

Strukturabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften, molekularen Orientierung und Photostabilität neuartiger low bandgap Polymere

Dissertation

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

vorgelegt von
Sven Bölke
aus Albstadt

Tübingen
2024

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

Tag der mündlichen Qualifikation:	24.06.2024
Dekan:	Prof. Dr. Thilo Stehle
1. Berichterstatter/-in:	Prof. Dr. Heiko Peisert
2. Berichterstatter/-in:	Prof. Dr. Udo Weimar

Zusammenfassung

Der Einsatz neuartiger low bandgap Polymere in organischen Photovoltaikzellen kann eine Schlüsselrolle in der nachhaltigen Energieversorgung unserer Zukunft spielen. Die Polymere zeichnen sich durch etliche erwünschte Eigenschaften aus, darunter vorteilhafte Bandlücken bezogen auf das solare Spektrum, hohe Ladungsträgerbeweglichkeit und vergleichsweise geringe Herstellungskosten. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Zusammenhängen zwischen der chemischen Struktur der Polymere und deren elektronischen Eigenschaften, der Selbstorganisation in Dünnschichten und der Photostabilität – allesamt starke Einflussfaktoren für die Effizienz und Marktakzeptanz von organischen Photovoltaikzellen.

Es konnte gezeigt werden, dass durch gezielte Strukturvariation und Einführung zusätzlicher Alkylthiophen-Einheiten die Filmbildungseigenschaften optimiert werden können, ohne dabei die bereits vorteilhaften elektronischen (Grenzflächen-) Eigenschaften negativ zu beeinflussen. Obwohl die Einführung von Sauerstoff in die Seitenkettenstruktur und Variation der Stellung der Seitenketten einen Einfluss auf das Ionisationspotential haben, bleiben „Integer Charge Transfer Levels“ unbeeinflusst. Im Gegensatz dazu kann die molekulare Orientierung und Photostabilität von den Strukturvariationen maßgeblich bestimmt werden.

Zudem konnten Röntgenabsorptionsspektroskopie und Infrarotspektroskopie (PMIRRAS) korreliert werden. Die Methoden liefern konsistente Aussagen bezüglich der Orientierung der untersuchten Polymere.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	III
Glossar	VI
Dieser Arbeit zugrunde liegende Publikationen	VIII
1. Einführung	1
2. Methoden und grundlegende Konzepte	7
2.1 Photoelektronenspektroskopie	7
2.2 Elektronische Grenzflächenmodelle	9
2.2.1 ICT-Modell	9
2.2.2 Weitere Modelle	11
2.3 Orientierungsbestimmung mittels XAS	12
2.4 Orientierungsbestimmung mittels FTIR-Spektroskopie	14
2.4.1 Untersuchung der Orientierung mittels PMIRRAS	14
2.4.2 Untersuchung der Orientierung mittels verkippter IR-Transmission	18
2.5 Photodegradation	20
2.5.1 Mechanismen der Photooxidation von LBG-Polymeren	20
2.5.2 Einfluss von Umweltbedingungen auf die Photodegradation	22
3. Experimentelles	24
3.1 Materialien	24
3.1.1 Unfluorierte Polymere	25
3.1.2 Fluorierte Polymere	26
3.1.3 Stufenleiterpolymere	27
3.2 Substrate	28
3.3 Probenpräparation	29
3.4 Messparameter	35
3.4.1 UPS	35
3.4.2 XAS	35

3.4.3 FTIR-Spektroskopie.....	36
3.4.4 UV/vis-Spektroskopie	36
3.4.5 Photodegradation	37
3.4.6 DFT-Rechnungen.....	37
4. Ergebnisse und Diskussion.....	39
4.1 Einführung.....	39
4.2 Ergebnisse und zusätzliche Daten	42
4.2.1 Elektronische Eigenschaften	42
4.2.2 Orientierung.....	44
4.2.3 Photostabilität.....	46
4.3 Publikationen [1], [2] und [3].....	48
Publikation [1].....	48
Publikation [2].....	76
Publikation [3].....	104
5. Zusammenfassung	123
Literatur	127
Appendix	138
Weitere Publikationen	142
Publikationen mit Co-Autorenschaft.....	142
Posterpräsentationen	143
Danksagung	144

Glossar

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy)
BDT	Benzodithiophen
BT	Benzothiadiazol
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DPP	Diketopyrrolopyrrol
FCT	Fractional Charge Transfer
FT	Fouriertransformation
FTIR-	Fourier-Transformations-Infrarot-
FY	Fluoreszenzausbeute (engl.: fluorescence yield)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
ICT	Integer Charge Transfer
IP	Ionisierungspotential
IR	Infrarot
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
ITO	Indiumzinnoxid (engl.: indium tin oxide)
LBG	Low bandgap
LP	Leiterpolymer
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
MAIRS	Multiple angle incidence resolution spectrometry
OPV	Organische Photovoltaikzelle
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
VI	

PEI	Polyethylenimin
PES	Photoelektronenspektroskopie
PM	Polarisationsmoduliert
PMIRRAS	Polarisationsmodulierte Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rms	Quadratisches Mittel (engl.: root mean square)
SECO	Sekundärelektronenkante (engl.: secondary electron cut-off)
TEY	Probenstrom (engl.: total electron yield)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
UV	Ultraviolett
UV/vis	Ultraviolett/sichtbar (engl.: ultraviolet/visible)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl.: X-ray absorption spectroscopy)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy)
Φ	Austrittsarbeit

Dieser Arbeit zugrunde liegende Publikationen

[1] Bölke, S.; Batchelor, D.; Früh, A.; Lassalle-Kaiser, B.; Keller, T.; Trilling, F.; Forster, M.; Scherf, U.; Chassé, T.; Peisert, H. Influence of the Side Chain Structure on the Electronic Structure and Self-Organization Properties of Low Band Gap Polymers. *ACS Applied Energy Materials* **2022**, *5* (12), 15290-15301. DOI: 10.1021/acsaem.2c02919.

[2] Bölke, S.; Keller, T.; Trilling, F.; Forster, M.; Scherf, U.; Chassé, T.; Peisert, H. The Influence of the Side Chain Structure on the Photostability of Low Band Gap Polymers. *Molecules*, **2023**; *28* (9), 3858. DOI: 10.3390/molecules28093858.

[3] Bölke, S.; Früh, A.; Trilling, F.; Forster, M.; Scherf, U.; Chassé, T.; Peisert, H. Influence of Backbone Ladderization and Side Chain Variation on the Orientation of Diketopyrrolopyrrole-Based Donor-Acceptor Copolymers. *Molecules* **2023**; *28* (18), 6435. DOI: 10.3390/molecules28186435.

1. Einführung

Die Geschichte elektrisch leitfähiger organischer Verbindungen kann man mit der Synthese von Polyanilin mittels anodischer Oxidation von Anilin in Schwefelsäure durch Henry Letheby im Jahre 1862 beginnen lassen.^{1,2} In den 1950er Jahren wurden dann polyzyklische aromatische Salze entdeckt, welche Leitfähigkeiten bis $0,12 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ aufweisen.³ Die Tragweite dieser Entdeckungen ist nicht zu unterschätzen, wiesen sie doch darauf hin, dass auch organische Materialien als Leiter fungieren können. 1960 zeigten Kallmann und Pope, dass an sich nicht-leitende Anthracenkristalle durch eingebrachte Ladungsträger leitend werden.^{4,5} Mit der Entdeckung leitfähigen Polyacetylens 1977 durch Heeger, MacDiarmid und Shirakawa⁶ nahm das Interesse an organischer Elektronik dann allmählich an Fahrt auf und dessen Bedeutung spiegelt sich nicht zuletzt in der Verleihung des Nobelpreises für Chemie 2000 für diese „elektrisch leitfähigen Polymere“ wider.⁷

Für (halb)leitende Polymere sind eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten denkbar, beispielsweise in Bildschirmen^{8,9} und Photovoltaikzellen,^{10,11} als „elektronisches Papier“,¹² Sensoren,^{13,14} Feldeffekttransistoren¹⁵ und Photodetektoren für nahes IR^{16,17}. Dabei ist ein detailliertes Verständnis der Morphologie, der molekularen Orientierung im Dünnsfilm und der elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Polymere essenziell. Die genannten Charakteristiken bestimmen nicht zuletzt die Erzeugung freier Ladungsträger sowie den Energie- und Ladungstransport.

Im Vergleich zu anorganischen Verbindungen sind die Polymerfilme leicht, biegsam und semitransparent.^{18,19} Zudem sind Polymere häufig deutlich günstiger und in größeren Mengen zu produzieren.²⁰

Im Zusammenhang mit der wohl größten Herausforderung unserer Zeit, der nachhaltigen Energiegewinnung, erscheinen halbleitende Polymere mit diesen Eigenschaften und der Fähigkeit, Lichtenergie in Strom umwandeln zu können, als geradezu prädestiniert für die massenhafte Anwendung im Bereich der Photovoltaik. Mit den niedrigen Produktionskosten erfüllen sie eine wesentliche Anforderung, um große Marktanteile erlangen zu können. Gemäß dem „Brabec Dreieck“ sind Effizienz (maßgeblich durch die elektronischen Eigenschaften, Morphologie und molekulare Orientierung beeinflusst) und Stabilität allerdings ebenso wichtig.²¹ Inwieweit

organische Elektronik die entscheidenden Voraussetzungen für eine breite Anwendung erfüllt, wird auf den folgenden Seiten noch näher geklärt. Das Hauptaugenmerk wird bei dieser Betrachtung aufgrund ihrer großen Bedeutung auf organischen Solarzellen liegen, gilt aber häufig für organische Elektronik generell.

