation on the Spectra of Elementary Excitations in C60 Fullerite.* Physics of the Solid State, **42** (2), 381–387. doi:10.1134/1.1131217. 2000.

[Gor06] L. Goris, A. Poruba, L. Hod'ákova, M. Vaněček, K. Haenen, M. Nesládek, P. Wagner, D. Vanderzande, L. De Schepper und J. V. Manca. *Observation of the Subgap Optical Absorption in Polymer-Fullerene Blend Solar Cells.* Applied Physics Letters, **88** (5), 052113. doi:10.1063/1.2171492. 2006.

[Gor11] B. Goris, S. Bals, W. Van den Broek, J. Verbeeck und G. Van Tendeloo. *Exploring Different Inelastic Projection Mechanisms for Electron Tomography.* Ultramicroscopy, **111** (8), 1262–1267. doi:10.1016/j.ultramic.2011.02.007. 2011.

[Gou51] F. S. Goucher, G. L. Pearson, M. Sparks, G. K. Teal und W. Shockley. *Theory and Experiment for a Germanium P-n Junction.* Physical Review, **81** (4), 637–638. doi:10.1103/PhysRev.81.637.2. 1951.

[Gud21] B. Gudden und R. Pohl. *Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinkblende.* Zeitschrift für Physik, **5** (2), 176–181. doi:10.1007/BF01329251. 1921.

[Gue15] A. Guerrero, M. Pfannmöller, A. Kovalenko, T. S. Ripolles, H. Heidari, S. Bals, L.-D. Kaufmann, J. Bisquert und G. Garcia-Belmonte. *Nanoscale Mapping by Electron Energy-Loss*

Spectroscopy Reveals Evolution of Organic Solar Cell Contact Selectivity. Organic Electronics, **16**, 227–233. doi:10.1016/j.orgel.2014.11.007. 2015.

[Guo13] C. Guo, D. R. Kozub, S. Vajjala Kesava, C. Wang, A. Hexemer und E. D. Gomez. *Signatures of Multiphase Formation in the Active Layer of Organic Solar Cells from Resonant Soft X-Ray Scattering.* ACS Macro Letters, **2** (3), 185–189. doi:10.1021/mz300547x. 2013.

[Guo21] X. Guo, Q. Fan, J. Wu, G. Li, Z. Peng, W. Su, J. Lin, L. Hou, Y. Qin, H. Ade, L. Ye, M. Zhang und Y. Li. *Optimized Active Layer Morphologies via Ternary Copolymerization of Polymer Donors for 17.6 % Efficiency Organic Solar Cells with Enhanced Fill Factor.* Angewandte Chemie International Edition, **60** (5), 2322–2329. doi:10.1002/anie.202010596. 2021.

[Gut59] H. Gutsche, K. Reuschel und H. Schweickert. *Vorrichtung Zur Gewinnung Reinsten Halbleitermaterials Fuer Elektrotechnische Zwecke.* 1959.

[Hac11] J. Hachmann, R. Olivares-Amaya, S. Atahan-Evrenk, C. Amador-Bedolla, R. S. Sánchez-Carrera, A. Gold-Parker, L. Vogt, A. M. Brockway und A. Aspuru-Guzik. *The Harvard Clean Energy Project: Large-Scale Computational Screening and Design of Organic Photovoltaics on the World Community Grid.* The Journal of Physical Chemistry Letters, **2** (17), 2241–2251. doi:10.1021/jz200866s. 2011.

[Hag17] W. J. H. Hagen, W. Wan und J. A. G. Briggs. *Implementation of a Cryo-Electron Tomography Tilt-Scheme Optimized for High Resolution Subtomogram Averaging.* Journal of Structural Biology, **197** (2), 191–198. doi:10.1016/j.jsb.2016.06.007. 2017.

[Hai98] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius und K. Urban. *Electron Microscopy Image Enhanced.* Nature, **392** (6678), 768–769. doi:10.1038/33823. 1998.

[Hai08] M. Haider, H. Müller, S. Uhlemann, J. Zach, U. Loebau und R. Hoeschen. *Prerequisites for a Cc/Cs-Corrected Ultrahigh-Resolution TEM.* Ultramicroscopy, **108** (3), 167–178. doi:10.1016/j.ultramic.2007.07.007. 2008.

[Hal66] C. E. Hall. *Introduction to Electron Microscopy.* International Series in Pure and Applied Physics (McGraw-Hill, New York), second edition. Auflage. 1966.

[Han17] G. Han, Y. Guo, X. Song, Y. Wang und Y. Yi. *Terminal π–π Stacking Determines Three-Dimensional Molecular Packing and Isotropic Charge Transport in an A–π–A Electron Acceptor for Non-Fullerene Organic Solar Cells*. Journal of Materials Chemistry C, **5** (20), 4852–4857. doi:10.1039/C7TC01310H. 2017.

[Han18] G. Han, Y. Guo, X. Ma und Y. Yi. *Atomistic Insight Into Donor/Acceptor Interfaces in High-Efficiency Nonfullerene Organic Solar Cells*. Solar RRL, **2** (11), 1800190. doi:10.1002/solr.201800190. 2018.

[He12] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu und Y. Cao. *Enhanced Power-Conversion Efficiency in Polymer Solar Cells Using an Inverted Device Structure*. Nature Photonics, **6** (9), 591–595. doi:10.1038/nphoton.2012.190. 2012.

[Hee88] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer und W. P. Su. *Solitons in Conducting Polymers*. Reviews of Modern Physics, **60** (3), 781–850. doi:10.1103/RevModPhys.60.781. 1988.

[Hee01] A. J. Heeger. *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials*. The Journal of Physical Chemistry B, **105** (36), 8475–8491. doi:10.1021/jp011611w. 2001.

[Hei64] R. D. Heidenreich. *Fundamentals of Transmission Electron Microscope* (Interscience Publisher New York). 1964.

[Het04] C. Hetherington. *Aberration Correction for TEM*. Materials Today, **7** (12), 50–55. doi:10.1016/S1369-7021(04)00571-1. 2004.

[Hew79] E. Hewitt und R. E. Hewitt. *The Gibbs-Wilbraham Phenomenon: An Episode in Fourier Analysis*. Archive for History of Exact Sciences, **21** (2), 129–160. doi:10.1007/BF00330404. 1979.

[Hin20] T. F. Hinrichsen, C. C. S. Chan, C. Ma, D. Paleček, A. Gillett, S. Chen, X. Zou, G. Zhang, H.-L. Yip, K. S. Wong, R. H. Friend, H. Yan, A. Rao und P. C. Y. Chow. *Long-Lived and Disorder-Free Charge Transfer States Enable Endothermic Charge Separation in Efficient Non-Fullerene Organic Solar Cells*. Nature Communications, **11** (1), 5617. doi:10.1038/s41467-020-19332-5. 2020.

[Hor94] S. Horiuchi. *Fundamentals of High-Resolution Transmission Electron Microscopy* (North-Holland). ISBN 978-0-444-88744-3. 1994.

[Hor98] G. Horowitz, R. Hajlaoui und F. Kouki. *An Analytical Model for the Organic Field-Effect Transistor in the Depletion Mode. Application to Sexithiophene Films and Single Crystals.* The European Physical Journal Applied Physics, **1** (3), 361–367. doi:10.1051/epjap:1998157. 1998.

[Hou18] J. Hou, O. Inganäs, R. H. Friend und F. Gao. *Organic Solar Cells Based on Non-Fullerene Acceptors.* Nature Materials, **17** (2), 119–128. doi:10.1038/nmat5063. 2018.

[Inc15] G. Inc. *EELS.Info: EELS Atlas. [Accessed 04.05.2021].* https://eels.info/atlas/hydrogen. 2015.

[Jod17] A. D. Jodlowski, C. Roldán-Carmona, G. Grancini, M. Salado, M. Ralaiarisoa, S. Ahmad, N. Koch, L. Camacho, G. de Miguel und M. K. Nazeeruddin. *Large Guanidinium Cation Mixed with Methylammonium in Lead Iodide Perovskites for 19% Efficient Solar Cells.* Nature Energy, **2** (12), 972–979. doi:10.1038/s41560-017-0054-3. 2017.

[Jør12] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen und F. C. Krebs. *Stability of Polymer Solar Cells.* Advanced Materials, **24** (5), 580–612. doi:10.1002/adma.201104187. 2012.

[Kai10] T. Kaiserfeld. *Walter Schottky, Atomtheoretiker Und Elektrotechniker: Sein Leben Und Werk Bis Ins Jahr 1941 (Review).* Technology and Culture, **51** (3), 754–756. doi:10.1353/tech.2010.0020. 2010.

[Kam21a] J. A. Kammerer. *Elektronenmikroskopie an nanostrukturierten Energiematerialien.* Dissertation, Karlsruher Instituts für Technologie, Karlsruhe. 2021.

[Kam21b] J. A. Kammerer, X. Duan, F. Neubrech, R. R. Schröder, N. Liu und M. Pfannmöller. *Stabilizing γ-MgH2 at Nanotwins in Mechanically Constrained Nanoparticles.* Advanced Materials, **33** (11), 2008259. doi:10.1002/adma.202008259. 2021.

[Kas20] T. Kastinen und T. I. Hukka. *Charge Transfer Characteristics of Fullerene-Free Polymer Solar Cells via Multi-State Electronic Coupling Treatment.* Sustainable Energy & Fuels, **4** (8), 4137–4157. doi:10.1039/D0SE00306A. 2020.

[Kes14] S. V. Kesava, Z. Fei, A. D. Rimshaw, C. Wang, A. Hexemer, J. B. Asbury, M. Heeney und E. D. Gomez. *Domain Compositions and Fullerene Aggregation Govern Charge Photogeneration in Polymer/Fullerene Solar Cells.* Advanced Energy Materials, **4** (11), 1400116. doi:10.1002/aenm.201400116. 2014.

[Kim06] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha und M. Ree. *A Strong Regioregularity Effect in Self-Organizing Conjugated Polymer Films and High-Efficiency Polythiophene:Fullerene Solar Cells.* Nature Materials, **5** (3), 197–203. doi:10.1038/nmat1574. 2006.

[Kim15] W. Kim, J. K. Kim, E. Kim, T. K. Ahn, D. H. Wang und J. H. Park. *Conflicted Effects of a Solvent Additive on PTB7:PC71BM Bulk Heterojunction Solar Cells.* The Journal of Physical Chemistry C, **119** (11), 5954–5961. doi:10.1021/jp510996w. 2015.

[Kim17] E. Kim, K. Huang, A. Saunders, A. McCallum, G. Ceder und E. Olivetti. *Materials Synthesis Insights from Scientific Literature via Text Extraction and Machine Learning.* Chemistry of Materials, **29** (21), 9436–9444. doi:10.1021/acs.chemmater.7b03500. 2017.

[Kim20] Y. Kim, E. Kim, E. Antono, B. Meredig und J. Ling. *Machine-Learned Metrics for Predicting the Likelihood of Success in Materials Discovery.* npj Computational Materials, **6** (1), 1–9. doi:10.1038/s41524-020-00401-8. 2020.

[Kle10] H. Kleemann, R. Gutierrez, F. Lindner, S. Avdoshenko, P. D. Manrique, B. Lüssem, G. Cuniberti und K. Leo. *Organic Zener Diodes: Tunneling across the Gap in Organic Semiconductor Materials.* Nano Letters, **10** (12), 4929–4934. doi:10.1021/nl102916n. 2010.

[Koh08] H. Kohl und L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy.* Springer Series in Optical Sciences (Springer, New York, NY). ISBN 978-0-387-34758-5. doi:10.1007/978-0-387-40093-8_8. 2008.

[Koh12] P. Kohn, S. Huettner, H. Komber, V. Senkovskyy, R. Tkachov, A. Kiriy, R. H. Friend, U. Steiner, W. T. S. Huck, J.-U. Sommer und M. Sommer. *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 the American Chemical Society, **134** (10), 4790–4805. doi:10.1021/ja210871j. 2012.

[Kön20] W. Köntges, P. Perkhun, J. Kammerer, R. Alkarsifi, U. Würfel, O. Margeat, C. Videlot-Ackermann, J.-J. Simon, R. R. Schröder, J. Ackermann und M. Pfannmöller. *Visualizing Morphological Principles for Efficient Photocurrent Generation in Organic*

Non-Fullerene Acceptor Blends. Energy & Environmental Science, **13** (4), 1259–1268. doi:10.1039/C9EE03535D. 2020.

[Kot98] G. Kothleitner und F. Hofer. *Optimization of the Signal to Noise Ratio in EFTEM Elemental Maps with Regard to Different Ionization Edge Types*. Micron, **29** (5), 349–357. doi:10.1016/S0968-4328(98)00014-6. 1998.

[Kov14] L. Kováčik, S. Keïeche, J. L. Höög, P. Jůda, P. Matula und I. Raška. *A Simple Fourier Filter for Suppression of the Missing Wedge Ray Artefacts in Single-Axis Electron Tomographic Reconstructions*. Journal of Structural Biology, **186** (1), 141–152. doi:10.1016/j.jsb.2014.02.004. 2014.

[Kra23] H. A. Kramers. *XCIII. On the Theory of X-Ray Absorption and of the Continuous X-Ray Spectrum*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, **46** (275), 836–871. doi:10.1080/14786442308565244. 1923.

[Kre96] J. R. Kremer, D. N. Mastronarde und J. R. McIntosh. *Computer Visualization of Three-Dimensional Image Data Using IMOD*. Journal of Structural Biology, **116** (1), 71–76. doi:10.1006/jsbi.1996.0013. 1996.

[Krö20] J. Kröger und K. Wedlich-Zachodin. *Das Beteiligungsmodell von forschungsdaten.info: Ein kleines ABC der Nachhaltigkeit*. Bausteine Forschungsdatenmanagement, **-** (1), 86–95. doi:10.17192/bfdm.2020.1.8160. 2020.

[Kue18] B. Kuei und E. D. Gomez. *Elucidating Mechanisms for Electron Beam Damage in Conjugated Polymers*. Microscopy and Microanalysis, **24** (S1), 1988–1989. doi:10.1017/S1431927618010425. 2018.

[Kue20] B. Kuei, C. Bator und E. D. Gomez. *Imaging 0.36 Nm Lattice Planes in Conjugated Polymers by Minimizing Beam Damage*. Macromolecules, **53** (19), 8296–8302. doi:10.1021/acs.macromol.0c01082. 2020.

[Kue21] B. Kuei und E. D. Gomez. *Pushing the Limits of High-Resolution Polymer Microscopy Using Antioxidants*. Nature Communications, **12** (1), 153. doi:10.1038/s41467-020-20363-1. 2021.

[Kuj90] S. Kujawa, D. Krahl, H. Niedrig und E. Zeitler. *Second-Rank Aberrations of a Magnetic Imaging Energy Filter : Measurement and Correction*. Second-rank aberrations of a magnetic imaging energy filter : measurement and correction, **86** (2), 39–46. 1990.

[Kum90] S. Kumar und W. W. Adams. *Electron Beam Damage in High Temperature Polymers*. Polymer, **31** (1), 15–19. doi:10.1016/0032-3861(90)90341-U. 1990.

[Kum14] A. Kumar, J. Hasan, A. Majji, A. Avhale, S. Gopinathan, P. Sharma, D. Tarange, R. Bajpai und A. Kumar. *Continuous-Flow Synthesis of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene): Ultrafast Polymerization with High Throughput and Low Polydispersity Index*. Journal of Flow Chemistry, **4** (4), 206–210. doi:10.1556/jfc-d-14-00009. 2014.

[Lec77] J. Lecante, Y. Ballu und D. M. Newns. *Electron-Surface-Plasmon Scattering Using a Parabolic Nontouching Trajectory*. Physical Review Letters, **38** (1), 36–40. doi:10.1103/PhysRevLett.38.36. 1977.

[Lee99] D. D. Lee und H. S. Seung. *Learning the Parts of Objects by Non-Negative Matrix Factorization*. Nature, **401** (6755), 788–791. doi:10.1038/44565. 1999.

[Lee07] K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho und A. J. Heeger. *Air-Stable Polymer Electronic Devices*. Advanced Materials, **19** (18), 2445–2449. doi:10.1002/adma.200602653. 2007.

[Lei17] Z. J. W. A. Leijten, A. D. A. Keizer, G. de With und H. Friedrich. *Quantitative Analysis of Electron Beam Damage in Organic Thin Films*. The Journal of Physical Chemistry C, **121** (19), 10552–10561. doi:10.1021/acs.jpcc.7b01749. 2017.

[Lét03] G. Létay. *Modellierung von III-V Solarzellen*. Dissertation, Universität Konstanz, Konstanz. 2003.

[Li17] S. Li, L. Ye, W. Zhao, S. Zhang, H. Ade und J. Hou. *Significant Influence of the Methoxyl Substitution Position on Optoelectronic Properties and Molecular Packing of Small-Molecule Electron Acceptors for Photovoltaic Cells*. Advanced Energy Materials, **7** (17), 1700183. doi:10.1002/aenm.201700183. 2017.

[Li18] W. Li, L. Ye, S. Li, H. Yao, H. Ade und J. Hou. *A High-Efficiency Organic Solar Cell Enabled by the Strong Intramolecular Electron Push–Pull Effect of the Nonfullerene Acceptor*. Advanced Materials, **30** (16), 1707170. doi:10.1002/adma.201707170. 2018.

[Lia13] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng und S.-A. Chen. *Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Per-*

formance. Advanced Materials, **25** (34), 4766–4771. doi:10.1002/adma.201301476. 2013.

[Lia14] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, P.-N. Yeh, Y.-S. Cheng, Y.-L. Li, Y.-H. Lee, S. Sharma und S.-A. Chen. *Single Junction Inverted Polymer Solar Cell Reaching Power Conversion Efficiency 10.31% by Employing Dual-Doped Zinc Oxide Nano-Film as Cathode Interlayer*. Scientific Reports, **4** (1), 6813. doi:10.1038/srep06813. 2014.

[Lia18] Q. Liang, J. Han, C. Song, X. Yu, D.-M. Smilgies, K. Zhao, J. Liu und Y. Han. *Reducing the Confinement of PBDB-T to ITIC to Improve the Crystallinity of PBDB-T/ITIC Blends*. Journal of Materials Chemistry A, **6** (32), 15610–15620. doi:10.1039/C8TA05892J. 2018.

[Lif75] E. Lifshin. *Quantitative Microprose Analysis with Energy Dispersive Detectors - A Status Report*. Advances in X-Ray Analysis, **19**, 113–152. doi:10.1154/S0376030800007758. 1975.

[Lin06] Lin Ke, Xin Yue Zhao, R. S. Kumar und Soo Jin Chua. *Low-Frequency Noise Measurement and Analysis in Organic Light-Emitting Diodes*. IEEE Electron Device Letters, **27** (7), 555–557. doi:10.1109/LED.2006.877283. 2006.

[Lin14] Y. Lin und X. Zhan. *Non-Fullerene Acceptors for Organic Photovoltaics: An Emerging Horizon*. Materials Horizons, **1** (5), 470–488. doi:10.1039/C4MH00042K. 2014.

[Lin15] Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu und X. Zhan. *An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells*. Advanced Materials, **27** (7), 1170–1174. doi:10.1002/adma.201404317. 2015.

[Liu11a] T. Liu, D. L. Cheung und A. Troisi. *Structural Variability and Dynamics of the P3HT/PCBM Interface and Its Effects on the Electronic Structure and the Charge-Transfer Rates in Solar Cells*. Physical Chemistry Chemical Physics, **13** (48), 21461–21470. doi:10.1039/C1CP23084K. 2011.

[Liu11b] T. Liu und A. Troisi. *Absolute Rate of Charge Separation and Recombination in a Molecular Model of the P3HT/PCBM Interface*. The Journal of Physical Chemistry C, **115** (5), 2406–2415. doi:10.1021/jp109130y. 2011.

[Liu14] F. Liu, W. Zhao, J. R. Tumbleston, C. Wang, Y. Gu, D. Wang, A. L. Briseno, H. Ade und T. P. Russell. *Understanding the Morphology of PTB7:PCBM Blends in Organic Photovoltaics.* Advanced Energy Materials, **4** (5), 1301377. doi:10.1002/aenm.201301377. 2014.

[Liu16] J. Liu, S. Chen, D. Qian, B. Gautam, G. Yang, J. Zhao, J. Bergqvist, F. Zhang, W. Ma, H. Ade, O. Inganäs, K. Gundogdu, F. Gao und H. Yan. *Fast Charge Separation in a Non-Fullerene Organic Solar Cell with a Small Driving Force.* Nature Energy, **1** (7), 1–7. doi:10.1038/nenergy.2016.89. 2016.

[Liu17] Q. Liu, J. Toudert, F. Liu, P. Mantilla-Perez, M. M. Bajo, T. P. Russell und J. Martorell. *Circumventing UV Light Induced Nanomorphology Disorder to Achieve Long Lifetime PTB7-Th:PCBM Based Solar Cells.* Advanced Energy Materials, **7** (21), 1701201. doi:10.1002/aenm.201701201. 2017.

[Liu20] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang und L. Ding. *18% Efficiency Organic Solar Cells.* Science Bulletin, **65** (4), 272–275. doi:10.1016/j.scib.2020.01.001. 2020.

[Loh11] R. H. Lohwasser und M. Thelakkat. *Toward Perfect Control of End Groups and Polydispersity in Poly(3-Hexylthiophene) via Catalyst Transfer Polymerization.* Macromolecules, **44** (9), 3388–3397. doi:10.1021/ma200119s. 2011.

[Lor60] G. Lorenz und K. Seiler. *A. F. Joffé: "Physik Der Halbleiter". Akademie-Verlag, Berlin 1958. In Deutscher Sprache Herausgegeben von J. Auth. 400 S., 155 Abb. Und 18 Tabellen. Preis: Gebunden 35,- DM.* Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, **64** (2), 333–333. doi:10.1002/bbpc.19600640230. 1960.

[Luc21] S. Lucas, J. Kammerer, M. Pfannmöller, R. R. Schröder, Y. He, N. Li, C. J. Brabec, T. Leydecker, P. Samorì, T. Marszalek, W. Pisula, E. Mena-Osteritz und P. Bäuerle. *Molecular Donor–Acceptor Dyads for Efficient Single-Material Organic Solar Cells.* Solar RRL, **5** (1), 2000653. doi:10.1002/solr.202000653. 2021.

[Mal88] T. Malis, S. C. Cheng und R. F. Egerton. *EELS Log-Ratio Technique for Specimen-Thickness Measurement in the TEM.* Journal of Electron Microscopy Technique, **8** (2), 193–200. doi:10.1002/jemt.1060080206. 1988.

[Man11] A. Manor, E. A. Katz, T. Tromholt und F. C. Krebs. *Electrical and Photo-Induced Degradation of ZnO Layers in Organic Photovoltaics.* Advanced Energy Materials, **1** (5), 836–843. doi:10.1002/aenm.201100227. 2011.

[Mar07] R. A. Marsh, C. Groves und N. C. Greenham. *A Microscopic Model for the Behavior of Nanostructured Organic Photovoltaic Devices.* Journal of Applied Physics, **101** (8), 083509. doi:10.1063/1.2718865. 2007.

[Mas97] D. N. Mastronarde. *Dual-Axis Tomography: An Approach with Alignment Methods That Preserve Resolution.* Journal of Structural Biology, **120** (3), 343–352. doi:10.1006/jsbi.1997.3919. 1997.

[Mas17] D. N. Mastronarde und S. R. Held. *Automated Tilt Series Alignment and Tomographic Reconstruction in IMOD.* Journal of Structural Biology, **197** (2), 102–113. doi:10.1016/j.jsb.2016.07.011. 2017.

[Mas19] R. C. Masters, N. Stehling, K. J. Abrams, V. Kumar, M. Azzolini, N. M. Pugno, M. Dapor, A. Huber, P. Schäfer, D. G. Lidzey und C. Rodenburg. *Mapping Polymer Molecular Order in the SEM with Secondary Electron Hyperspectral Imaging.* Advanced Science, **6** (5), 1801752. doi:10.1002/advs.201801752. 2019.

[MAT20] MATLAB. *Version 9.9.0 (R2020b)* (The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts). 2020.

[MB14] P. Müller-Buschbaum. *The Active Layer Morphology of Organic Solar Cells Probed with Grazing Incidence Scattering Techniques.* Advanced Materials, **26** (46), 7692–7709. doi:10.1002/adma.201304187. 2014.

[Mbu13] P. S. Mbule, T. H. Kim, B. S. Kim, H. C. Swart und O. M. Ntwaeaborwa. *Effects of Particle Morphology of ZnO Buffer Layer on the Performance of Organic Solar Cell Devices.* Solar Energy Materials and Solar Cells, **112**, 6–12. doi:10.1016/j.solmat.2013.01.010. 2013.

[Mil39] W. H. W. H. Miller. *A Treatise on Crystallography* (Cambridge, For J. & J. J. Deighton). 1839.

[Mom08] K. Momma und F. Izumi. *VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis.* Journal of Applied Crystallography, **41** (3), 653–658. doi:10.1107/S0021889808012016. 2008.

[Mor78] D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw und C. Fishman. *High-efficiency Organic Solar Cells.* Applied Physics Letters, **32** (8), 495–497. doi:10.1063/1.90099. 1978.

[Mor04] A. C. Morteani, P. Sreearunothai, L. M. Herz, R. H. Friend und C. Silva. *Exciton Regeneration at Polymeric Semiconductor Heterojunctions.* Physical Review Letters, **92** (24), 247402. doi: 10.1103/PhysRevLett.92.247402. 2004.

[Mot65] N. F. Mott und H. S. W. Massey. *The Theory of Atomic Collisions,* (Clarendon Press, Oxford). ISBN 978-0-19-851242-4. 1965.

[Ndj17] G. O. N. Ndjawa, K. R. Graham, S. Mollinger, D. M. Wu, D. Hanifi, R. Prasanna, B. D. Rose, S. Dey, L. Yu, J.-L. Brédas, M. D. McGehee, A. Salleo und A. Amassian. *Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells: The Impacts of Donor Semicrystallinity and Coexistence of Multiple Interfacial Charge-Transfer Bands.* Advanced Energy Materials, **7** (12), 1601995. doi:10.1002/aenm.201601995. 2017.

[Nic10] P. G. Nicholson und F. A. Castro. *Organic Photovoltaics: Principles and Techniques for Nanometre Scale Characterization.* Nanotechnology, **21** (49), 492001. doi:10.1088/0957-4484/21/49/492001. 2010.

[Nic13] O. Nicoletti, F. de la Peña, R. K. Leary, D. J. Holland, C. Ducati und P. A. Midgley. *Three-Dimensional Imaging of Localized Surface Plasmon Resonances of Metal Nanoparticles.* Nature, **502** (7469), 80–84. doi:10.1038/nature12469. 2013.

[Nik17] V. C. Nikolis, J. Benduhn, F. Holzmueller, F. Piersimoni, M. Lau, O. Zeika, D. Neher, C. Koerner, D. Spoltore und K. Vandewal. *Reducing Voltage Losses in Cascade Organic Solar Cells While Maintaining High External Quantum Efficiencies.* Advanced Energy Materials, **7** (21), 1700855. doi:10.1002/aenm.201700855. 2017.

[NRE21] NREL. *Best Research-Cell Efficiency Chart [Accessed 04.05.2021].* https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html. 2021.

[Off06] T. Offermans, S. C. J. Meskers und R. A. J. Janssen. *Time Delayed Collection Field Experiments on Polymer: Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells.* Journal of Applied Physics, **100** (7), 074509. doi:10.1063/1.2356783. 2006.

[Ohk08] H. Ohkita, S. Cook, Y. Astuti, W. Duffy, S. Tierney, W. Zhang, M. Heeney, I. McCulloch, J. Nelson, D. D. C. Bradley und J. R. Durrant. *Charge Carrier Formation in Polythiophene/Fullerene Blend Films Studied by Transient Absorption Spectroscopy.* Journal of the American Chemical Society, **130** (10), 3030–3042. doi:10.1021/ja076568q. 2008.

[Oxe20] R. Oxelström. *The Nobel Prize in Chemistry 2000.* https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/heeger/facts/. 2020.