Die Architektur einer organischen Solarzelle kann variieren, am häufigsten sind als Designs „Bilayer-Struktur“ und „Bulk-Heterojunction“ anzutreffen. Erstere besteht aus einer einfachen Struktur, bei der eine Schicht aus einem Donormaterial unmittelbar auf eine Schicht aus einem Akzeptormaterial folgt. Bei Letzterem handelt es sich um eine komplexere Struktur, bei der Donor- und Akzeptormaterialien auf molekularer Ebene miteinander vermischt sind, um eine größere Grenzfläche für die Ladungstrennung zu schaffen, was in der Regel zu höheren Effizienzen führt. Besonders hohe Effizienzen zeigen hierbei Systeme bestehend aus Polymeren als Donormaterial und sogenannten „non-Fulleren-Akzeptoren“. Die organischen Solarzellen erreichen dadurch Wirkungsgrade vergleichbar mit denen herkömmlicher anorganischer Solarzellen.^{11,19,22}

Es ist auch möglich, beide Materialien in einem Stoff zu vereinigen, bei Polymeren spricht man dann von Donor-Akzeptor-Copolymeren. Diese typischerweise konjugierten Polymere bestehen aus Donoreinheiten mit hoher Elektronendichte, sowie Akzeptoreinheiten mit niedriger Elektronendichte und größerer Elektronenaffinität. Da sowohl Donor- als auch Akzeptoreinheit konjugierte Systeme enthalten, ermöglichen diese alternierenden Doppel- und Einfachbindungen es Elektronen, sich durch das Copolymer fortzubewegen. Ihr Design kann zu verbesserter Ladungsträgererzeugung führen, da die Phasenseparation auf molekularer Ebene kontrolliert wird, was zu einer effizienteren Ladungstrennung und damit zu einer höheren Anzahl an freien Ladungsträgern führen kann. Ein weiterer Vorteil dieses Designs des Baukastenprinzips auf molekularer Ebene stellt die daraus resultierende hohe synthetische Flexibilität dar.

Wird nun noch die den Wirkungsgrad maßgeblich beeinflussende Größe der Bandlücke betrachtet, führt dies zu den sogenannten „low bandgap“ Polymeren als vielversprechende Materialien für die aktive Schicht in organischen Photovoltaikzellen (OPVs), welche eine spezielle (Co-)Polymergruppe mit Bandlücken bis 2,0 eV darstellen. Diese Bandlücke ermöglicht den Polymeren, ein breiteres Spektrum des Sonnenlichts inklusive dem nahen Infrarotbereich absorbieren zu können,²³ was die

Energieausbeute der OPVs erhöht. Die Bandlücke darf allerdings auch nicht zu gering sein, da eine Verringerung mit einem exponentiellen Anstieg der Wahrscheinlichkeit einer strahlungslosen Exzitonenrekombination einhergeht.^{24,25} In diesem Zusammenhang sollte angemerkt werden, dass die **elektronischen Eigenschaften** organischer Materialien generell stark von ihrer chemischen Struktur abhängen können. Ein gutes Beispiel hierfür bietet die Einführung von Fluoratomen in die chemische Struktur von Kupferphthalocyaninen, was eine signifikante Erhöhung des Ionisierungspotentials je nach Fluorierungsgrad um mehr als 1 eV zur Folge hat.²⁶ Da dies die Energieniveaueusrichtung an Grenzflächen (auch innerhalb OPVs) und damit energetische Barrieren und die Leerlaufspannung beeinflussen kann, wird in der vorliegenden Arbeit die Energieniveaueusrichtung auf Substraten mit unterschiedlicher Austrittsarbeit näher untersucht. Dazu werden Gruppen von low bandgap Polymeren (LBG-Polymeren) verglichen, welche jeweils leichte Variationen in ihrer chemischen Struktur aufweisen. In diesem Zusammenhang werden neben der Bandlücke auch grundlegende elektrische Kenngrößen wie das Ionisierungspotential bestimmt.

Ein weiterer entscheidender Einflussfaktor an den Grenzflächen innerhalb einer organischen Solarzelle kann zudem die Morphologie der aktiven Schicht beziehungsweise des Polymerdünnsfilms sein. Sie kann gezielt modifiziert werden, um energetische Barrieren zu minimieren und den Ladungstransfer zu den Elektroden zu erleichtern. Zusammen mit der Morphologie spielt die **molekulare Orientierung** also eine weitere wichtige Rolle für die Effizienz und Leistung, da sie noch einige weitere Schlüsselprozesse innerhalb der OPV beeinflusst. So kann die Ausrichtung der Moleküle die Lichtabsorption beeinflussen, weil bestimmte Molekülorientierungen das einfallende Licht besser absorbieren können und eine optimierte molekulare Orientierung die Maximierung der Lichtabsorption innerhalb des aktiven Materials einer Solarzelle ermöglicht, sowie Reflexions- und Transmissionsverluste minimiert. Dabei sollte auch beachtet werden, dass unter realen Sonneneinstrahlungsbedingungen im Verlauf eines Tages verschiedene Lichtwinkel vorherrschen können. Die durch Lichtabsorption erzeugten Exzitonen diffundieren in einer OPV zum Donor-Akzeptor-Grenzbereich, wo sie dissoziieren können. Die Effizienz dieser Diffusion (wie beweglich Elektronen und Löcher sind und wie schnell und effizient sie zu den Elektroden transportiert werden können) ist dabei stark von der molekularen Orientierung abhängig, da die Orientierung direkten Einfluss auf

Rekombinationsprozesse hat.²⁷ Eine Reduzierung von Rekombinationsverlusten steigert die Spannung und Leistung der Zellen. Auch entscheidet die räumliche Anordnung der Polymere in der aktiven Schicht darüber, wie effizient die Exzitonen an der Grenzfläche überhaupt getrennt werden können, um die freien Ladungsträger zu erzeugen. Eine geordnete molekulare Struktur kann die Ladungstrennung und damit den Photostrom erhöhen. Für die Ladungsträgermobilität vorteilhaft können auch π - π -Stacking-Wechselwirkungen sein,²⁷ welche durch Wechselwirkung zwischen benachbarten Polymerketten und folglich ebenfalls von der molekularen Orientierung beeinflusst werden. Die molekulare Anordnung kann außerdem die strukturelle Integrität des aktiven Films beeinflussen. Eine geordnete Struktur kann zu einer verbesserten thermischen und mechanischen Stabilität beitragen, was für die Langlebigkeit der Solarzelle wichtig ist.

Langlebigkeit und hier vor allem auch **Photostabilität** ist bei organischen Solarzellen deshalb so wichtig, weil sie die Langzeitfunktionalität und Zuverlässigkeit der Zellen bestimmt. Unter Photostabilität versteht man die Fähigkeit eines Materials, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften unter Einwirkung von Licht über längere Zeit aufrechtzuerhalten. In diesem Zusammenhang sind bei organischen Solarzellen folgende Aspekte bisher besonders herausfordernd: Effizienzerhaltung und folglich Wirtschaftlichkeit, Materialabbau (OPVs können unter Lichteinfluss abgebaut werden), Farbstabilität (organische Materialien neigen dazu, unter UV-Einwirkung zu verblassen oder ihre Farbe zu ändern, was insbesondere bei gebäudeintegrierter PV als ästhetische Beeinträchtigung verhindert werden sollte), thermische Stabilität, Lebensdauer und Umwelteinflüsse. Gerade unter realen Bedingungen sind organische Solarzellen nicht nur dem Licht, sondern auch Sauerstoff und Feuchtigkeit ausgesetzt, was häufig die Entwicklung von photostabilen Schutzschichten und aufwendigen Barrierschichten erfordert. Ein Verkapseln bietet zwar einen gewissen Schutz vor negativen Umwelteinflüssen, erhöht aber auch den Preis der Solarzelle und für ein späteres Recycling sollte aus Nachhaltigkeitsgründen²⁸ an ein entsprechendes Design gedacht werden. Eine Verbesserung der Photostabilität der aktiven Schichten würde zu einer einfacheren und somit günstigeren Herstellung beitragen und aufgrund reduzierter Wartung und höherer Zuverlässigkeit zu höherer Nachhaltigkeit und einer Förderung der Technologieakzeptanz und des Vertrauens in die Technologie führen. Um diese Erhöhung der Photostabilität zu erreichen, wird

neben der Erforschung von selbstregenerativen Materialien auch intensiv an den Ursachen und Mechanismen der Photodegradation geforscht.

Auch in der vorliegenden Arbeit sollen anhand mehrerer Gruppen LBG-Copolymere Zusammenhänge von Struktur und im Hinblick auf organische Solarzellen soeben beschriebene Schlüsselfaktoren wie elektronische Eigenschaften, molekulare Orientierung und Photostabilität untersucht werden, da diese ausschlaggebende Faktoren für den Wirkungsgrad organischer Solarzellen sind.²² Dabei wurden innerhalb dieser Gruppen kleine Strukturvariationen vorgenommen, da bekannt ist, dass bereits kleine Änderungen in der chemischen Struktur große Effekte auf die hier untersuchten Eigenschaften haben können.^{29,30} Für eine genaue Beschreibung der Strukturen und systematischen Variationen der hier untersuchten LBG-Polymere sei auf Abschnitt 3.1 Materialien verwiesen. Folgend sollen die Grundüberlegungen dargelegt werden, welche zur Auswahl der hier untersuchten Polymerstrukturen geführt hat.