[Pan17] Q.-Q. Pan, S.-B. Li, Y.-C. Duan, Y. Wu, J. Zhang, Y. Geng, L. Zhao und Z.-M. Su. *Exploring What Prompts ITIC to Become a Superior Acceptor in Organic Solar Cell by Combining Molecular Dynamics Simulation with Quantum Chemistry Calculation.* Physical Chemistry Chemical Physics, **19** (46), 31227–31235. doi:10.1039/C7CP05938H. 2017.

[Pan18] Q.-Q. Pan, S.-B. Li, Y. Wu, Y. Geng, M. Zhang und Z.-M. Su. *Exploring More Effective Polymer Donors for the Famous Non-Fullerene Acceptor ITIC in Organic Solar Cells by Increasing Electron-Withdrawing Ability.* Organic Electronics, **53**, 308–314. doi:10.1016/j.orgel.2017.11.002. 2018.

[Pan19] M.-A. Pan, T.-K. Lau, Y. Tang, Y.-C. Wu, T. Liu, K. Li, M.-C. Chen, X. Lu, W. Ma und C. Zhan. *16.7%-Efficiency Ternary Blended Organic Photovoltaic Cells with PCBM as the Acceptor Additive to Increase the Open-Circuit Voltage and Phase Purity.* Journal of Materials Chemistry A, **7** (36), 20713–20722. doi:10.1039/C9TA06929A. 2019.

[Pen97] P. Penczek, J. Zhu, R. Schröder und J. Frank. *Three Dimensional Reconstruction with Contrast Transfer Compensation from Defocus Series.* Scanning Microsc., **11**. 1997.

[Per09] A. Perez-Tomas, M. Placidi, X. Perpina, A. Constant, P. Godignon, X. Jorda, P. Brosselard und J. Millan. *GaN Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor Inversion Channel Mobility Modeling.* Journal of Applied Physics, **105** (11), 114510. doi:10.1063/1.3140614. 2009.

[Per21] P. Perkhun, W. Köntges, F. Pourcin, D. Esteoulle, E. Barulina, N. Yoshimoto, P. Pierron, O. Margeat, C. Videlot-Ackermann, A. K. Bharwal, D. Duché, C. R. Herrero, C. Gonzales, A. Guerrero, J. Bisquert, R. R. Schröder, M. Pfannmöller, S. B. Dkhil, J.-J. Simon und J. Ackermann. *High-Efficiency Digital Inkjet-Printed Non-Fullerene Polymer Blends Using Non-Halogenated Solvents.* Advanced Energy and Sustainability Research, **2** (4), 2000086. doi:10.1002/aesr.202000086. 2021.

[Pet04] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng und T. E. Ferrin. *UCSF*

Chimera—A Visualization System for Exploratory Research and Analysis. Journal of Computational Chemistry, **25** (13), 1605–1612. doi: 10.1002/jcc.20084. 2004.

[Pfa11] M. Pfannmöller, H. Flügge, G. Benner, I. Wacker, C. Sommer, M. Hanselmann, S. Schmale, H. Schmidt, F. A. Hamprecht, T. Rabe, W. Kowalsky und R. R. Schröder. *Visualizing a Homogeneous Blend in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells by Analytical Electron Microscopy.* Nano Letters, **11** (8), 3099–3107. doi: 10.1021/nl201078t. 2011.

[Pfa13] M. Pfannmöller. *Visualisierung von Nanostrukturen in organischen, photoaktiven Mischsystemen durch dreidimensionale analytische Elektronenmikroskopie – Cuvillier Verlag.* Dissertation, Braunschweig. 2013.

[Pfa15] M. Pfannmöller, H. Heidari, L. Nanson, O. R. Lozman, M. Chrapa, T. Offermans, G. Nisato und S. Bals. *Quantitative Tomography of Organic Photovoltaic Blends at the Nanoscale.* Nano Letters, **15** (10), 6634–6642. doi:10.1021/acs.nanolett.5b02437. 2015.

[Pie15] T. Pietzsch, S. Saalfeld, S. Preibisch und P. Tomancak. *BigDataViewer: Visualization and Processing for Large Image Data Sets.* Nature Methods, **12** (6), 481–483. doi:10.1038/nmeth.3392. 2015.

[Poe11] D. Poelaert, J. Schniewind und F. Janssens. *Surface Area and Curvature of the General Ellipsoid.* arXiv:1104.5145 [math]. 2011.

[Pol21] R. Pollice, G. dos Passos Gomes, M. Aldeghi, R. J. Hickman, M. Krenn, C. Lavigne, M. Lindner-D'Addario, A. Nigam, C. T. Ser, Z. Yao und A. Aspuru-Guzik. *Data-Driven Strategies for Accelerated Materials Design.* Accounts of Chemical Research, **54** (4), 849–860. doi:10.1021/acs.accounts.0c00785. 2021.

[Pot19] P. Potapov und A. Lubk. *Optimal Principal Component Analysis of STEM XEDS Spectrum Images.* Advanced Structural and Chemical Imaging, **5** (1), 1–21. doi:10.1186/s40679-019-0066-0. 2019.

[Pow96] C. Powell. *NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database, NIST Standard Reference Database 64.* doi:10.18434/T4NK50. 1996.

[Pow17] P. Powroźnik, A. Stolarczyk, J. Wrotniak und W. Jakubik. *Study of Poly(3-Hexyltiophene) Polymer Sensing Properties in Nerve Agent Simulant (DMMP) Detection.* Proceedings, **1** (4), 448. doi: 10.3390/proceedings1040448. 2017.

[Qia12] D. Qian, L. Ye, M. Zhang, Y. Liang, L. Li, Y. Huang, X. Guo, S. Zhang, Z. Tan und J. Hou. *Design, Application, and Morphology Study of a New Photovoltaic Polymer with Strong Aggregation in Solution State.* Macromolecules, **45** (24), 9611–9617. doi:10.1021/ma301900h. 2012.

[Ray09] P. Raybaut. *Spyder-Documentation. Available Online at: Pythonhosted. Org.* https://docplayer.net/48415188-Spyder-documentation-release-3-pierre-raybaut.html. 2009.

[Rei97] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis.* Springer Series in Optical Sciences (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg), fourth Auflage. ISBN 978-3-662-14824-2. doi:10.1007/978-3-662-14824-2. 1997.

[Rei19] P. Reiser, F. S. Benneckendorf, M.-M. Barf, L. Müller, R. Bäuerle, S. Hillebrandt, S. Beck, R. Lovrincic, E. Mankel, J. Freudenberg, D. Jänsch, W. Kowalsky, A. Pucci, W. Jaegermann, U. H. F. Bunz und K. Müllen. *N-Type Doping of Organic Semiconductors: Immobilization via Covalent Anchoring.* Chemistry of Materials, **31** (11), 4213–4221. doi:10.1021/acs.chemmater.9b01150. 2019.

[Ren20] M. Ren, G. Zhang, Z. Chen, J. Xiao, X. Jiao, Y. Zou, H.-L. Yip und Y. Cao. *High-Performance Ternary Organic Solar Cells with Controllable Morphology via Sequential Layer-by-Layer Deposition.* ACS Applied Materials & Interfaces, **12** (11), 13077–13086. doi:10.1021/acsami.9b23011. 2020.

[Roh15] A. Rohou und N. Grigorieff. *CTFFIND4: Fast and Accurate Defocus Estimation from Electron Micrographs.* Journal of structural biology, **192** (2), 216–221. doi:10.1016/j.jsb.2015.08.008. 2015.

[Rön98] W. C. Röntgen. *Ueber Eine Neue Art von Strahlen.* Annalen der Physik, **300** (1), 12–17. doi:10.1002/andp.18983000103. 1898.

[Roo17] S. E. Root, N. E. Jackson, S. Savagatrup, G. Arya und D. J. Lipomi. *Modelling the Morphology and Thermomechanical Behaviour of Low-Bandgap Conjugated Polymers and Bulk Heterojunction Films.* Energy & Environmental Science, **10** (2), 558–569. doi:10.1039/C6EE03456J. 2017.

[Row00] S. T. Roweis und L. K. Saul. *Nonlinear Dimensionality Reduction by Locally Linear Embedding.* Science, **290** (5500), 2323–2326. doi:10.1126/science.290.5500.2323. 2000.

[Rus87] E. Ruska. *The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy.* Bioscience Reports, **7** (8), 607–629. doi:10.1007/BF01127674. 1987.

[Rut11] E. Rutherford. *LXXIX. The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom.* The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, **21** (125), 669–688. doi:10.1080/14786440508637080. 1911.

[Sai14] N. Sai, K. Leung, J. Zádor und G. Henkelman. *First Principles Study of Photo-Oxidation Degradation Mechanisms in P3HT for Organic Solar Cells.* Physical Chemistry Chemical Physics, **16** (17), 8092–8099. doi:10.1039/C4CP00146J. 2014.

[Sar92] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger und F. Wudl. *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene.* Science, **258** (5087), 1474–1476. doi:10.1126/science.258.5087.1474. 1992.

[Sch12] P. Scherrer. *Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen.* In R. Zsigmondy (Herausgeber), *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* (Springer, Berlin, Heidelberg), Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, 387–409. ISBN 978-3-662-33915-2. doi:10.1007/978-3-662-33915-2_7. 1912.

[Sch36] O. Scherzer. *Über einige Fehler von Elektronenlinsen.* Zeitschrift für Physik, **101** (9), 593–603. doi:10.1007/BF01349606. 1936.

[Sch49] O. Scherzer. *The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope.* Journal of Applied Physics, **20** (1), 20–29. doi:10.1063/1.1698233. 1949.

[Sch03] M. C. Scharber, N. A. Schultz, N. S. Sariciftci und C. J. Brabec. *Optical- and Photocurrent-Detected Magnetic Resonance Studies on Conjugated Polymer/Fullerene Composites.* Physical Review B, **67** (8), 085202. doi:10.1103/PhysRevB.67.085202. 2003.

[Sch06a] B. Schaffer, G. Kothleitner und W. Grogger. *EFTEM Spectrum Imaging at High-Energy Resolution.* Ultramicroscopy, **106** (11), 1129–1138. doi:10.1016/j.ultramic.2006.04.028. 2006.

[Sch06b] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger und C. J. Brabec. *Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion*

Efficiency. Advanced Materials, **18** (6), 789–794. doi:10.1002/adma.200501717. 2006.

[Sch12] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak und A. Cardona. *Fiji: An Open-Source Platform for Biological-Image Analysis*. Nature Methods, **9** (7), 676–682. doi:10.1038/nmeth.2019. 2012.

[Sch16] C. J. Schaffer, C. Wang, A. Hexemer und P. Müller-Buschbaum. *Grazing Incidence Resonant Soft X-Ray Scattering for Analysis of Multi-Component Polymer-Fullerene Blend Thin Films*. Polymer, **105**, 357–367. doi:10.1016/j.polymer.2016.05.056. 2016.

[Ser11] J. D. Servaites, M. A. Ratner und T. J. Marks. *Organic Solar Cells: A New Look at Traditional Models*. Energy & Environmental Science, **4** (11), 4410–4422. doi:10.1039/C1EE01663F. 2011.

[Sma14] R. E. Smallman und A. H. W. Ngan. *Chapter 10 - Surfaces, Grain Boundaries and Interfaces*. In R.E. Smallman und A.H.W. Ngan (Herausgeber), *Modern Physical Metallurgy (Eighth Edition)* (Butterworth-Heinemann, Oxford), 415–442. ISBN 978-0-08-098204-5. doi:10.1016/B978-0-08-098204-5.00010-9. 2014.

[Som11] C. Sommer, C. Straehle, U. Köthe und F. A. Hamprecht. *Ilastik: Interactive Learning and Segmentation Toolkit*. In *2011 IEEE International Symposium on Biomedical Imaging: From Nano to Macro*. 230–233. doi:10.1109/ISBI.2011.5872394. 2011.

[Søn12] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen und F. C. Krebs. *Roll-to-Roll Fabrication of Polymer Solar Cells*. Materials Today, **15** (1), 36–49. doi:10.1016/S1369-7021(12)70019-6. 2012.

[Spi18] J. Spiegelberg, J. C. Idrobo, A. Herklotz, T. Z. Ward, W. Zhou und J. Rusz. *Local Low Rank Denoising for Enhanced Atomic Resolution Imaging*. Ultramicroscopy, **187**, 34–42. doi:10.1016/j.ultramic.2018.01.012. 2018.

[Str20] N. Strobel, N. Droseros, W. Köntges, M. Seiberlich, M. Pietsch, S. Schlisske, F. Lindheimer, R. R. Schröder, U. Lemmer, M. Pfannmöller, N. Banerji und G. Hernandez-Sosa. *Color-Selective Printed Organic Photodiodes for Filterless Mul-*

tichannel Visible Light Communication. Advanced Materials, **32** (12), 1908258. doi:10.1002/adma.201908258. 2020.

[Sun19a] H. Sun, F. Chen und Z.-K. Chen. *Recent Progress on Non-Fullerene Acceptors for Organic Photovoltaics.* Materials Today, **24**, 94–118. doi:10.1016/j.mattod.2018.09.004. 2019.

[Sun19b] R. Sun, J. Guo, C. Sun, T. Wang, Z. Luo, Z. Zhang, X. Jiao, W. Tang, C. Yang, Y. Li und J. Min. *A Universal Layer-by-Layer Solution-Processing Approach for Efficient Non-Fullerene Organic Solar Cells.* Energy & Environmental Science, **12** (1), 384–395. doi:10.1039/C8EE02560F. 2019.

[Sun19c] R. Sun, J. Guo, Q. Wu, Z. Zhang, W. Yang, J. Guo, M. Shi, Y. Zhang, S. Kahmann, L. Ye, X. Jiao, M. A. Loi, Q. Shen, H. Ade, W. Tang, C. J. Brabec und J. Min. *A Multi-Objective Optimization-Based Layer-by-Layer Blade-Coating Approach for Organic Solar Cells: Rational Control of Vertical Stratification for High Performance.* Energy & Environmental Science, **12** (10), 3118–3132. doi:10.1039/C9EE02295C. 2019.

[Tre16] B. J. Tremolet de Villers, K. A. O'Hara, D. P. Ostrowski, P. H. Biddle, S. E. Shaheen, M. L. Chabinyc, D. C. Olson und N. Kopidakis. *Removal of Residual Diiodooctane Improves Photostability of High-Performance Organic Solar Cell Polymers.* Chemistry of Materials, **28** (3), 876–884. doi:10.1021/acs.chemmater.5b04346. 2016.

[Tur16] V. Turkovic, S. Engmann, N. Tsierkezos, H. Hoppe, M. Madsen, H.-G. Rubahn, U. Ritter und G. Gobsch. *Long-Term Stabilization of Organic Solar Cells Using Hydroperoxide Decomposers as Additives.* Applied Physics A, **122** (3), 255. doi:10.1007/s00339-016-9758-7. 2016.

[Van10] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs und J. V. Manca. *Relating the Open-Circuit Voltage to Interface Molecular Properties of Donor:Acceptor Bulk Heterojunction Solar Cells.* Physical Review B, **81** (12), 125204. doi:10.1103/PhysRevB.81.125204. 2010.

[Vel06] D. Veldman, T. Offermans, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. J. Meskers und R. a. J. Janssen. *Triplet Formation from the Charge-Separated State in Blends of MDMO-PPV with Cyano-Containing Acceptor Polymers.* Thin Solid Films, **511-512**, 333–337. doi:10.1016/j.tsf.2005.12.034. 2006.

[Vel08] D. Veldman, Ö. İpek, S. C. J. Meskers, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, S. S. van Bavel, J. Loos und R. A. J. Janssen. *Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends*. Journal of the American Chemical Society, **130** (24), 7721–7735. doi:10.1021/ja8012598. 2008.

[Vel09] D. Veldman, S. C. J. Meskers und R. A. J. Janssen. *The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor–Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, **19** (12), 1939–1948. doi:10.1002/adfm.200900090. 2009.

[Vis15] I. Visoly-Fisher, A. Mescheloff, M. Gabay, C. Bounioux, L. Zeiri, M. Sansotera, A. E. Goryachev, A. Braun, Y. Galagan und E. A. Katz. *Concentrated Sunlight for Accelerated Stability Testing of Organic Photovoltaic Materials: Towards Decoupling Light Intensity and Temperature*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **134**, 99–107. doi:10.1016/j.solmat.2014.11.033. 2015.

[Vit13] D. A. Vithanage, A. Devižis, V. Abramavičius, Y. Infahsaeng, D. Abramavičius, R. C. I. MacKenzie, P. E. Keivanidis, A. Yartsev, D. Hertel, J. Nelson, V. Sundström und V. Gulbinas. *Visualizing Charge Separation in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells*. Nature Communications, **4** (1), 2334. doi:10.1038/ncomms3334. 2013.

[Wac14] P. Wachsmuth, R. Hambach, G. Benner und U. Kaiser. *Plasmon Bands in Multilayer Graphene*. PHYSICAL REVIEW, **B** (90), 235434. doi:10.1103/PHYSREVB.90.235434. 2014.

[Wal20] Q. Wali, F. J. Iftikhar, M. E. Khan, A. Ullah, Y. Iqbal und R. Jose. *Advances in Stability of Perovskite Solar Cells*. Organic Electronics, **78**, 105590. doi:10.1016/j.orgel.2019.105590. 2020.

[Wan37] G. H. Wannier. *The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals*. Physical Review, **52** (3), 191–197. doi:10.1103/PhysRev.52.191. 1937.

[Wan08] F. Wang, R. Egerton und M. Malac. *Use of Fourier-Ratio Deconvolution for Processing Low-Loss EELS Spectra*. Microscopy and Microanalysis, **14** (S2), 1412–1413. doi:10.1017/S1431927608082573. 2008.

[Wan14] Z. Wang, F. Zhang, L. Li, Q. An, J. Wang und J. Zhang. *The Underlying Reason of DIO Additive on the Improvement Polymer Solar*

Cells Performance. Applied Surface Science, **305**, 221–226. doi:10.1016/j.apsusc.2014.03.041. 2014.

[Wat05] P. K. Watkins, A. B. Walker und G. L. B. Verschoor. *Dynamical Monte Carlo Modelling of Organic Solar Cells: The Dependence of Internal Quantum Efficiency on Morphology*. Nano Letters, **5** (9), 1814–1818. doi:10.1021/nl051098o. 2005.

[Whi06] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis und D. S. Ginley. *Inverted Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaic Device Using a Solution-Derived ZnO Underlayer*. Applied Physics Letters, **89** (14), 143517. doi:10.1063/1.2359579. 2006.

[Wil32] E. J. Williams. *Method of Impact Parameter in Collisions*. The Royal Society London, **A139**, 163–86. 1932.

[Wil09] D. B. Williams und C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Springer US), second Auflage. ISBN 978-0-387-76500-6. doi:10.1007/978-0-387-76501-3. 2009.

[Woo53] P. M. Woodward. *Probability and Information Theory, with Applications to Radar*. (London, Pergamon Press). 1953.

[Wu20] Z. Wu, N. Li, N. Eedugurala, J. D. Azoulay, D.-S. Leem und T. N. Ng. *Noise and Detectivity Limits in Organic Shortwave Infrared Photodiodes with Low Disorder*. npj Flexible Electronics, **4** (1), 1–8. doi:10.1038/s41528-020-0069-x. 2020.

[Xio09] Q. Xiong, M. K. Morphew, C. L. Schwartz, A. H. Hoenger und D. N. Mastronarde. *CTF Determination and Correction for Low Dose Tomographic Tilt Series*. Journal of Structural Biology, **168** (3), 378–387. doi:10.1016/j.jsb.2009.08.016. 2009.

[Xio19] Z. Xiong, F.-J. Hwang, F. Sun, Y. Xie, D. Mao, G.-L. Li und G. Xu. *Spectrally Filtered Passive Si Photodiode Array for On-Chip Fluorescence Imaging of Intracellular Calcium Dynamics*. Scientific Reports, **9** (1), 9083. doi:10.1038/s41598-019-45563-8. 2019.

[Xu21] X. Xu, D. Li, J. Yuan, Y. Zhou und Y. Zou. *Recent Advances in Stability of Organic Solar Cells*. EnergyChem, **3** (1), 100046. doi:10.1016/j.enchem.2020.100046. 2021.

[Xueed] F. Xue, Y. Su und K. Varahramyan. *Conducting Polypyrrole-Based Field Effect Transistors Fabricated by Spin Coating and Inkjet*

Printing. MRS Online Proceedings Library (OPL), **814**. doi:10.1557/PROC-814-I10.20. 2004/ed.

[Yan12] H. Yan, B. A. Collins, E. Gann, C. Wang, H. Ade und C. R. McNeill. *Correlating the Efficiency and Nanomorphology of Polymer Blend Solar Cells Utilizing Resonant Soft X-Ray Scattering*. ACS Nano, **6** (1), 677–688. doi:10.1021/nn204150f. 2012.

[Yao17] H. Yao, L. Ye, J. Hou, B. Jang, G. Han, Y. Cui, G. M. Su, C. Wang, B. Gao, R. Yu, H. Zhang, Y. Yi, H. Y. Woo, H. Ade und J. Hou. *Achieving Highly Efficient Nonfullerene Organic Solar Cells with Improved Intermolecular Interaction and Open-Circuit Voltage*. Advanced Materials, **29** (21), 1700254. doi:10.1002/adma.201700254. 2017.

[Ye13] L. Ye, Y. Jing, X. Guo, H. Sun, S. Zhang, M. Zhang, L. Huo und J. Hou. *Remove the Residual Additives toward Enhanced Efficiency with Higher Reproducibility in Polymer Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, **117** (29), 14920–14928. doi:10.1021/jp404395q. 2013.

[Ye19] L. Ye, S. Li, X. Liu, S. Zhang, M. Ghasemi, Y. Xiong, J. Hou und H. Ade. *Quenching to the Percolation Threshold in Organic Solar Cells*. Joule, **3** (2), 443–458. doi:10.1016/j.joule.2018.11.006. 2019.

[Yi17] Y.-Q.-Q. Yi, H. Feng, M. Chang, H. Zhang, X. Wan, C. Li und Y. Chen. *New Small-Molecule Acceptors Based on Hexacyclic Naphthalene(Cyclopentadithiophene) for Efficient Non-Fullerene Organic Solar Cells*. Journal of Materials Chemistry A, **5** (33), 17204–17210. doi:10.1039/C7TA05809H. 2017.

[Yoo02] T. S. Yoo, M. J. Ackermann, W. E. Lorenson, W. Schröder, V. Chalana, S. Aylward, D. Metaxas und R. Whitaker. *Engineering and Algorithm Design for an Image Processing API: A Technical Report on ITK - the Insight Toolkit*. In J.D. Westwood, H. Miller Hoffmann, R.A. Robb und D. Stredney (Herausgeber), *Medicine Meets Virtual Reality*, *Studies in Health Technology and Informatics*, Band 85 (IOS Press), 586–592. ISBN 978-1-60750-929-5. 2002.

[Yu19] L. Yu, D. Qian, S. Marina, F. A. A. Nugroho, A. Sharma, S. Hultmark, A. I. Hofmann, R. Kroon, J. Benduhn, D.-M. Smilgies, K. Vandewal, M. R. Andersson, C. Langhammer, J. Martín, F. Gao und C. Müller. *Diffusion-Limited Crystallization: A Rationale for the Thermal Stability of Non-Fullerene Solar Cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, **11** (24), 21766–21774. doi:10.1021/acsami.9b04554. 2019.

[Zha09] W. Zhang, J. Smith, R. Hamilton, M. Heeney, J. Kirkpatrick, K. Song, S. E. Watkins, T. Anthopoulos und I. McCulloch. *Systematic Improvement in Charge Carrier Mobility of Air Stable Triarylamine Copolymers*. Journal of the American Chemical Society, **131** (31), 10814–10815. doi:10.1021/ja9034818. 2009.

[Zha14] S. Zhang, L. Ye, W. Zhao, D. Liu, H. Yao und J. Hou. *Side Chain Selection for Designing Highly Efficient Photovoltaic Polymers with 2D-Conjugated Structure*. Macromolecules, **47** (14), 4653–4659. doi:10.1021/ma500829r. 2014.

[Zha16] W. Zhao, D. Qian, S. Zhang, S. Li, O. Inganäs, F. Gao und J. Hou. *Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability*. Advanced Materials, **28** (23), 4734–4739. doi:10.1002/adma.201600281. 2016.

[Zha17a] L. Zhang, B. Lin, Z. Ke, J. Chen, W. Li, M. Zhang und W. Ma. *A Universal Approach to Improve Electron Mobility without Significant Enlarging Phase Separation in IDT-Based Non-Fullerene Acceptor Organic Solar Cells*. Nano Energy, **41**, 609–617. doi:10.1016/j.nanoen.2017.10.014. 2017.

[Zha17b] F. Zhao, S. Dai, Y. Wu, Q. Zhang, J. Wang, L. Jiang, Q. Ling, Z. Wei, W. Ma, W. You, C. Wang und X. Zhan. *Single-Junction Binary-Blend Nonfullerene Polymer Solar Cells with 12.1% Efficiency*. Advanced Materials, **29** (18), 1700144. doi:10.1002/adma.201700144. 2017.

[Zha17c] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang und J. Hou. *Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, **139** (21), 7148–7151. doi:10.1021/jacs.7b02677. 2017.

[Zha18] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu und J. Hou. *Over 14% Efficiency in Polymer Solar Cells Enabled by a Chlorinated Polymer Donor*. Advanced Materials, **30** (20), 1800868. doi:10.1002/adma.201800868. 2018.

[Zha19a] L. Zhang, L. Wang, W. Wu und M. Chan. *Modeling Current–Voltage Characteristics of Bilayer Organic Light-Emitting Diodes*. IEEE Transactions on Electron Devices, **66** (1), 139–145. doi:10.1109/TED.2018.2843681. 2019.

[Zha19b] F. Zhao, K. Wang, J. Duan, X. Zhu, K. Lu, C. Zhao, C. Zhang, H. Yu und B. Hu. *Spin-Dependent Electron–Hole Recombination and*

Dissociation in Nonfullerene Acceptor ITIC-Based Organic Photovoltaic Systems. Solar RRL, **3** (7), 1900063. doi:10.1002/solr.201900063. 2019.

[Zhe16] S. Q. Zheng, E. Palovcak, J.-P. Armache, Y. Cheng und D. A. Agard. *Anisotropic Correction of Beam-Induced Motion for Improved Single-Particle Electron Cryo-Microscopy*. bioRxiv, 061960. doi:10.1101/061960. 2016.

[Zho00] X. Zhou, J. He, L. S. Liao, M. Lu, X. M. Ding, X. Y. Hou, X. M. Zhang, X. Q. He und S. T. Lee. *Real-Time Observation of Temperature Rise and Thermal Breakdown Processes in Organic LEDs Using an IR Imaging and Analysis System*. Advanced Materials, **12** (4), 265–269. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:4<265::AID-ADMA265>3.0.CO;2-L. 2000.

[Zhu97] J. Zhu, P. A. Penczek, R. Schröder und J. Frank. *Three-Dimensional Reconstruction with Contrast Transfer Function Correction from Energy-Filtered Cryoelectron Micrographs: Procedure and Application to the 70SEscherichia coliRibosome*. Journal of Structural Biology, **118** (3), 197–219. doi:10.1006/jsbi.1997.3845. 1997.

[Zuo18] L. Zuo, X. Shi, S. B. Jo, Y. Liu, F. Lin und A. K.-Y. Jen. *Tackling Energy Loss for High-Efficiency Organic Solar Cells with Integrated Multiple Strategies*. Advanced Materials, **30** (16), 1706816. doi:10.1002/adma.201706816. 2018.