Die Wahl der Strukturen fiel auf Grundlage von Vorarbeiten, welche zum einen sehr ausgeprägte bevorzugte molekulare Orientierung für P3HT^{31,32,33}, zum anderen Untersuchungen des Einflusses der Insertion von „P3HT-Einheiten“ (also Hexylthiophen-Einheiten) in PCPDTBBT, PCPDTTBTT, PCPDTBT und PCPDTTBTT beschreiben.^{34,35,36} Dabei konnte ein großer Einfluss auf die molekulare Orientierung beobachtet, allerdings keine systematischen Aussagen getroffen werden. Auf die elektronischen Eigenschaften haben die Strukturvariationen hingegen einen geringen Einfluss. Es soll also in der vorliegenden Arbeit anhand ähnlicher Systeme untersucht werden, ob mit dem Einfügen von P3HT-Untereinheiten die molekulare Orientierung systematisch gesteuert werden kann und welcher Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften damit verbunden ist. Der Untersuchung der Stufenleiterpolymere liegt die Überlegung zu Grunde, dass mit größerer Leiterstruktur eine höhere Steifigkeit des Polymerrückgrates und somit eine größere Tendenz zur Selbstorganisation der Moleküle im Polymerfilm gegeben sein könnte. Auch die Art und Größe der Seitenketten könnte Einfluss nehmen. Außerdem könnte die Leiterstruktur zur Feinabstimmung der Bandlücken benutzt werden, da eine Vergrößerung der starren Monomereinheiten („higher degree of ladderization“) zu einer Verringerung der Bandlücke führt.³⁷ Neben dem Eingriff in die chemische Struktur können zur Steuerung der Orientierung außerdem Prozesse wie thermische

Ausheilung beziehungsweise Tempern³⁸ und Lösungsmittelverdampfung eingesetzt werden, um die molekulare Orientierung so zu steuern, dass die Effizienz der Solarzellen maximiert wird, was die kommerzielle Anwendbarkeit dieser Technologie vorantreibt. Auch diese Methoden sollen daher in dieser Arbeit angewendet werden. Für den Einfluss einer Strukturvariation auf die Photostabilität wird in der Literatur davon berichtet, dass eine Alkoxyseitenkette im Vergleich zu einer Alkylkette zu höherer Photostabilität führen kann.³⁰ Dies wurde bei der Wahl der Strukturvariationen berücksichtigt und Polymere mit Alkyl- und Alkoxyseitenketten untersucht.

Trotz zahlreicher Vorarbeiten gibt es also noch viele offene Fragen bezüglich der elektronischen Eigenschaften, Selbstorganisation und Photostabilität. In Summe soll ein besseres Verständnis der Auswirkung all der gewählten Strukturvariationen dazu beitragen, künftig gezielt Polymere mit erforderlichen und gewünschten Eigenschaften zu finden und den Einsatz von halbleitenden Polymeren in elektronischen Bauteilen noch vorteilhafter und einsatzbereit für breite Anwendungsbereiche zu machen.

2. Methoden und grundlegende Konzepte

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die oberflächensensitive Photoelektronenspektroskopie (PES) beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, welchen Heinrich Hertz 1887 erstmals beobachtete.³⁹ 1905 von Albert Einstein theoretisch erklärt,⁴⁰ bilden diese Vorarbeiten die Grundlage der auf emittierten Photoelektronen basierenden Analyseverfahren. Damit die durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen entstehenden Photoelektronen die Probe überhaupt verlassen und detektiert werden können, wird eine Mindestenergie $h\nu$ benötigt. Nach Absorption dieser Energie werden die Photoelektronen aus der mit dem Spektrometer in elektrischem Kontakt stehenden Probe gelöst und besitzen nach Überwinden der Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_S die kinetische Energie E_{kin} , für die gilt:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_S \quad \text{(Gl. 1)}$$

Dabei ist die kinetische Energie spezifisch für die Bindungsenergie E_B und folglich auch für das Ursprungselement und -orbital des Photoelektrons (siehe Abbildung 1).

Für eine detaillierte Betrachtung des Prozesses beschreiben Berglund und Spicer drei Stufen,⁴¹ wobei die Photoionisation der Probe den Beginn darstellt. Gemäß Fermis Goldener Regel wird ein Elektron in einen angeregten Zustand mit folgender Übergangswahrscheinlichkeit w_{ea} überführt:

$$w_{ea} = \frac{2\omega}{\hbar} |\langle \psi_e | \hat{H}' | \psi_a \rangle|^2 \cdot \delta(E_e - E_a - \hbar\omega) \quad \text{(Gl. 2)}$$

Hierbei stehen ω und \hbar für die Kreisfrequenz des Lichtes und das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, \hat{H}' für den Störoperator und δ für die Deltafunktion. ψ und E bezeichnen die Wellenfunktion und Energie, wobei die Indizes auf deren Anfangs- (a) beziehungsweise Endzustand (e) verweisen.

Der Transport der so entstandenen Photoelektronen hin zur Probenoberfläche stellt den zweiten Teil der Betrachtung dar. Elastische und inelastische Stöße der Elektronen beim Weg durch die Probe mit anderen Elektronen und Atomrümpfen führt zu Sekundärelektronen sowie zu einer Beschränkung der Informationstiefe auf wenige Nanometer.

Als dritten und finalen Schritt wird der Austritt der Photoelektronen aus der Probenoberfläche betrachtet. Der Übertritt der Elektronen von der Probe ins Vakuum erfolgt unter Aufbringung der Austrittsarbeit ϕ .

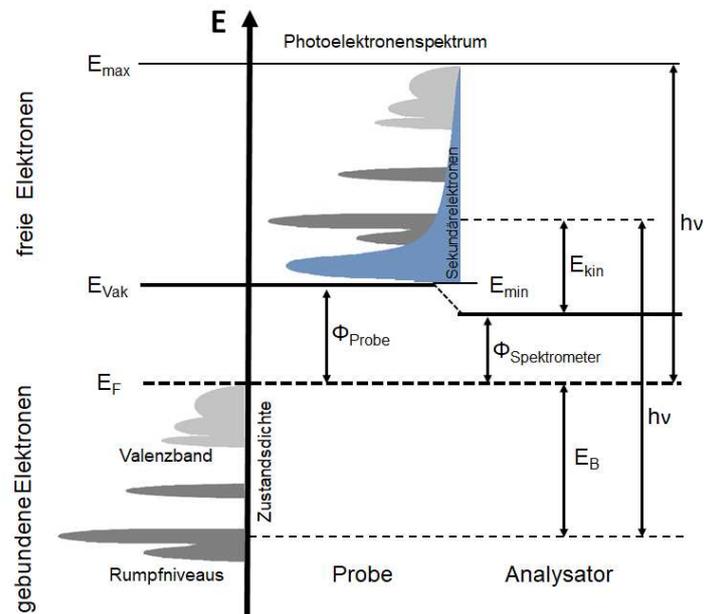


Abbildung 1. Schematische Darstellung wichtiger Kenngrößen der Photoelektronenspektroskopie in Anlehnung an Göpel/Ziegler.⁴²

Die nun freien Photoelektronen werden bei der PES mittels Analysator nach ihrer kinetischen Energie aufgelöst und von einem Detektor registriert. Über Gleichung 1 erhält man aus der gemessenen kinetischen Energie die entsprechende Bindungsenergie und damit Informationen zum Ursprungsortital des Photoelektrons und zur chemischen Umgebung, sowie zum Oxidationszustand und zur Elementzusammensetzung der Probe.

Die Energieverteilung der Elektronen in einem Festkörper durch Anregung mit einer Strahlungsquelle in eine Intensitätsverteilung von dabei austretenden Photoelektronen einer bestimmten Energie zu überführen, etablierte sich ab 1960 dank der Arbeiten von Kai Siegbahn zu einer typischen Methode im Laborbetrieb.⁴³ Siegbahn wurde für seine Arbeiten zu dieser zum Standard gewordenen Untersuchungsmethode der Oberflächen- und Festkörperphysik 1981 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.⁴⁴

Während zur Anregung kernnaher Elektronen Röntgenstrahlung die Methode der Wahl ist, ist die Anregung mit ultraviolettem Licht bestens zur Untersuchung von Valenzbandelektronen und deren niedrigerer Anregungsenergie geeignet. Bei der

Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) kommen typischerweise Helium-Gasentladungslampen mit Energien zwischen 21,22 eV (He I) und 40,82 eV (He II) zum Einsatz. Die höchste detektierte kinetische Energie im Spektrum liefern die Elektronen mit der niedrigsten Bindungsenergie, welche aus dem höchstgelegenen Energieniveau der untersuchten Probe stammen und für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben mit dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO, engl.: highest occupied molecular orbital) in Verbindung gebracht werden können. Elektronen mit kleinen kinetischen Energien, welche die Probe gerade noch verlassen können und im Spektrum als scharfe Kante erscheinen (SECO, engl.: secondary electron cutoff), geben zusammen mit der bekannten Anregungsenergie $h\nu$ Auskunft über die Austrittsarbeit Φ der Probe, wobei E_F die Energie des Fermi-niveaus der Probe darstellt, welches mit dem Fermi-niveau des Spektrometers angeglichen ist, da beide im elektronischen Kontakt miteinander stehen. Die genannten Größen stehen hierbei in folgender Beziehung zueinander:

$$\Phi = h\nu - (E_{SECO} - E_F) \quad \text{(Gl. 3)}$$

Um eine angemessene Signalintensität zu erreichen, wird ein negatives Potential (Bias-Spannung) an die Probe angelegt, wodurch genügend Elektronen die Probe verlassen und zum Analysator gelangen. In Abbildung 19 (Appendix) kann anhand abgebildeter UPS-Spektren die Herkunft der Werte gut nachvollzogen werden.