Anhang

A. Organische Materialien

A.1 Name und Formeln verwendeter Materialien

A.1.1 Donormateralien

Abkürzung	Name	Summenformel
PBDB-T	Poly([(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl) benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]	$(C_{68}H_{78}O_2S_8)_n$
PM6	Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl-3-fluoro) thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl) benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]	$(C_{68}H_{76}F_2O_2S_8)_n$
PIF	polyindenoflurorene-8-triarylamine	$(C_{75}H_{115}N)_n$
PTB7-Th	Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo [1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-)-2-carboxylate-2-6-diyl)]	$(C_{49}H_{57}FO_2S_6)_n$
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)	$(C_{10}H_{14}S)_n$

A.1.2 Dotandenmaterialien

Abkürzung	Name	Summenformel
O-BnO-DMBI	2-(2-(benzyloxy)phenyl)-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzoimidazole	$C_{22}H_{22}N_2O_1$
O-AzBnO-DMBI	2-(2-((4-azidobenzyl)oxy)phenyl)-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzoimidazol	$C_{22}H_{22}N_5O_1$

A.1.3 Akzeptormateralien

Abkürzung	Name	Summenformel
ITIC	3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b'] dithiophene	$C_{94}H_{82}N_4O_2S_4$
ITIC - 4F	3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno [1,2-b:5,6-b']dithiophene	$C_{94}H_{78}F_4N_4O_2S_4$
IDFBR	(5Z, 5'Z) -5,5 '- ((7,7' - (6,6,12,12-Tetraoctyl-6,12-dihydroindeno [1,2-b] fluoren-2,8-diyl)) Bis (benzo [c] [1,2,5] thiadiazol-7,4-diyl)) bis (methanylyliden)) bis (3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-on)	$C_{76}H_{92}N_6O_2S_6$
ITIC-DM	3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-dimethyl)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno [1,2-b:5,6-b']dithiophene	$C_{98}H_{90}N_4O_2S_4$
ITIC-Th	3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(5-hexylthienyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b'] dithiophene	$C_{86}H_{74}N_4O_2S_8$
Y6	2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e] thieno[2",3":4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g] thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl) bis (methanylylidene)) bis (5,6-difluoro-3-oxo-2,3-di hydro-1H-indene-2,1-diylidene)) dimalononitrile	$C_{82}H_{86}F_4N_8O_2S_5$
$PC_{61}BM$	[6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester	$C_{72}H_{14}O_2$
$PC_{71}BM$	[6,6]-Phenyl-C71-butyric acid methyl ester	$C_{82}H_{14}O_2$

A.2 Röntgenbeugung unter weitem streifenden Einfallswinkel

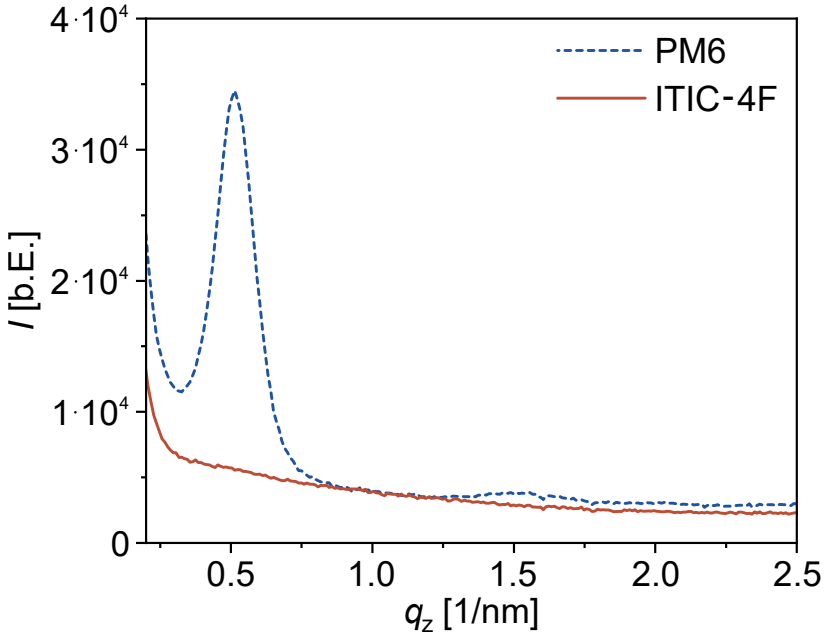


Abb. A.1: GIWAXD OP Profile von PM6 und ITIC - 4F zu den entsprechenden Messungen in Abbildung 4.2. Das Akzeptormaterial ITIC - 4F ist amorph und bei PM6 ist ein starkes Signal bei einer Raumfrequenz bei etwa 0,5 $\frac{1}{\text{nm}}$ zu sehen, welches der (1 0 0)-Ebene von PM6 Kristallen zugewiesen wird. Die Daten für diese Abbildung wurden von Koganezawaet et al. (s. Abschnitt 4.2.2) für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

B. Korrelative Bildgebung

B.1 Solarzellen auf Basis von PBDB-T:ITIC

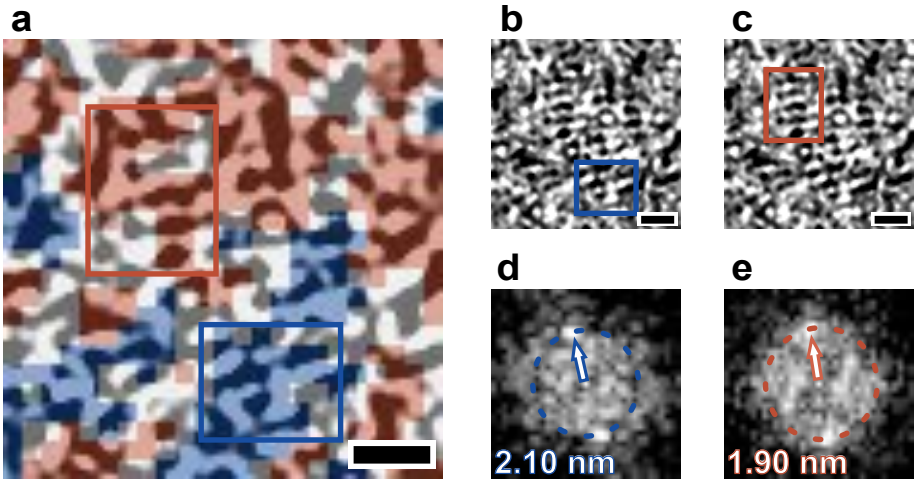


Abb. B.1: Präzise Vermessung der kristallinen Bereiche einer PBDB-T:ITIC Mischschicht, die in 5.6 d dargestellt ist. a TEM/aTEM Überlagerungsbild einer PBDB-T:ITIC Mischschicht, die mit 3 % DIO hergestellt und nicht getempert wurde. Die Rechtecke markieren den Phasenkontrast von kristallinen Bereichen, die mittels aTEM der Donor- (blau) oder Akzeptorphase (rot) zugewiesen wurden. **b** und **c** Mittels TEM aufgenommene Phasenkontrastbilder derselben Probenstelle wie in **a** für eine Fourieranalyse der periodischen Strukturen in den Bereichen, die durch die jeweiligen farbigen Rechtecke begrenzt sind. **d** und **e** Leistungsspektren der in **b** und **c** durch Rechtecke markierten Strukturen, welche in **a** unterschiedlichen Materialphasen zugeordnet wurden. Kreise und Pfeile markieren die Raumfrequenzen, welche den Abständen der periodischen Struktur entsprechen. Dazu ist der zur Raumfrequenz zugehörige Abstand im Ortsraum angegeben. Die Aufnahme der Bilder erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV des Mikroskops. Die Skala entspricht jeweils 5 nm. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry (2020).

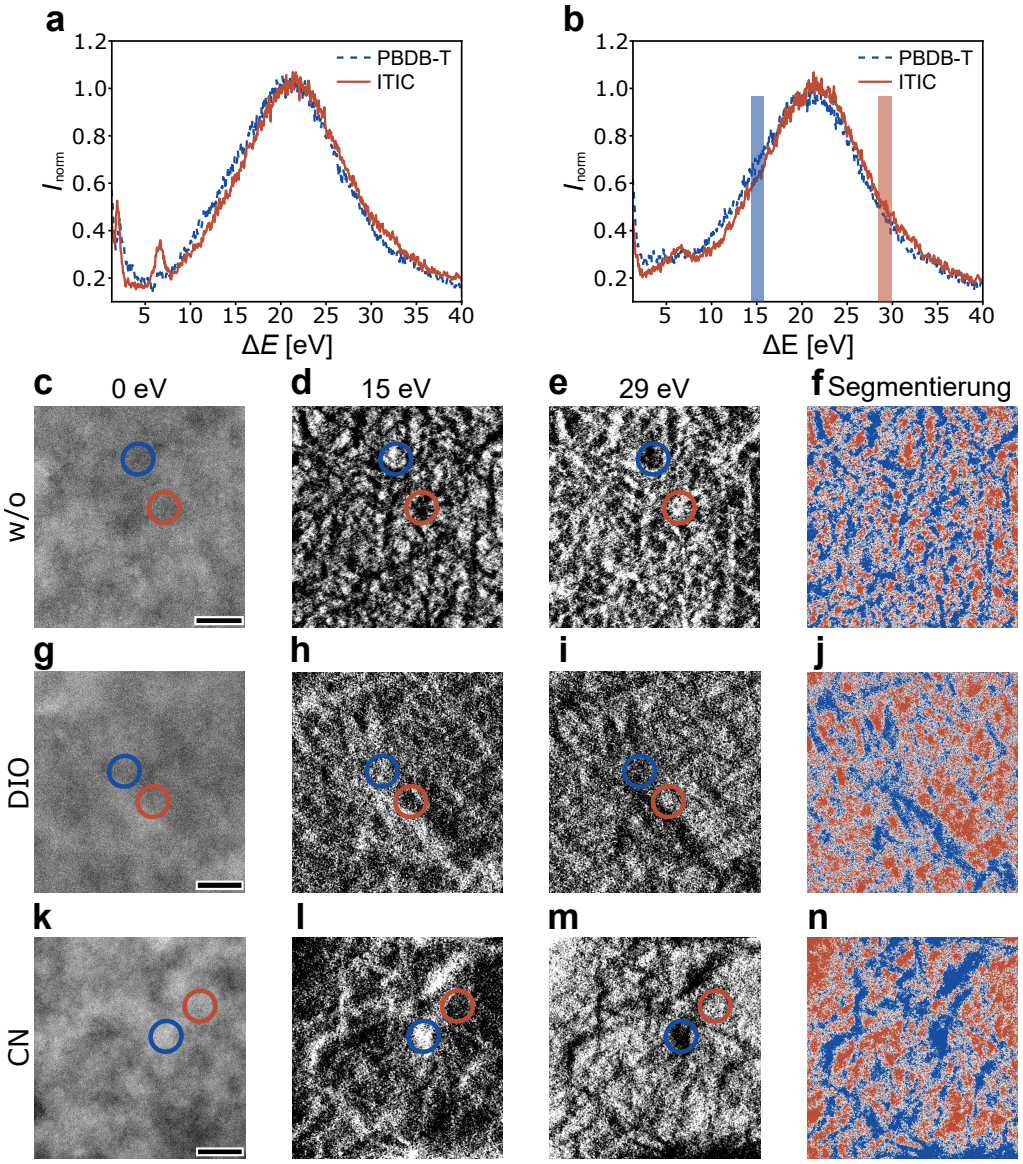


Abb. B.2: TEM/aTEM Analyse bei 200 kV von 30 nm dicken PBDB-T:ITIC Mischschichten, die mit verschiedenen Additiven hergestellt und getempert wurden. **a** und **b** zeigen die EEL Spektren aus Abbildung 4.7 der reinen 30 nm dicken Materialschichten von PBDB-T und ITIC an derselben Probenstelle. Das EEL Spektrum in **b** wurde nach einer Gesamtdosis von 1500 e/Å^2 aufgenommen. Die Energieauflösung beträgt jeweils 120 meV. Die farbigen Rechtecke bei 15 eV und 29 eV geben die Energieverlustwerte an, bei denen die ESI Aufnahmen in der zweiten und dritten Spalte aufgenommen wurden. **c** bis **n** Hellfeld TEM (erste Spalte) und ESI Aufnahmen (zweite und dritte Spalte) sowie Materialverteilung der PBDB-T:ITIC Mischschichten, die **c** bis **f** ohne Additiv, **g** bis **j** mit DIO und **k** bis **n** mit CN hergestellt wurden. Alle Mischschichten wurden nach der Rotationsbeschichtung 15 min bei 140 °C getempert. Die Skala entspricht jeweils 100 nm. Die blauen und roten Kreise markieren Donor- und Akzeptorphasen, die in den ESI Aufnahmen invertierten Kontrast, aber ein ähnliches Signal in den Hellfeld TEM Aufnahmen zeigen. Der Kontrast in den ESI Aufnahmen resultiert nicht aus Dicke- und Dichteunterschieden der Schicht. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und bereits in [Kön20] verwendet, Urheberrecht The Royal Society of Chemistry (2020)

B.2 Solarzellen auf Basis von PM6:ITIC - 4F

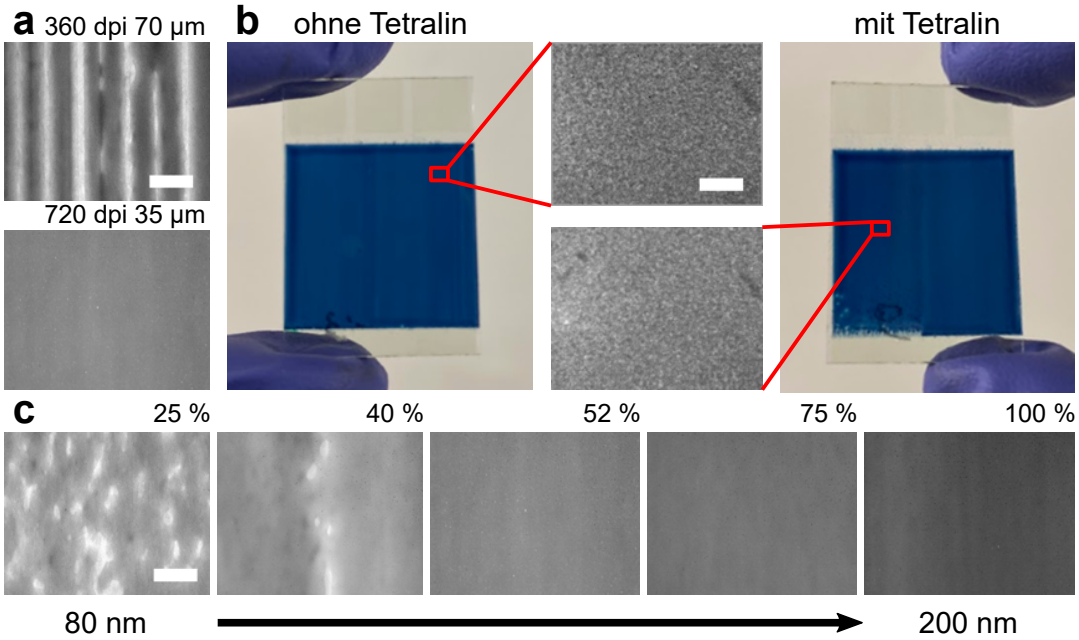


Abb. B.3: Beurteilung der Schichtqualität von IJP gedruckten PM6:ITIC - 4F Mischschichten in Abhängigkeit des Additivs Tetralin und verschiedener Druckparameter. Lichtmikroskopische und Photographische Aufnahmen von IJP gedruckten PM6:ITIC - 4F Mischschichten in Abhängigkeit **a** der Punktdichte von 360 dpi und 720 dpi, **b** des Additivs Tetralin und **c** der Menge der gedruckten Pixel. Die Skala entspricht jeweils 1,5 mm. Die Daten für diese Abbildung wurden von Perkhun et al. (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) zur Verfügung gestellt und bereits in [Per21] im WILEY-VCH Verlag, 2021, veröffentlicht.