2.2 Elektronische Grenzflächenmodelle

2.2.1 ICT-Modell

Wie in Abschnitt 3.3 noch ausführlich beschrieben, werden die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymerfilme mittels Rakeltechnik aus Polymerlösungen hergestellt. Dabei entstehen zwischen Substrat und organischem Halbleiter Grenzflächen mit schwacher Wechselwirkung zwischen den Substratwellenfunktionen und π -hybridisierten Molekülorbitalen, welche häufig mit dem Integer-Charge-Transfer-Modell (ICT-Modell) interpretiert werden.^{45,46,47,48,49} Kohlenwasserstoffe und Oxidschichten auf den ex-situ präparierten Probenoberflächen führen über den sogenannten „push-back Effekt“ zu einer Verringerung der Oberflächendipole (und Verringerung der Austrittsarbeit) des Substrates, was letzten Endes die Ausbildung von Dipolen in der Zwischenschicht unterdrückt. Ein Ladungstransfer via Tunneln ist

jedoch möglich und tritt unter den diskutierten Bedingungen auf, falls die Austrittsarbeit des Substrates kleiner beziehungsweise größer ist als die Energie, die aufgebracht werden muss, um negative beziehungsweise positive Ladungszustände im Polymerfilm auszubilden. Es handelt sich also um definierte Mengen an Elektronen, welche in wohldefinierte Ladungszustände tunneln, was dem ICT-Modell seinen Namen gibt. In Bezug auf das Vakuumniveau bezeichnet E_{ICT+} die Energie, die benötigt wird, um aus der Polymerschicht ein Elektron herauszulösen und einen elektronisch und geometrisch relaxierten Zustand auszubilden, der zudem vom Substrat abgeschirmt ist. Die für den umgekehrten Fall bei Aufnahme eines Elektrons freiwerdende Energie wird konsequenterweise als E_{ICT-} bezeichnet.⁴⁵ Da es sich bei den hier untersuchten Proben um sogenannte weiche Materialien (engl.: „soft materials“) handelt, haben diese Ladungsänderungen einen enormen Einfluss auf die angesprochenen elektronischen und geometrischen Aspekte und führen zur Ausbildung selbstlokalisierter Zustände zwischen HOMO und LUMO, sogenannten Polaronen. Aufgrund der Energiebarrieren kann man also eine wie in Abbildung 2 dargestellte eindeutige Unterscheidung zwischen Vakuumniveaualignierung (engl.: vacuum level alignment) und Fermilevelpinning erwarten. Wenn die Austrittsarbeiten der Substrate einen genügend weiten Bereich abdecken, erhält man für die Abhängigkeit der Austrittsarbeit der Probe $\Phi_{ORG/SUB}$ bestehend aus Polymer auf Substrat von der Austrittsarbeit des reinen Substrates Φ_{SUB} einen an ein gespiegeltes Z erinnernden Verlauf. Im ICT-Modell werden also drei Fälle unterschieden:

- a) Sofern die Austrittsarbeit des Substrates Φ_{SUB} größer ist als die Energie des positiven ICT-Zustandes E_{ICT+} des Polymers, fließen so lange Elektronen vom Polymerfilm zum Substrat, bis ein Gleichgewicht zwischen den dabei entstehenden Dipolen erreicht ist (Abbildung 2a). Die zum Substrat tunnelnden Elektronen erzeugen nämlich ein ansteigendes negatives Potential, welches ein Absinken des Vakuumniveaus bis hin zum Gleichgewicht, also ein Fermilevelpinning an das ICT+-Niveau zur Folge hat.

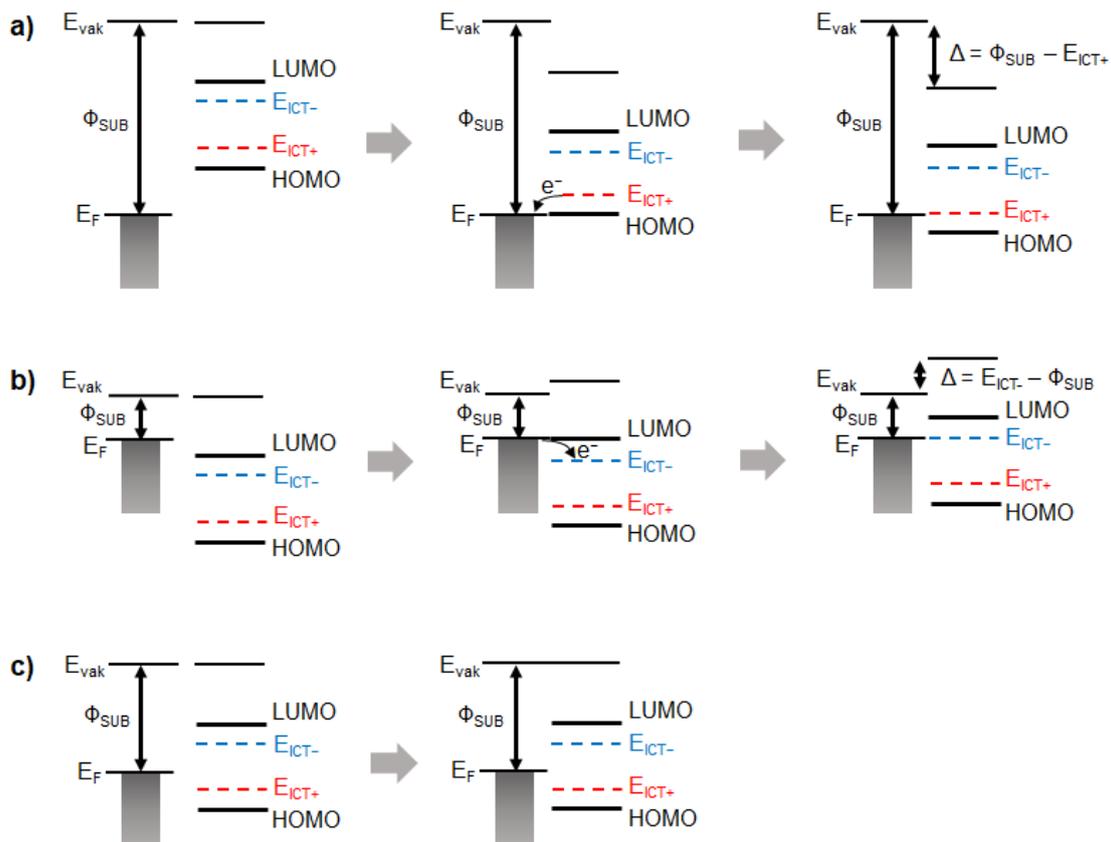


Abbildung 2. Schematische Darstellung der drei nach dem ICT-Modell möglichen Fälle für auf einer Substratoberfläche physisorbierte π -konjugierte organische Moleküle oder Polymere. Abbildung in Anlehnung an Fahlman et al.⁴⁵

- b) Falls im anderen Grenzfall der negative ICT-Zustand größer ist als die Substrataustrittsarbeit, fließen Elektronen vom Substrat zum Polymer und das am Substrat entstehende positive Potential bewirkt bis zum Erreichen des Gleichgewichts eine Anhebung des Vakuumniveaus (Abbildung 2b).
- c) Für den in Abbildung 2c gezeigten Fall $E_{\text{ICT}^-} < \Phi_{\text{SUB}} < E_{\text{ICT}^+}$ kommt es zu keinem Elektronenfluss zwischen Substrat und Deckschicht, da es keine energetischen Vorteile bringt, was eine Vakuumniveaueusrichtung zur Folge hat.

2.2.2 Weitere Modelle

Es gibt weitere Modelle zur Beschreibung der Energieniveaueusrichtung an Grenzflächen. Häufig wird dabei nach Stärke der Wechselwirkung an der Grenzfläche unterschieden. Ein Beispiel ist das Fractional-Charge-Transfer-Modell (FCT-Modell). Dieses Modell beruht auf Chemisorption,⁵⁰ wobei sich Charge-Transfer-Komplexe bilden und Elektronen an der Grenzfläche beiden Schichten zugeordnet werden⁵¹. Das FCT-Modell zeichnet sich daher durch delokalisierte Elektronen aus, die über alle adsorbierten Moleküle verteilt sind und somit zu nicht-ganzzahligen Formalladungen

führen.^{52,53} Das Resultat sind partiell gefüllte Grenzorbitale der organischen Moleküle.⁵³

Das Modell wird vor allem zur Beschreibung von stark wechselwirkenden Systemen herangezogen.⁵⁴ Ein Beispiel dafür wären Grenzflächen zwischen adsorbierten Molekülen und auf atomarer Ebene sauberen Metalloberflächen.⁵³ Sobald sich eine dünne Schicht eines Dielektrikums zwischen Metallsubstrat und Adsorbat befindet und die starke Wechselwirkung abgeschwächt wird, kommt es zum ganzzahligen Elektronenübergang, welcher wiederum durch das ICT-Modell (siehe 2.2.1) beschrieben werden kann.⁵⁴