Tab. B.1: Bestimmung der mittleren Größe von Kristallen in rotationsbeschichteten (SC) und IJP gedruckten PM6:ITIC - 4F Mischschichten. Die Werte ergeben sich aus der Anpassung der IP Profile in Abbildung 5.11 nach Gleichung 3.20. θ ist der Beugungswinkel, FWHM beschreibt die Halbwertsbreite des Beugungssignals und L die mittlere Kantenlänge des Kristalls.

Verfahren	2θ [°]	FWHM [°]	L [nm]
SC	2,67	0,6014	8,577
	2,96	1,15764	4,456
IJP	2,68	0,50564	10,201
	2,86	1,02895	5,013

Die Daten in dieser Tabelle wurden von Perkhun et al. (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) zur Verfügung gestellt und bereits in [Per21] im WILEY-VCH Verlag, 2021, veröffentlicht.

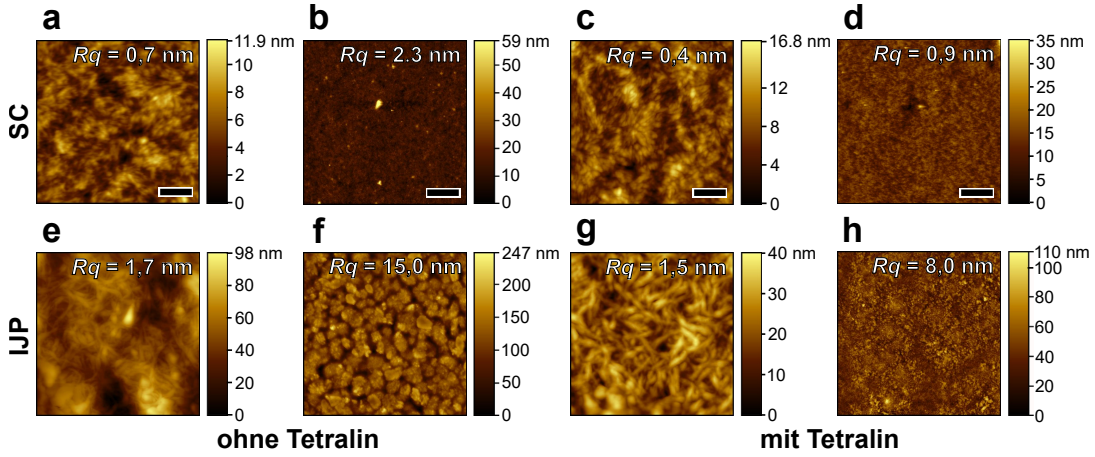


Abb. B.4: AFM Aufnahmen zur Untersuchung des Einflusses von Tetralin auf die Oberflächenrauigkeit bei verschiedenen Herstellungsverfahren. a und **b** AFM Höhenprofil einer rotationsbeschichteten PM6:ITIC - 4F Mischschicht. Die Skala für a) entspricht 200 nm und für **b** 2 µm. **c** und **d** entsprechend wie in **a** und **b** unter Verwendung des Additivs Tetralin. **e** bis **h** entsprechend wie in **a** bis **d** für IJP gedruckte Mischschicht. Angegeben ist jeweils die mittlere Rauigkeit der Oberfläche. Die Daten für diese Abbildung wurden von Perkhun et al. (CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität, Frankreich) zur Verfügung gestellt und bereits in [Per21] im WILEY-VCH Verlag, 2021, veröffentlicht.

Tab. B.2: Quantitative Vermessung kristalliner Bereiche in Abbildung 5.8 a bzw. 5.9 a einer PM6:ITIC - 4F Mischschicht ohne Tetralin. In der zweiten und dritten Zeile sind Anzahl und Mittelwert der kristallinen Bereiche angegeben, welche den angegebenen Abstand in der erste Zeile zeigen.

Phase	Donor			Akzeptor			
Abstand [nm]	2,0	2,1	2,2	1,9	2,0	2,1	2,2
Anzahl	7	93	0	3	29	49	24
Durchschnitt [nm]	$2{,}09 \pm 0{,}02$			$2{,}09 \pm 0{,}08$			

Tab. B.3: Quantitative Vermessung kristalliner Bereiche in Abbildung 5.8 d bzw. 5.9 g einer PM6:ITIC - 4F Mischschicht mit Tetralin. In der zweiten und dritten Zeile sind Anzahl und Mittelwert der kristallinen Bereiche angegeben, welche den angegebenen Abstand in der erste Zeile zeigen.

Phase	Donor				Akzeptor			
Abstand [nm]	1,9	2,0	2,1	2,2	1,9	2,0	2,1	2,2
Anzahl	2	8	11	2	3	13	4	2
Durchschnitt [nm]	$2{,}05 \pm 0{,}08$				$2{,}02 \pm 0{,}08$			

B.3 Stabilität organischer Solarzellen

Die GIWAXD Profile in B.5 wurden von PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten ermittelt, welche mit simuliertem AM 1.5 Sonnenlicht bestrahlt wurden. Abbildung B.6 und B.7 zeigen Materialverteilungen von PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten, die mittels aTEM für verschiedene Herstellungsparameter an jeweils mehreren Probenstellen bestimmt wurden. Abbildung B.6 zeigt die Materialverteilungen von unbestrahlten Mischschichten und Abbildung B.7 entsprechend von bestrahlten Mischschichten. Die Bestrahlung erfolgte über 70 h bei einer Intensität von 100 $\frac{mW}{cm^2}$ und veränderte die Nanomorphologie der Mischschicht unter anderem durch Kristallisierung von $PC_{71}BM$.

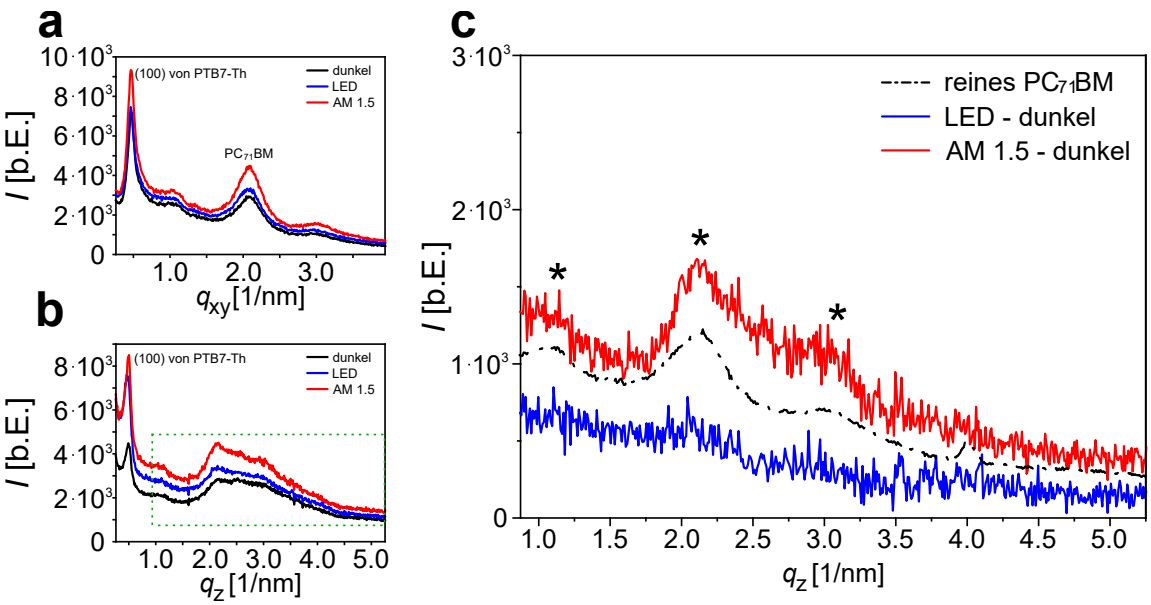


Abb. B.5: GIWAXD Messungen zum Vergleich der Kristallinität von bestrahlten und unbelichteten PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten. **a** IP Profil von PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten die nicht (schwarz), 70 h mit LED Licht (blau) und mit AM 1.5 Licht (rot) belichtet wurden. **b** OP Profil derselben Messung wie in **a** für die entsprechend belichteten PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten. **c** Die Differenz der OP Profile von belichteten PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten. Als Vergleich ist das OP Profil einer reinen $PC_{71}BM$ Schicht eingefügt. Das Diagramm entspricht dem mit einem gestrichelten, grünen Rechteck markierten Bereich in **b**. Die Sterne markieren Signale, die auf $PC_{71}BM$ Kristalle in der PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschicht schließen lassen. Die Daten für diese Abbildung wurden von Koganezawaet et al. (s. Abschnitt 4.2.2) für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

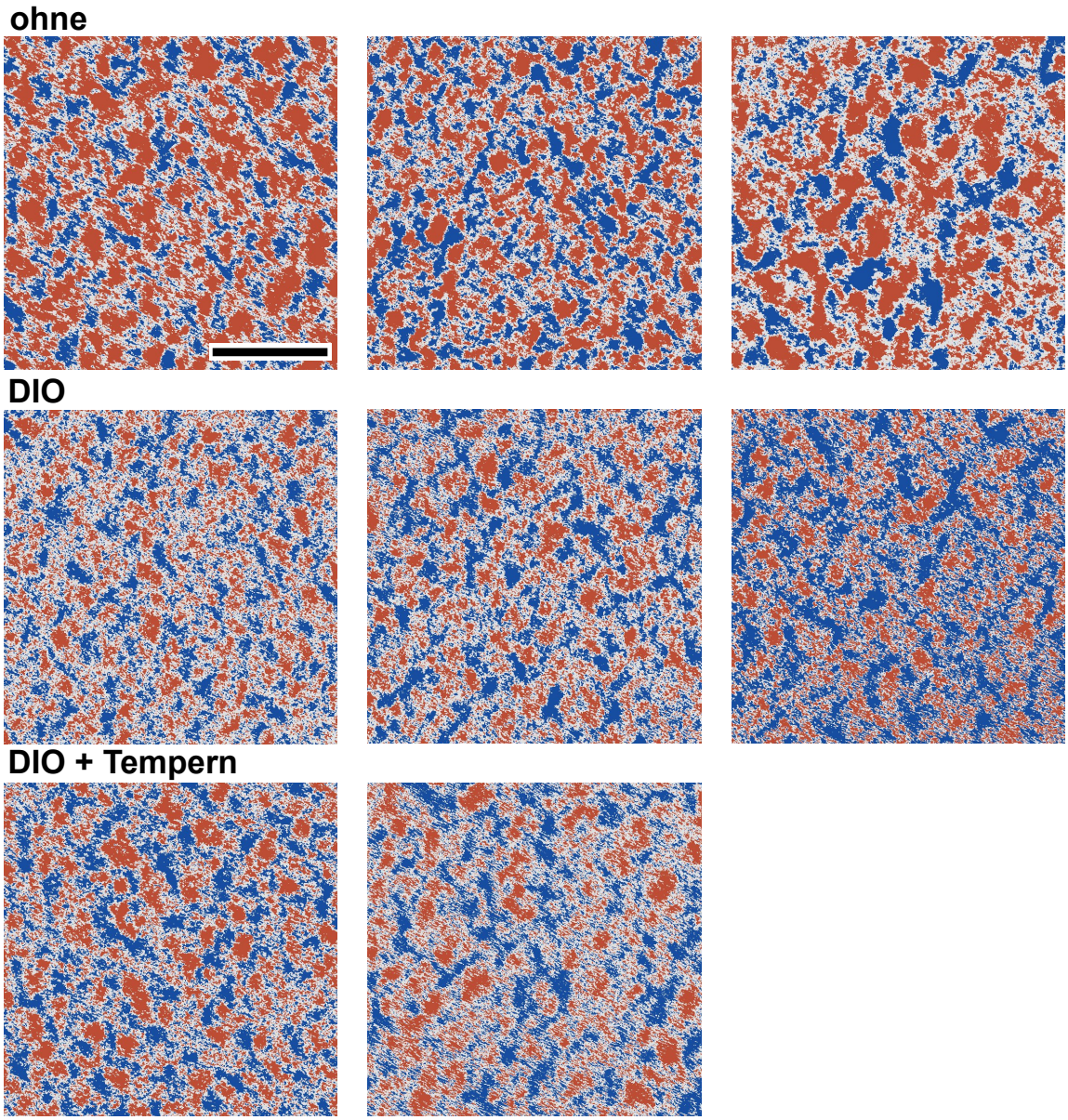


Abb. B.6: Materialverteilungen von unbestrahlten PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten an verschiedenen Probenstellen in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses. Die erste Reihe zeigt die Materialverteilungen an drei verschiedenen Probenstellen einer PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschicht, die nach dem Standardprotokoll hergestellt wurden (s. Abschnitt 5.2.1). Die zweite Reihe zeigt die Materialverteilungen einer entsprechenden Mischschicht, für deren Herstellung zusätzlich 0,5 $\%_{vol}$ des Additivs DIO verwendet wurde. Die dritte Reihe zeigt entsprechend zwei Probenstellen von einer Mischschicht, für deren Herstellung nach dem Protokoll PAS-140 verfahren wurde. Die Skala entspricht 100 nm. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt.