2.3 Orientierungsbestimmung mittels XAS

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, engl.: X-ray absorption spectroscopy) betrachtet man Elektronenübergänge von besetzten in unbesetzte Zustände. Dabei wird im Gegensatz zu UPS, welche eine Anregungsquelle mit diskreter Anregungsenergie nutzt, eine durchstimmbare Anregungsquelle benötigt, welche an Synchrotronstrahlungsquellen zur Verfügung steht. Es wird die Anregungsenergie in einem Energiebereich nahe der Ionisierungsenergie des zu untersuchenden Elements variiert und dessen Absorption meist indirekt detektiert. Absorption tritt auf, wenn die eingestrahlte Energie mit der Resonanzenergie eines Elektronenübergangs übereinstimmt. Im Spektrum erscheint eine Absorptionskante, deren Intensität proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons von Ausgangs- zu Endzustand ist und mit Fermis Goldener Regel beschrieben werden kann. Ersetzt man in Gleichung 2 für diesen Fall \hat{H}' durch ein wirkendes zeitabhängiges elektrisches Feld des eingestrahlten Lichts $\vec{E}(t)$ und das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ erhält man Gleichung 4:

$$w_{ea} = \frac{2\omega}{\hbar} |\langle \psi_e | \vec{E}(t) \cdot \vec{\mu} | \psi_a \rangle|^2 \cdot \delta(E_e - E_a - \hbar\omega) \quad \text{(Gl. 4)}$$

Bei dieser Dipolnäherung kann für linear polarisiertes Licht $\vec{E}(t)$ vor das Integral gezogen werden, wobei sich eine Proportionalität zwischen der Intensität I der Resonanzen und dem Winkel γ zwischen Molekülorbital und elektrischem Feld ergibt.^{55, 56}

$$I \propto \vec{E}(t) \cdot |\langle \psi_e | \vec{\mu} | \psi_a \rangle|^2 \propto \cos^2\gamma \quad \text{(Gl. 5)}$$

Bringt man Gleichung 5 mit Abbildung 3 in Zusammenhang, wird deutlich, dass die Resonanz beziehungsweise Intensität am größten ist, falls elektrischer Feldvektor und Übergangsdipolmoment des Endzustandes parallel verlaufen.

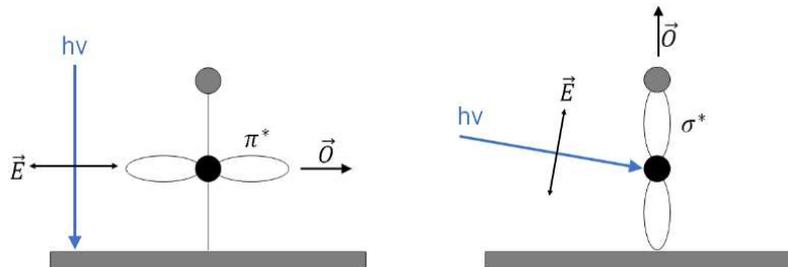


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Winkelabhängigkeit der XAS. Die beiden Kreise symbolisieren ein zweiatomiges Molekül. Wenn der elektrische Feldvektor parallel zur Orientierung des Molekülorbitals des angeregten Endzustands verläuft, ist die Intensität am größten. Das linke Schema steht für senkrechten Einfall, bei welchem die Resonanz mit dem π^* -Orbital am größten ist. Demgegenüber steht das rechte Schema für streifenden Einfall mit einem Intensitätsmaximum des σ^* -Orbitals.

Sind nun auch noch die Lagen der Molekülorbitale im Polymer bekannt, kann durch Messung bei unterschiedlichen Einfallswinkeln mit polarisiertem Licht unter Zuhilfenahme trigonometrischer Überlegungen aus der Orientierung \vec{D} der Orbitale auf die Orientierung der Moleküle geschlossen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden Schwefel-K-Kanten ausgewählt, weil sie (kombiniert mit geeigneten Detektionsmethoden) aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Photonenenergie Informationen aus dem gesamten Dünnschichtvolumen der Proben liefern und man folglich nicht auf Informationen an der Substratoberfläche beschränkt ist.³⁸

Im Falle von S 1s Anregungsspektren von Thiophen und Benzothiadiazol (Struktureinheiten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymere), können Übergänge in π^* - und σ^* -Orbitale nicht einfach zugeordnet werden,^{34, 57, 58, 59, 60} weshalb obige Überlegungen für die Orientierungsbestimmung in diesem Falle nicht ausreichend sind. Es konnte jedoch mittels DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass die im Bereich um 2471 eV für einen vernünftigen Fit energetisch hinreichend separierten (0,7 eV) Spektranteile von Thiophen und Benzothiadiazol im Falle von Thiophen hauptsächlich „in-plane“ polarisiert vorliegen, parallel zum Polymerrückgrat, beziehungsweise im Falle von Benzothiadiazol hauptsächlich „out-of-plane“.^{34, Publikation [1]} Diese Unterschiede kann man sich zunutze machen, um auf die Orientierung der Moleküle im Film zu schließen.³⁵ Unter der Annahme, dass die untersuchten Polymerfilme keine azimutale Vorzugsrichtung besitzen und die

angeregten Orbitale in eine bestimmte Richtung weisen („vector“-Fall), besteht gemäß Stöhr und Outka⁵⁵ zwischen dem Einfallswinkel θ zwischen Probenoberfläche und eingestrahlttem Licht und den gemessenen Spektrenintensitäten folgende Proportionalität:

$$I(\theta) \propto P(\sin^2\alpha \sin^2\theta + 2\cos^2\alpha \cos^2\theta) + (1 - P)\sin^2\alpha \quad \text{(Gl. 6)}$$

P berücksichtigt den Grad an Polarisation (für die verwendete p-polarisierte Synchrotronstrahlung kann ein Wert von 0,95 angenommen werden) und α bezeichnet den Verkipfungswinkel des untersuchten Moleküls.

Mit dem Wirkungsquerschnitt A ergibt sich schließlich für die Intensität:⁵⁵

$$I(\theta) = A[P(\sin^2\alpha \sin^2\theta + 2\cos^2\alpha \cos^2\theta) + (1 - P)\sin^2\alpha] \quad \text{(Gl. 7)}$$

Die vorliegende Arbeit definiert für senkrechten Einfall einen Winkel von 90° und für streifenden Einfall wird mit 15° gemessen, wobei die Winkel den Bereich zwischen einfallendem Licht und Probenoberfläche meinen. Folglich kann nach Gleichung 7 für den Fall vollständig perfekt stehender beziehungsweise liegender Moleküle mit Intensitäten gerechnet werden, welche in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ des Messstrahls \sin^2 - beziehungsweise \cos^2 -Verläufen folgen.

Zur Detektion bei XAS kommen mehrere Modi in Betracht, wobei in der vorliegenden Arbeit der Probenstrom (TEY, engl.: total electron yield) und die Fluoreszenzausbeute (FY, engl.: fluorescence yield) genutzt werden. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Informationstiefe, wobei FY deutlich weniger oberflächensensitiv als TEY ist, da die mittlere freie Weglänge von Elektronen nur wenige Nanometer beträgt,⁶¹ während Röntgenstrahlung aus tieferen Schichten (einige hundert Nanometer⁶²) detektiert wird.

2.4 Orientierungsbestimmung mittels FTIR-Spektroskopie

2.4.1 Untersuchung der Orientierung mittels PMIRRAS

Eine Sonderform der Infrarotspektroskopie stellt die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) dar. Zusätzlich kann in den Strahlengang zwischen Lichtquelle und Probe ein Polarisator eingebracht werden. Misst man sowohl mit s- als auch mit p-polarisiertem Licht und alterniert die Polarisation im Kilohertzbereich mittels Polarisationsmodulator, kann man störende Einflüsse in der Atmosphäre herausmitteln

und muss nicht wie bei klassischen Transmissionsmessungen mit Einkanalspektrometern zuerst eine Referenz aufnehmen. Bei dieser Messmethode spricht man dann von polarisationsmodulierter Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (PMIRRAS). Bei PMIRRAS wird eine Dünnschicht auf einer Metalloberfläche als Probensubstrat im streifenden Einfall gemessen, wobei dank der hohen Sensitivität selbst Monolagen zuverlässig untersucht werden können. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit der Orientierungsbestimmung. Die Methode macht sich die Auswahlregeln an Metalloberflächen zunutze. Dabei wechselwirkt die elektrische Feldkomponente der einfallenden Infrarotstrahlung mit den in der Metalloberfläche vorhandenen Ladungen. Da das Elektronengas frei bewegliche und leicht zu verschiebende Elektronen beinhaltet, führt das einfallende Licht zu einer Polarisation an der Metalloberfläche.

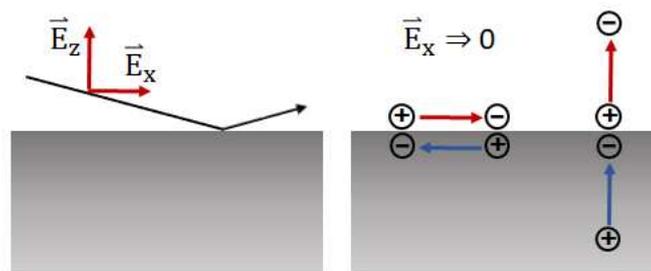


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Auswahlregel an einer Metalloberfläche. Im linken Schema sind die elektrischen Komponenten des einfallenden Lichtes (schwarzer Pfeil) dargestellt, welche mit der Metalloberfläche auf zwei im rechten Schema dargestellte Arten wechselwirken können. Das zur Oberfläche parallele E-Feld addiert sich mit seinem induzierten Feld zu Null, die senkrechte Komponente hingegen wird verstärkt.

In Abbildung 4 sind die senkrechte und waagrechte Komponente des einfallenden Lichts dargestellt. Das zur Metalloberfläche parallel stehende \vec{E}_x -Feld (s-Polarisation) führt zu einer Verschiebung der Elektronen parallel zur Probe, was ein entgegen seiner Ursache gerichtetes elektrisches Feld zur Folge hat. Dieses bildet sich aus, bis sein Betrag der Stärke des von außen wirkenden Feldes entspricht. In Summe addieren sich folglich beide Felder zu Null, werden praktisch aufgehoben. Dieses verschwindend geringe Feld kann also nicht mit (eventuell vorhandenen) Dipolen auf der Substratoberfläche in Wechselwirkung treten und liefert quasi ein Referenzspektrum des reinen Substrats. Die senkrechte elektrische Feldkomponente (p-Polarisation) des einfallenden Strahls hingegen bewirkt eine Polarisation, welche ein \vec{E}_z gleichgerichtetes Feld erzeugt und sich mit diesem addiert, also verstärkt und mit Dipolen senkrecht zur Substratoberfläche wechselwirken kann. Diese Effekte

ermöglichen selbst Messungen im Monolagenbereich. Je dicker die betrachteten Schichten werden, umso schwächer wird der Einfluss dieser Substrateffekte, was den Anwendungsbereich für PIMRRAS zur Orientierungsbestimmung auf Schichtdicken bis 100 nm festlegt.⁶³

Wenn eine Probe nun abwechselnd mit p- und s-polarisiertem Licht bestrahlt wird, kann beinahe gleichzeitig und vor allem ohne zusätzliche Referenzmessung ein Spektrum des reinen Substrates und eines des Substrates mit Adsorbat beziehungsweise Dünnschicht erhalten werden. So lassen sich einerseits Störungen im Strahlweg aus der Atmosphäre durch Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf minimieren und andererseits fast ausschließlich die Wechselwirkungen mit Dipolen parallel zur Einfallsebene aufnehmen (weil nur diese mit der p-polarisierten Strahlung wechselwirken).

Damit der Unterschied zwischen parallelem und senkrechtem Fall deutlich hervortritt und um ausreichende Reflexion zu gewährleisten, wird mit streifendem Einfallswinkel gemessen, wobei 10° zwischen Probenoberfläche und einfallendem Strahl einen typischen Wert für Goldoberflächen darstellt und auch in dieser Arbeit zur Aufnahme der PMIRRAS Messungen angewendet wurde.

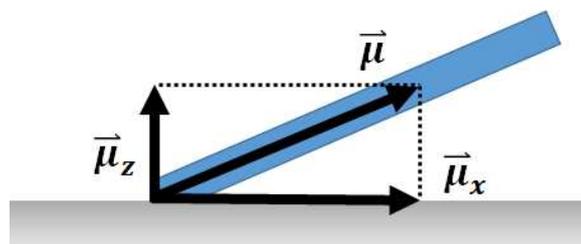


Abbildung 5. Zweidimensionales Schema der als blaues Rechteck dargestellten Molekülebene auf der Metalloberfläche und deren Übergangsdipolmoments. Dieses kann in zwei Komponenten aufgespalten werden und dementsprechend unterschiedlich stark mit einfallendem polarisiertem Licht wechselwirken.

Nachdem hauptsächlich die Wechselwirkung der einfallenden IR-Strahlung mit der Metalloberfläche der Probe diskutiert wurde, soll mithilfe von Abbildung 5 nun noch die Wechselwirkung mit der Probe selbst näher betrachtet werden. Zum besseren Verständnis wird sich zunächst auf den zweidimensionalen Fall beschränkt. In diesem Beispiel verläuft das diskutierte Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ parallel zur schematisch als blaues Rechteck dargestellten Molekülebene. Vektoriell kann man dieses in zwei Komponenten aufspalten, $\vec{\mu}_x$ verläuft dabei parallel zur Substratoberfläche, $\vec{\mu}_z$ senkrecht dazu. Gemäß den oben diskutierten Auswahlregeln für Metalloberflächen wird bei der PMIRRAS-Messung nun die parallel zum Substrat verlaufende

Komponente des E-Feldes unterdrückt und sozusagen von der Messung ignoriert und lediglich die senkrechte Komponente in z-Richtung trägt zur Messung bei.

Vergleicht man die so erhaltene Intensität mit einem dreifach gewichteten Wert für das Polymer bei vollkommen zufälliger Orientierung, ergibt sich gemäß Gleichung 5 eine \cos^2 -Beziehung für den Winkel zwischen der Oberflächennormalen des Substrates und $\vec{\mu}$ des Polymers. Als Referenz für vollkommen zufällig orientierte Moleküle wird das Polymer in einem KBr-Pressling in Transmission vermessen, wodurch man die Wechselwirkung zwischen dem E-Feld und dem über alle drei Raumrichtungen mit dem \cos^2 gemittelten Dipolübergangsmoment misst. Zur ebenfalls noch benötigten Lage der Übergangsdipolmomente im Polymer wurden diese aus den in Abschnitt 3.4.6 genannten theoretischen Rechnungen bestimmt.

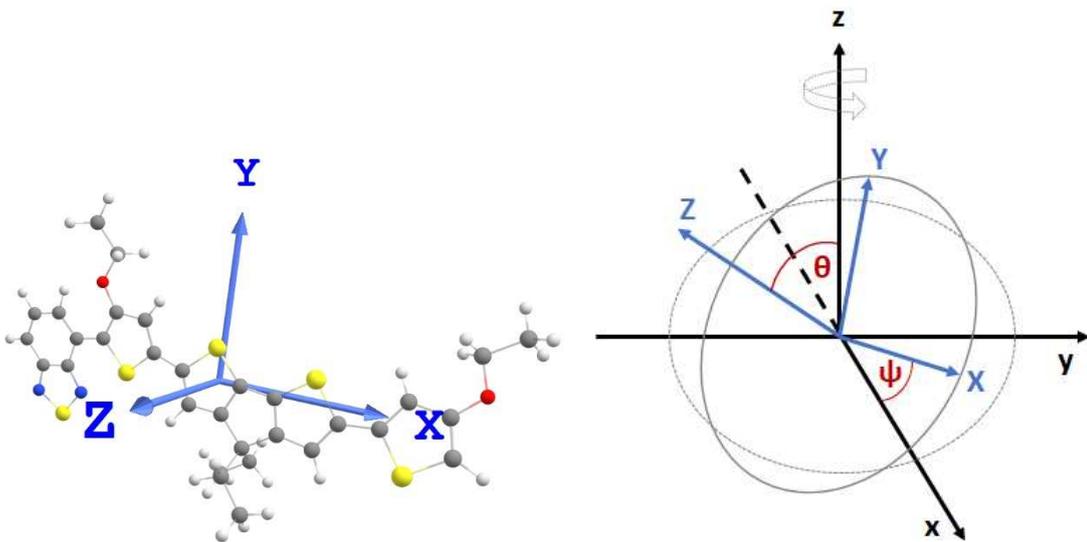


Abbildung 6. Die linke Abbildung veranschaulicht die Definition der molekulinternen XYZ-Koordinaten (blau). Rechts wird die Lage dieses Moleküls im dreidimensionalen xyz-Raum durch die Winkel ψ und θ beschrieben. Die xy-Ebene stellt in dieser Arbeit die Substratebene dar.

In dieser Arbeit wird für die Polymere wie in Abbildung 6 (links) exemplarisch für eine Monomereinheit von Polymer 2b dargestellt ein internes XYZ-Koordinatensystem definiert, wobei das Polymerrückgrat parallel zur X-Achse verläuft, die Senkrechte zur Rückgratebene parallel zur Z-Achse liegt und orthogonal zu dieser XZ-Ebene die Y-Achse steht, also genau wie die X-Achse auch in der Rückgratebene liegt. Nachdem ein internes Koordinatensystem für die untersuchten Polymere definiert wurde, wird weiterhin noch ein System benötigt, um die Ausrichtung dieses internen Koordinatensystems zum Substrat beschreiben zu können. Dazu bieten sich wie in Abbildung 6 (rechts) dargestellt, die Eulerwinkel ψ und θ_E innerhalb eines xyz-

Koordinatensystems an. Man beachte die Groß- und Kleinbuchstaben in dieser Notation. Außerdem sei darauf hingewiesen, dass in der Literatur für den „out-of-plane“-Fall sowohl Y als auch Z gefunden wird und deshalb beim direkten Vergleich besondere Achtsamkeit geboten ist.

Unter der Annahme, dass alle Polymere vollständig geordnet vorliegen, gilt laut Relativmethode nach Debe⁶⁴ bei C_{2v} -Symmetrie für die Eulerwinkel:

$$\sin^2 \Psi = \frac{1}{1+r(YX)} \quad \text{(Gl. 8)}$$

$$\sin^2 \theta_E = \frac{1+r(YX)}{1+r(YX)+r(ZX)} \quad \text{(Gl. 9)}$$

Hierbei gibt r die jeweiligen Verhältnisse der gemessenen Intensitäten vom Polymerfilm zum KBr-Pressling an. Um schließlich absolute Winkel zwischen langem Polymerrückgrat X beziehungsweise kurzem Rückgrat Y und Substratoberfläche zu erhalten, werden die berechneten Eulerwinkel in die Rotationsmatrix gemäß Früh et al.⁶⁵ eingesetzt. Die jeweiligen Winkel der molekülfesten Achsen zur Oberfläche können über das Skalarprodukt der Oberflächennormalen bestimmt werden. Die so erhaltenen Winkel lassen nun absolute Aussagen über die molekulare Orientierung bezogen auf das Substrat zu, etwa ob das Polymer parallel oder eher senkrecht zum Substrat orientiert vorliegt und ob eher „face-on“ oder „edge-on“ vorliegt.