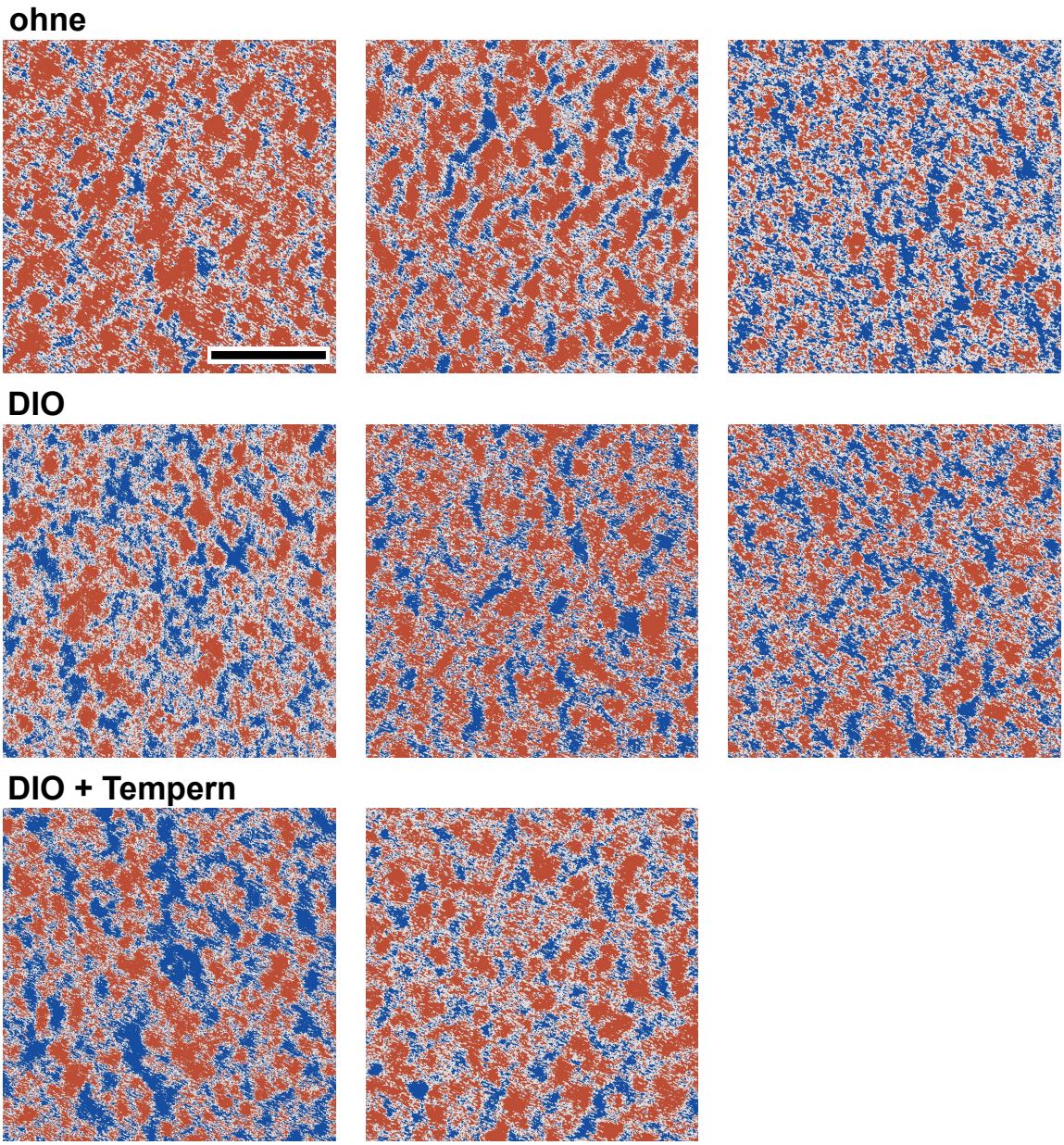


Abb. B.7: Materialverteilungen von bestrahlten PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschichten an verschiedenen Probenstellen in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses. Die erste Reihe zeigt die Materialverteilungen an drei verschiedenen Probenstellen einer PTB7-Th:$PC_{71}BM$ Mischschicht, die nach dem Standardprotokoll hergestellt wurde (s. Abschnitt 5.2.1). Die zweite Reihe zeigt die Materialverteilungen einer entsprechenden Mischschicht, für deren Herstellung zusätzlich 0,5 $\%_{vol}$ des Additivs DIO verwendet wurde. Die dritte Reihe zeigt entsprechend zwei Probenstellen von einer Mischschicht, für deren Herstellung nach dem Protokoll PAS-140 verfahren wurde. Die Skala entspricht 100 nm. Die Daten und Analysen dieser Abbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit erzeugt.

C. 3D Fourierfilter

C.1 Allgemeiner Ellipsoid und exzentrische Koordinaten

Bei der Berechnung der FFT gehen die Größen n_x, n_y und n_z für jede der drei Dimensionen x, y und z des gewählten Volumens mit ein. Die Symmetrie der FFT ist im Allgemeinen ellipsoidisch mit den Halbachsen $a = \frac{n_x}{2}$, $b = \frac{n_y}{2}$ und $c = \frac{n_z}{2}$. Im Spezialfall eines kubisch gewählten Volumens im Realraum ergibt sich eine sphärische Kugelsymmetrie. Bei Kugelsymmetrie können die kartesischen Koordinaten x, y und z durch die Kugelkoordinaten r_K, ϕ_K und θ_K in der üblichen Konvention beschrieben werden.

$$x = r_\mathrm{K} \sin\phi_\mathrm{K} \sin\theta_\mathrm{K} \tag{C.1}$$

$$y = r_\mathrm{K} \cos\phi_\mathrm{K} \sin\theta_\mathrm{K} \tag{C.2}$$

$$z = r_\mathrm{K} \cos\theta_\mathrm{K} \tag{C.3}$$

Die ellipsoidische Symmetrie kann entsprechend mit den exzentrischen Koordinaten r_E, ϕ_E und θ_E parametrisiert werden [Poe11]. Analog zur Kugelgleichung wird auch die Gleichung eines allgemeinen Ellipsoids definiert.

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \tag{C.4}$$

Durch Einsetzen der exzentrischen Koordinaten in Gleichung C.4 erhält man eine Korrektur r_E aus dem Kugelradius r_K, wenn diese zu einem Ellipsoid gestaucht wird.

$$r_\mathrm{E} = r_\mathrm{K} \frac{abc}{((ab\sin\theta_\mathrm{E})^2 + (ac\cos\phi_\mathrm{E})^2 + (bc\sin\vartheta_\mathrm{E}\sin\varphi_\mathrm{E})^2)^{\frac{1}{2}}} \tag{C.5}$$

Es ist allerdings darauf zu achten, dass Analyseprogramme die Dimensionen x, y und z der Daten in unterschiedliche Richtungen definieren bzw. durch eine Funktion entsprechend transformieren. Dies kann insbesondere bei der Verwendung unterschiedlicher Programme, wie beispielsweise Fiji [Sch12] und Matlab [MAT20], durch eine Vertauschung der entsprechenden Koordinaten behoben werden.

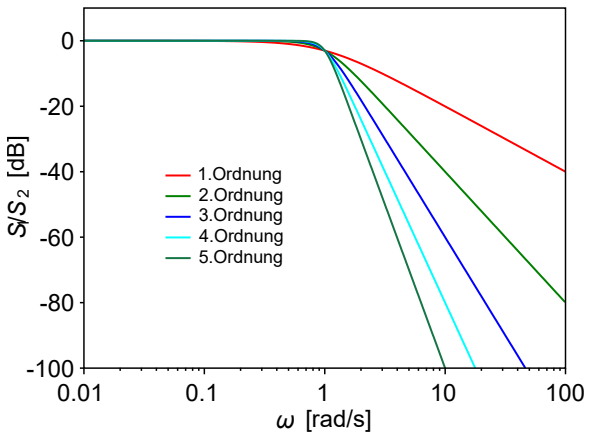


Abb. C.1: Darstellung eines Butterworth-Filters zur Dämpfung eines eingehenden Signals S_1 zu einem ausgehenden Signal S_2 als Funktion der Winkelfrequenz ω. Mit steigender Ordnung n erhöht sich die Dämpfungsrate oberhalb der Winkelfrequenz $\omega_{\mathrm{LP}} = 1\,\mathrm{rad/s}$. An der Grenzfrequenz ω_{LP} wird das Signal immer um 3 dB gedämpft, was einer Halbierung der Signalstärke entspricht.

C.2 Butterworthfilter

Das Prinzip des Butterworth-Filters kann als Hochpass- $\mathrm{HP}(\omega)$, Tiefpass- $\mathrm{HP}(\omega)$ und Bandpassfilter $\mathrm{HP}(\omega)$ für die Frequenz ω umgesetzt werden [But30].

$$\mathrm{HP}(\omega) = \frac{1}{1 + \frac{\omega}{\omega_{\mathrm{HP}}}^{2n}} \tag{C.6}$$

$$\mathrm{LP}(\omega) = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\omega}{\omega_{\mathrm{LP}}}^{2n}} \tag{C.7}$$

$$\mathrm{BP}(\omega) = \mathrm{HP}(\omega) \cdot \mathrm{HP}(\omega) \tag{C.8}$$

Hierbei entspricht n der Ordnung des Butterworth-Filters und ω_{HP} bzw. ω_{LP} jeweils die Frequenz ω unter- bzw. oberhalb derer alle Frequenzen herausgefiltert werden. Der Tiefpassfilter $\mathrm{LP}(\omega)$ basiert im wesentlichen auf dem Prinzip des Hochpassfilters $\mathrm{HP}(\omega)$ bei einer anderen Filterfrequenz ω_{LP} und der Bandpassfilter $\mathrm{BP}(\omega)$ ergibt sich aus der Multiplikation eines Hoch- und Tiefpassfilters. Aus diesem Grund lässt sich der Butterworth-Filter sehr einfach in einem Programm implementieren. Durch ein zusätzliche Multiplikation kann der Filter erweitert werden. Durch Hinzunahme eines Raumwinkelfilters kann eine genaue Auswahl von Intensitätsmaxima im Fourierraum erreicht werden (s. Abbildung C.2). Abbildung C.1 zeigt den Verlauf der Signaldämpfung eines Butterworth-Tiefpassfilters für verschiedene Ordnungen n.

Für diskrete Datensätze ergibt sich für $n = 16$ bereits eine sehr gute Filterleistung. Die Dämpfung an der Filterkante ist so stark (s. Abbildung C.1), dass zwischen zwei diskreten Datenpunkten bei der entsprechenden Filterfrequenz ω_{HP} oder ω_{LP} keine weitere Dämpfung mehr nachweisbar ist.

Darüber hinaus ist zu beachten, dass das Zentrum der FFT nicht vom Filter gelöscht wird, da diese Frequenz bei Inversion der FFT zur Wiederherstellung einer Recht-



Abb. C.2: Schematische Darstellung zur Konstruktion des 3D Filters zur gezielten Auswahl periodischer Signale für eine inverse Fouriertransformation. Dargestellt sind drei verschiedene Filter. Links zeigt einen 3D Butterworth-Filter, welcher mit Hilfe der Parametrisierung von Gleichung C.5 parmetrisiert und anhand von Gleichung C.8 in Matlab [MAT20] konstruiert wurde. In der Mitte ist ein Raumwinkelfilter dargestellt, der durch ein Intervall in die Winkelrichtungen ϕ_{E} und θ_{E} eingestellt werden kann. Als Zentrum wird der geschätzte Mittelwert eines periodischen Signals nach Gleichung C.9 gewählt. Der endgültige 3D-FFT-Filter rechts ergibt sich aus der Multiplikation der ersten beiden Filter. Die Darstellung der gefilterten 3D Fouriertransformierten erfolgte mit dem Fiji Plug-in Volume Viewer [Bar21].

eckfunktion benötigt wird. Die Fouriertransformierte einer Rechteckfunktion ist die Funktion $\mathrm{sinc}(x)$ (s. Abschnitt 3.25).