2.4.2 Untersuchung der Orientierung mittels verkippter IR-Transmission

Eine weitere Methode zur Orientierungsbestimmung mittels IR-Licht ist die in der Literatur beschriebene sogenannte „Multiple-angle incidence resolution spectrometry“ (MAIRS). Dabei werden FTIR-Transmissionsspektren des Dünnsfilms bei verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommen. Um die Polarisationsabhängigkeit der Signalintensitäten zu eliminieren, wird ein Polarisationsfilter vor die Probe gebracht und mit p- und s-polarisiertem Licht gemessen. Der Quotient aus diesen Signalintensitäten liefert ein dichroisches Verhältnis, was gegen die jeweiligen Verkippfungswinkel aufgetragen werden kann. Falls sich die Ordinatenachsen der Spektren bei 0° Verkippfung (Integral des Signals A_{OP}) und zum Beispiel 30° Verkippfung (Integral des Signals A_{IP}) linear verhielten, würde nach Gleichung 10 ein einfaches Signalintensitätsverhältnis die Lage des betrachteten Übergangsmoments Φ_μ wiedergeben:⁶⁶

$$\Phi_{\mu} = \tan^{-1} \sqrt{\frac{2A_{IP}}{A_{OP}}} \quad (\text{Gl. 10})$$

Ein Vorteil dieses Zusammenhangs liegt in der Unempfindlichkeit gegenüber der Oberflächenrauigkeit des Dünnsfilms, da die Rauigkeit IP- und OP-Spektren gleichermaßen beeinflusst und folglich deren Einfluss durch die Quotientenbildung eliminiert wird. Herausforderungen dieser Methode werden sichtbar, wenn man Dünnsfilme sphärischer und folglich isotroper Moleküle betrachtet. Dazu wurden im Verlauf der vorliegenden Arbeit C₆₀-Filme unterschiedlicher Dicken zwischen 30 und 1500 nm auf zwei Substraten mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften (KBr und undotiertes doppelseitig poliertes Silizium) hergestellt* und bei unterschiedlichen Verkippungswinkeln zwischen 0° und 60° in IR-Transmission vermessen. Abbildung 7 zeigt diese Ergebnisse zusammengefasst. Dabei wurden Banden bei 2328, 1429, 1182 und 576 cm⁻¹ ausgewählt und die bei einem jeweiligen Verkippungswinkel erhaltene Signalintensität von s-polarisiertem Licht durch die Intensität bei p-polarisiertem Licht geteilt (dichroisches Verhältnis).

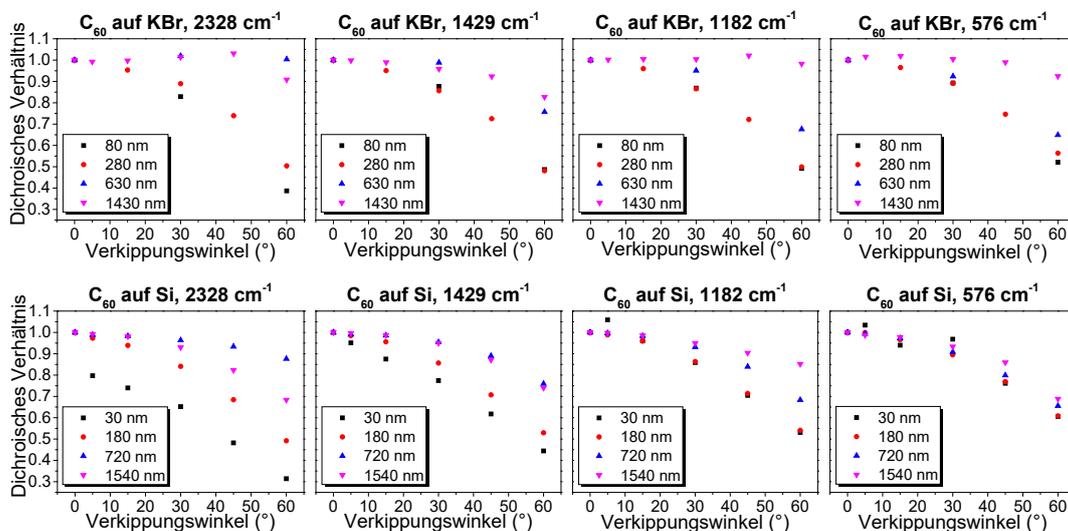


Abbildung 7. Dichroisches Verhältnis unterschiedlicher IR-Banden von C₆₀-Dünnsfilmen verschiedener Dicke in Abhängigkeit des Verkippungswinkels. Als Substrate dienen KBr (obere Reihe) und undotiertes doppelseitig poliertes Silizium (untere Reihe).

* C₆₀-Fulleren (Aldrich, 99,9 %, sublimiert) wurde unter einem Druck von etwa 5·10⁻⁷ mbar mit Raten von 10–20 Å·min⁻¹ aufgedampft. Die Substrate wurden wie unter Abschnitt 3.2 für KBr beschrieben, gereinigt. Undotiertes, doppelseitig poliertes Silizium stammt von Sievert Wafer (100 Orientierung, spezifischer Widerstand > 10 kΩ·cm, Dicke 525 ± 20 μm).

Da ohne äußere Einflussfaktoren für das hochsymmetrische C_{60} eine Datenverteilung vorliegen müsste, die für das dichroische Verhältnis stets Werte von 1,0 liefert, werden aus Abweichungen davon gleich mehrere Einflussfaktoren auf MAIRS ersichtlich. Die Methode hängt sowohl von den optischen Eigenschaften des Substrats und der Filmdicke als auch von der Anregungsenergie und dem Verkippungswinkel ab. Hasegawa et al. nennen als Herausforderungen explizit den Einfluss des Einfallswinkels⁶⁷ verbunden mit Reflexionseinflüssen sowie anisotrope Brechungszahlen der Filme und des Substrats und anomale Dispersion des Brechungsindex⁶⁸. Für den Fall von $n^2 \gg k^2$ † wird eine sogenannte „ n^4H -Korrektur“ vorgeschlagen,⁶⁶ was in Gleichung 10 ergänzend als Produkt in den Nenner geschrieben werden muss. Damit können in gewissen Winkelbereichen und mit der genannten Korrektur Dünnschichten von einigen zehn Nanometern bis hinunter zu Monolagen auf ihre molekulare Orientierung hin untersucht werden.⁶⁷

Weiterhin konnten Kremer et al. zeigen, dass für Filme im Bereich einiger Mikrometer mit Transmissionsexperimenten in einem gewissen Verkippungsbereich die molekulare Orientierung bestimmt werden kann, da obige Einflüsse dann gering sind.^{69,70,71}

Aufgrund der diskutierten Einschränkung für die 50 nm Dünnschichten stützt sich die Bestimmung der molekularen Orientierung mit optischen Methoden für diese in der vorliegenden Arbeit vor allem auf PMIRRAS. Transmissionsexperimente werden mit dickeren Filmen beispielhaft und qualitativ ausgewertet (Publikation [3]), um eine Schichtdickenabhängigkeit der Orientierung diskutieren zu können.

Für die Auswertung der PMIRRAS-Daten wird angenommen, dass keine azimutale Orientierung vorliegt. Dies konnte ebenfalls mit Transmissionsexperimenten nachgewiesen werden (Publikation [3]).

2.5 Photodegradation

2.5.1 Mechanismen der Photooxidation von LBG-Polymeren

Für die Oxidation von LBG-Polymeren durch Bestrahlung bei Sauerstoffexposition werden in der Literatur grundsätzlich zwei Hauptmechanismen diskutiert: einerseits die

† n bezeichnet den Brechungsindex und k den Extinktionskoeffizienten.

Oxidation über einen Radikalmechanismus,^{72,73} andererseits ein Mechanismus mit Photosensibilisierung über einen angeregten S₁-Zustand, oftmals unter Beteiligung von hochreaktivem Singulett-Sauerstoff.^{74,75} Diese beiden Mechanismen wurden insbesondere für P3HT ausführlich untersucht,⁷⁶ dessen Monomer auch als Baustein in die hier untersuchten Polymere eingeht.

Radikalmechanismus

Der Radikalmechanismus spielt vor allem bei der Degradation von Polymeren, die im UV-Bereich absorbieren, eine entscheidende Rolle und die Relevanz dieses Mechanismus nimmt mit zunehmender Energie der eingestrahnten Photonen zu.^{72,73} Der Ablauf der Radikalkettenreaktion ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Den Start der Kettenreaktion stellt die Bildung von Polymerradikalen durch eingestrahle Photonen dar. Die Kettenfortsetzung erfolgt über die Bildung von Peroxy-Radikalen und Hydroperoxiden. Die Hydroxyperoxide bilden ihrerseits durch Lichteinstrahlung Radikale, die im Anschluss weiterreagieren können. Der Kettenabbruch erfolgt durch Rekombination zweier Radikale.