C.3 Mittelwert- und Kovarianz für eine 3D Normalverteilung

Zur Abschätzung der Raumfrequenzen von Signalen, die im Leistungsspektrum dem Material PBDB-T oder ITIC zugewiesen wurden, wurden Mittelwert und Kovarianz abgeschätzt. Es wurde angenommen, dass die Signale einer 3D Normalverteilung entsprechen.

$$f(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^p \det(\boldsymbol{\Sigma})}} \exp\left(-\frac{1}{2}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{\mu})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\Sigma}^{-1}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{\mu})\right) \tag{C.9}$$

Hierbei entspricht p der Dimenionsionalität, μ dem Mittelwert und $\boldsymbol{\Sigma}$ der Kovarianzmatrix. Da nur die Position des Signals bestimmt werden sollte, wurde auf eine Anpassung der Funktion verzichtet. Für eine qualitative Beurteilung wurde eine 3D Normalverteilung aus den geschätzten Werten berechnet. Dies ist in Abbildung C.3 für ein Beispiel dargestellt. Die Beschreibung mit einer Normalverteilung ist auf besonders starke Signale zutreffend, für schwache Signale möglicherweise nicht. Dies

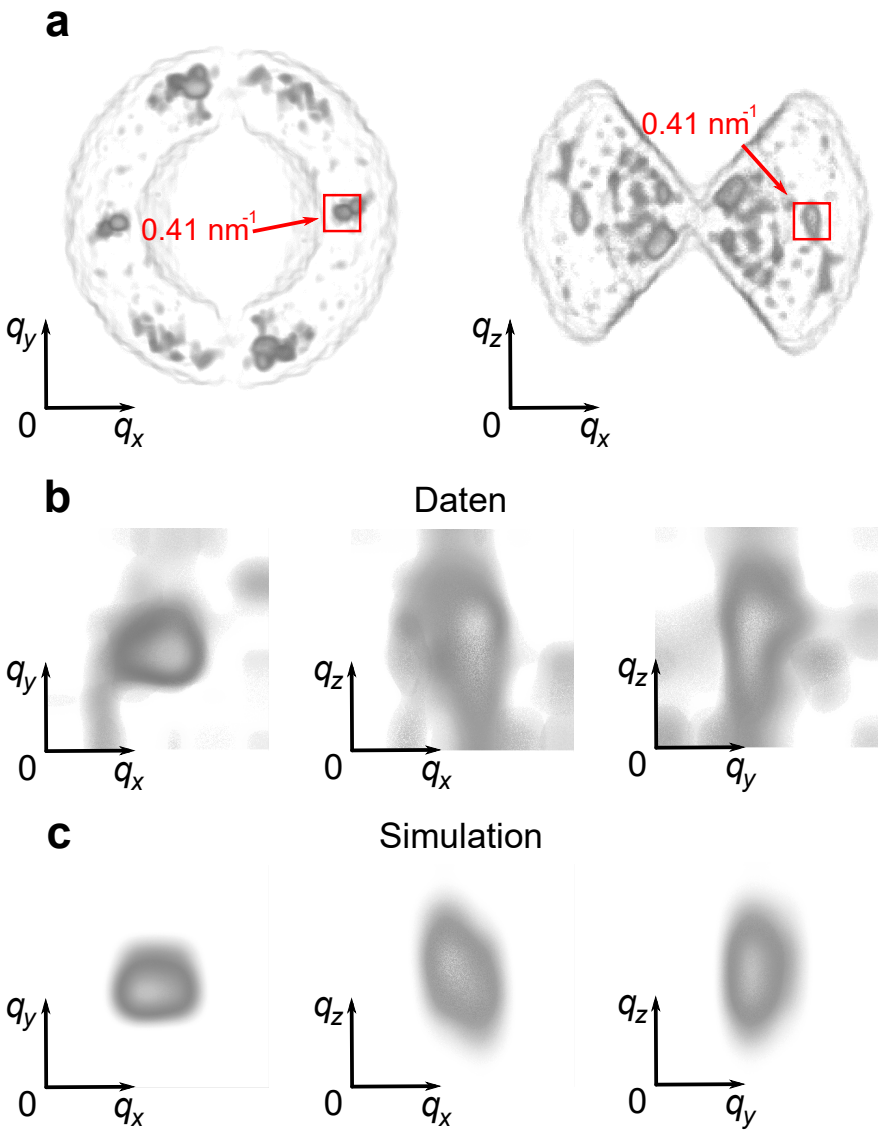


Abb. C.3: Modellierung von Intensitätsmaxima des ITIC Signals im Leistungsspektrum mit einer 3D Normalverteilung anhand des Beispiels in Abbildung 6.8. a Darstellung von Abbildung 6.8, in der ein Bereich mit rotem Pfeil und Rechteck markiert ist, der eines der ITIC Signale im Leistungsspektrum enthält. Die Raumfrequenz von $0{,}41\,\mathrm{nm}^{-1} \pm 0{,}02\,\mathrm{nm}^{-1}$ bei einem Konfidenzniveau von 75 % ist angegeben. Zur besseren Sichtbarkeit wurde auf die Angabe der Konfidenzintervalle verzichtet. **b** Vergrößerte Darstellung des in **a** markierten Ausschnitts aus verschiedenen Perspektiven. **c** Anhand von Gleichung C.9 berechnete Intensität aus geschätztem Mittelwert und Kovarianz des Intensitätsmaximums in **b**. Die Perspektive ist entsprechend zu **b** für den direkten Vergleich gewählt. Die Darstellung der der Daten erfolgte mit dem Fiji Plug-in Volume Viewer [Bar21].

ist insbesondere auf das SNR zurückzuführen, da eine der beiden Gitterebenen von ITIC aufgrund des schwachen Strukturfaktors nur schwach übertragen wird.

Eigene Veröffentlichungen und Beiträge

Liste der Veröffentlichungen

1. P. Perkhun, **W. Köntges**, F. Pourcin, D. Esteoulle, E. Barulina, N. Yoshimoto, P. Pierron, O. Margeat, C. Videlot-Ackermann, A. K. Bharwal, D. Duché, C. R. Herrero, C. Gonzales, A. Guerrero, J. Bisquert, R. R. Schröder, M. Pfannmöller, S. B. Dkhil, J.-J. Simon und J. Ackermann. *High-Efficiency Digital Inkjet-Printed Non-Fullerene Polymer Blends Using Non-Halogenated Solvents.* Advanced Energy and Sustainability Research, **2** (4), 2000086. doi:10.1002/aesr.202000086. **2021**.

2. **W. Köntges**, P. Perkhun, J. Kammerer, R. Alkarsifi, U. Würfel, O. Margeat, C. Videlot-Ackermann, J.J. Simon, R.R. Schröder, J. Ackermann und M. Pfannmöller, *Visualizing Morphological Principles for Efficient Photocurrent Generation in Organic Non-Fullerene Acceptor Blends.* Energy & Environmental Science, **13** (4), 1259–1268. doi:10.1039/C9EE03535D. **2020**.

3. M.-M. Barf, F. S. Benneckendorf, P. Reiser, R. Bäuerle, **W. Köntges**, L. Müller, M. Pfannmöller, S. Beck, E. Mankel, J. Freudenberg, D. Jänsch, J.-N. Tisserant, R. Lovrincic, R. R. Schröder, U. H. F. Bunz, A. Pucci, W. Jaegermann, W. Kowalsky und K. Müllen. *Compensation of Oxygen Doping in P-Type Organic Field-Effect Transistors Utilizing Immobilized n-Dopants.* Advanced Materials Technologies, **n/a** (n/a), 2000556. doi:10.1002/admt.202000556. **2020**.

4. N. Strobel, N. Droseros, **W. Köntges**, M. Seiberlich, M. Pietsch, S. Schlisske, F. Lindheimer, R. R. Schröder, U. Lemmer, M. Pfannmöller, N. Banerji und G. Hernandez-Sosa. *Color-Selective Printed Organic Photodiodes for Filterless Multichannel Visible Light Communication.* Advanced Materials, **32** (12), 1908258. doi:10.1002/adma.201908258. **2020**.

5. S. Ben Dkhil, M. Pfannmöller, R. R. Schröder, R. Alkarsifi, M. Gaceur, **W. Köntges**, H. Heidari, S. Bals, O. Margeat, J. Ackermann und C. Videlot-Ackermann. *Interplay of Interfacial Layers and Blend Composition To Reduce Thermal Degradation of Polymer Solar Cells at High Temperature.* ACS Applied Materials & Interfaces, **10** (4), 3874–3884. doi:10.1021/acsami.7b17021. **2018**.

Beiträge zu den Veröffentlichungen

In der vorliegenden Arbeit wurden in Kapitel 5 die Ergebnisse der vier aktuellsten Publikationen aus der Liste der Veröffentlichungen diskutiert. Die TEM Experimente sowie die Analyse und Interpretation der TEM Daten wurden für die vorliegende Arbeit geplant und durchgeführt. Für die erste und aktuellste Veröffentlichung wurde zu diesem Zweck eine TEM-Lamelle hergestellt. Die Ergebnisse zur Photostabilität des Systems PTB7-Th:$PC_{71}BM$ in Abschnitt 5.3.4 und des Systems PM6:ITIC - 4F in Abschnitt 5.3.4 sind zur Veröffentlichung eingereicht oder werden dafür vorbereitet. Entsprechendes gilt für die in Kapitel 6 diskutierten Ergebnisse aus der Kryo-Tomographie von Mischschichten basierend auf PBDB-T:ITIC. Die Daten aus der Bauteilcharakterisierung, der Röntgendiffraktometrie sowie der Stabilitätsmessungen der Bauteile wurden im Rahmen von verschiedenen Kollaborationen von den jeweiligen Partnern (s. Abschnitt 4.2 und 5.2) zur Verfügung gestellt, um die TEM Daten in dieser Arbeit zu diskutieren.

Konferenzbeiträge

nanoGe Fall Meeting, Berlin 11/2019
W. Köntges, P. Perkhun, R. R. Schröder, Elena Barulina, Olivier Margeat, Christine Videlot-Ackermann, J. Ackermann, M. Pfannmöller

Vortrag: Optimal Interfacial Composition and Crystallinity of Non Fullerene Acceptor Blends for Organic Photovoltaics

Microscopy Conference of the Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, Berlin 09/2019

W. Köntges, P. Perkhun, R. R. Schröder, R. Alkarsifi, O. Margeat, C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, M. Pfannmöller

Poster: Correlating crystallinity and material phase distributions in organic photovoltaics containing non-fullerene acceptors

11th International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, Rom, Italien 03/2019

W. Köntges, P. Perkhun, R. R. Schröder, R. Alkarsifi, O. Margeat, C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, M. Pfannmöller

Poster: Real-space correlation of crystallinity and material phase distribution in non-fullerene acceptor blends (ausgezeichnet mit einem Posterpreis)

Danksagung

Ich möchte mich bei denjenigen bedanken, die mich in den Jahren meiner Arbeit unterstützt, gefördert und insbesondere zu deren Gelingen beigetragen haben. Dieser Dank geht an:

Meinen Vater, der mir im wörtlichen Sinne die Freude an den kleinen Dingen des Lebens gezeigt hat und mit Rat und Tat zur Stelle war, wenn es mal schwierig wurde. Ich danke auch meiner Frau Ruth, die mich in jeder Hinsicht unterstützt hat. Sei es darin, auf mich zu warten, wenn es mal später geworden ist, oder mir die Ruhe und Zeit zu geben, um mit meiner Arbeit voranzukommen. Aber vor allem für ihre Gesellschaft und ihr Zuhören bei wissenschaftlichen Monologen.

Meinen Bruder Sascha, der für ausreichend gedankliche Abwechslung gesorgt hat, aber dessen Gesellschaft wertvoller ist und war, als man es durch Worte ausdrücken könnte. Die abschließenden Korrekturen waren mehr Freude als Mühe, nachdem die Kapitel mit etwas Humor gegengelesen wurden. An dieser Stelle danke ich meiner ganzen Familie und meinen Freunden, durch die mir bewusst wird, was mir wirklich wichtig ist. Es würde die bisherige Seitenzahl vervielfachen, wenn ich an dieser Stelle jeden so würdigen würde, wie es angemessen ist.

Prof. Dr. Rasmus R. Schröder, Dr. Martin Pfannmöller und Prof. Dr. Annemarie Pucci von der Heidelberg Universität und dem Universitätsklinikum für die Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen, die Möglichkeit mit Elektronenmikroskopen von ZEISS arbeiten zu dürfen, aber vor allem für die gemeinsame Begeisterung für Dinge, für die nur wenige Menschen einen besonderen Blick haben. Mir werden die Gespräche in Erinnerung bleiben, die über Fragen der Wissenschaft aber auch darüber hinaus gingen. Des Weiteren geht neben Prof. Dr. Rasmus R. Schröder mein Dank auch an Prof. Dr. Rüdiger Klingeler von der Heidelberg Universität für die Begutachtung der Dissertation.

Die Arbeitsgruppe FUN in Marseille, darunter Dr. Pavlo Perkhun, Dr. Riva Alkarsifi, Yatzil Avalos Quiroz, Dr. Elena Barulina, Dr. Jörg Ackermann und Dr. Christine Videlot-Ackermann sowie allen weiteren Mitarbeitern und internationalen Partnern des CNRS, CINaM, Aix Marseille Universität in Frankreich, die ich im Laufe meiner Zeit kennenlernen durfte. Die vertrauensvolle Zusammenarbeit, von der ich auch persönlich profitiert habe, ist nicht selbstverständ-

lich. An dieser Stelle seien auch Dr. Noah Strobel und Dr. Marc-Michael Barf vom InnovationLab Heidelberg genannt, die sich auf eine gemeinsame Zusammenarbeit eingelassen haben. Des Weiteren Tomoyuki Koganezawa und Prof. Noriyuki Yoshimoto vom Department of Physical Science and Materials Engineering der Iwate Universität Ueda Morioka 020 8551 in Japan für die Röntgendiffraktometrie unter weitem streifenden Einfallswinkel Experimente an der Industrial Application Division des Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) in Sayo, Hyogo 679-5198 in Japan. Die Synchrotron Experimente wurden im Rahmen von BL19B2 durchgeführt mit Genehmigung des Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI, Antragsnummer: 2018B1791 und 2019B1851).

Die Arbeitsgruppe Cryo-EM, in der ich diese Arbeit durchführen durfte und in der ich viel im gemeinsamen Austausch gelernt habe. Auf den fachlichen Rat von Daniel Ryklin und Jörg Eisele konnte ich mich immer verlassen. Der fachliche Austausch mit Wen-Shan Zhang war im Nachhinein immer hilfreich. Dr. Götz Hofhaus hat einen wesentlichen Beitrag zu einigen der schönsten Bilder geleistet, die ihren Weg in diese Arbeit gefunden haben. Von Dr. Irene Wacker habe ich unter anderem gelernt, worauf es in einem guten Vortrag ankommt, auch wenn mir ein guter Vortrag nicht immer gelingen wird. Ernest Ronald Curticean und Sabine Fleming haben sich nicht nur um die praktischen Dinge hinter den Kulissen gekümmert, sondern auch für ein entspanntes Arbeitsklima gesorgt. An dieser Stelle geht mein besonderer Dank an Jochen Kammerer für seinen kompetenten Rat als Materialwissenschaftler, aber insbesondere für die gemeinsame Zeit mit einem Menschen, den ich sehr schätze.

Die Mitarbeiter des Centre for Advanced Materials für ihre Unterstützung. Mein besonderer Dank geht an Dr. Olaf Skibbe für ein freundliches Arbeitsklima und pragmatische Hilfsbereitschaft. Ebenso geht dieser Dank an Stefan Kauschke, ohne dessen fachlichen Rat und Hilfe die Arbeiten im Reinraum nicht durchführbar gewesen wären.

Und schließlich geht mein besonderer Dank an das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg, ohne dessen Förderung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Dieses Projekt wurde im Rahmen des HEiKA-Zentrums für Materialforschung - FunTECH-3D (MWK, 33-753-30-20/3/3) finanziert. Des Weiteren wurde der Datenspeicherdienst SDS@hd genutzt, der durch das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg und die Deutsche Forschungsgesellschaft durch INST 35/1314-1 FUGG. N.L. unterstützt wird.