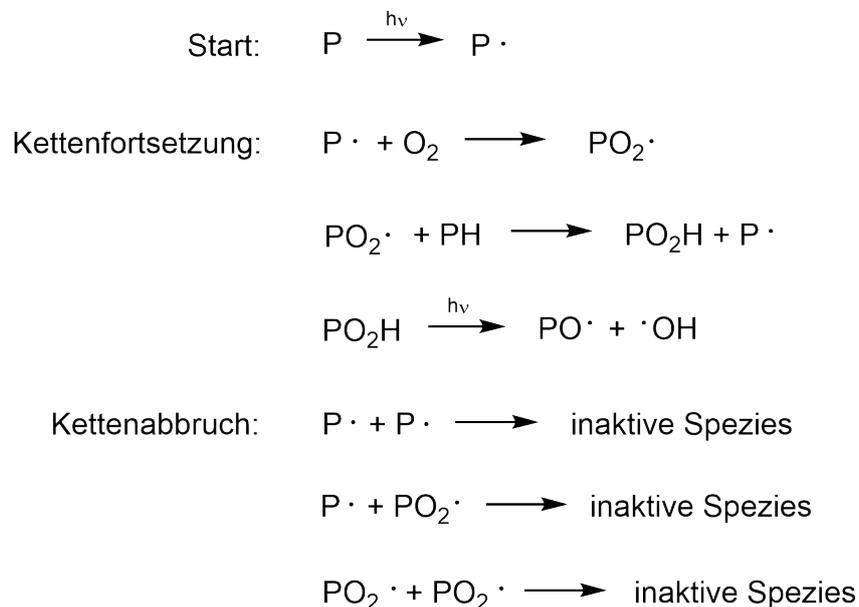


Abbildung 8. Schematische Darstellung eines Radikalmechanismus gemäß Hamid⁷⁷. Dieser lässt sich unterteilen in Start, Kettenfortsetzung und Kettenabbruch. P steht hierbei für Polymer.

Photooxidation über angeregten S₁-Zustand

Ein Mechanismus unter Beteiligung von Singulett-Sauerstoff wurde zunächst folgendermaßen für die Photodegradation von P3HT vorgeschlagen.^{75,74} Den Beginn bildet die Anregung des Polymers durch eingestrahle Photonen. Durch Intersystem Crossing geht das angeregte Polymer von einem Singulett- in einen Triplettzustand

über. Dieses angeregte Polymer fungiert anschließend als Photosensibilisator und es bildet sich durch Triplett-Triplett-Annihilierung Singulett-Sauerstoff, welcher anschließend das konjugierte π -System des Polymers angreifen kann. Weitere Studien⁷⁸ haben diesen Mechanismus durch Vorliegen eines Charge-Transfer-Komplexes erweitert, wobei der Singulett-Sauerstoff durch Dissoziation des Komplexes entsteht (Abbildung 9) und in weiterer Folge das Polymer oxidiert. Dies kann über eine 1,4-Diels-Alder-Reaktion⁷⁴ unter Bildung eines Endoperoxids^{74,79} geschehen.



Abbildung 9. Schematische Darstellung der Bildung von Singulett-Sauerstoff über einen Charge-Transfer-Komplex in Anlehnung an Abdou et al.⁷⁸ P steht hierbei für Polymer. Zunächst bildet sich ein Charge-Transfer-Komplex von Polymer und Triplett-Sauerstoff, welcher durch Lichteinstrahlung angeregt wird. Durch Intersystem Crossing geht der angeregte Komplex in einen Singulett-Zustand über. Dieser dissoziiert und es wird Singulett-Sauerstoff gebildet.

Für das Halbleiterpolymer PCPDTBT, welches in seiner Grundstruktur mit den hier untersuchten Polymeren vergleichbar ist, wurden ähnliche Ergebnisse gefunden.^{80,81,82,83} Andere Studien haben den Einfluss dieses Mechanismus auf die Degradation von P3HT in festem Zustand jedoch in Frage gestellt⁷⁶ und es ist aktuell nicht abschließend geklärt, wie dieser Degradationsmechanismus im Detail abläuft.

Generell gilt, dass ein Degradationsmechanismus über einen angeregten S_1 -Zustand daran erkannt werden kann, dass die Degradationsgeschwindigkeit nur vom Extinktionskoeffizienten bei der jeweiligen eingestrahlten Wellenlänge abhängt, nicht jedoch von der Energie der Photonen, wie es beim Radikalmechanismus der Fall ist.

2.5.2 Einfluss von Umweltbedingungen auf die Photodegradation

Umweltbedingungen können entscheidend die Photooxidationsraten beeinflussen. In der Literatur findet man vielfach Studien, die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten oder auch unterschiedliche Mechanismen für eine Photooxidation berichten. Oft sind in solchen Fällen die experimentellen Bedingungen nicht exakt gleich. Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden deshalb unter genau definierten Bedingungen mit trockener, synthetischer Luft durchgeführt.

Relativ umfassend wird in der Literatur Luftfeuchtigkeit als ein entscheidender Umweltfaktor für das Degradationsverhalten der Polymere diskutiert.^{84,76} Exemplarisch ist dieser Einfluss für das Polymers 2a untersucht worden. Dazu wurde die Abnahme der Absorption in Abhängigkeit der Photonendosis einmal mit trockener synthetischer

Luft und einmal mit feuchter synthetischer Luft gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 dargestellt. Belichtet wurde mittels Solarsimulator (AM1.5).

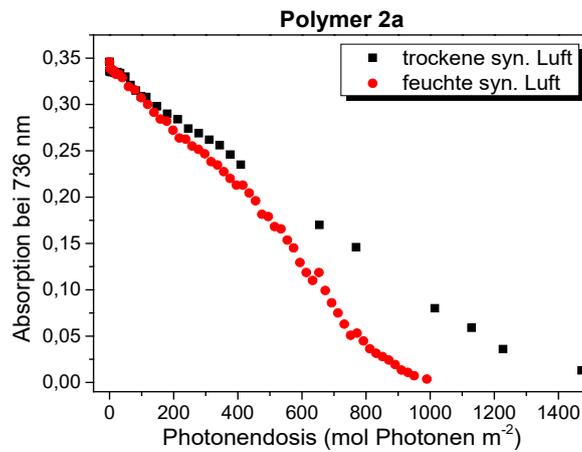


Abbildung 10. Verlauf der Absorptionsmaxima als Funktion der Photonendosis in trockener (schwarz) und feuchter synthetischer Luft (rot). Wasser scheint die Degradation zu beschleunigen.

Es ist erkennbar, dass das Polymer in feuchter Luft tatsächlich schneller degradiert als in trockener Luft. Wasser scheint die Degradation also zusätzlich zu beschleunigen.

3. Experimentelles

3.1 Materialien

Um systematische Zusammenhänge zwischen Polymerstruktur und dessen Eigenschaften wie elektronische Parameter an Grenzflächen, molekulare Orientierung und Photostabilität zu untersuchen, wurden strukturverwandte LBG-Copolymere synthetisiert, welche untereinander leichte Variationen in ihrer chemischen Struktur aufweisen. Als Donor dienen dabei thiophenbasierte Einheiten wie Cyclopentadithiophen- und Benzodithiopheneinheiten, als Akzeptor Benzothiadiazol- und Diketopyrrolopyrroleinheiten. Die Einheiten variieren jeweils in Bezug auf ihre Elektronenaffinität und Photostabilität.⁸⁵

Beim Vergleich dieser verwandten Polymere soll der Einfluss der Strukturvariation auf die physikalischen Eigenschaften untersucht und idealerweise Grundsätze formuliert werden, welche Strukturen Polymere besitzen müssen, um gewünschte Eigenschaften aufzuweisen. Je genauer solche Vorhersagen getroffen werden können, umso gezielter lassen sich künftig Stoffe herstellen. Die zu diesem Zweck in der vorliegenden Arbeit synthetisierten LBG-Polymere lassen sich dabei in die nachstehenden drei Hauptgruppen aufteilen. Allesamt wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Ullrich Scherf an der Bergischen Universität Wuppertal hergestellt. Die Alkyl-/Alkoxyseitenketten erhöhen dabei die Löslichkeit, um die Polymerfilme mittels etablierter Methoden wie Rakeln (engl.: doctor blade casting) oder Schleuderbeschichtung (engl.: spin coating) herstellen zu können. Auch sollten sie starken Einfluss auf die Selbstorganisation der Polymere im Dünnsfilm haben.

Die Nummerierung folgt den Publikationen [1], [2] und [3]. Lediglich für die Stufenleiterpolymere wurde in der vorliegenden Arbeit der Zusatz „LP“ (für Leiterpolymer) zur Nummerierung in [3] hinzugefügt.

3.1.1 Unfluorierte Polymere

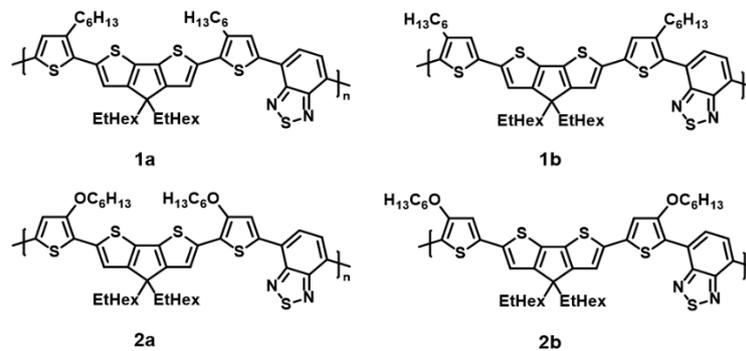


Abbildung 11. Die unfluorierten Copolymere der Gruppe 1 besitzen Alkyl-, Gruppe 2 Alkoxyeinheiten als Seitenketten. a und b unterscheidet die Stellung dieser Seitenketten.

Die in Abbildung 11 dargestellten LBG-Polymere werden im Folgenden der „unfluorierten“ Polymergruppe zugeordnet. Alle Copolymere weisen eine Cyclopentadithiopheneinheit mit verzweigten Alkylseitenketten und eine Benzothiadiazoleinheit (BT) auf. Außerdem besteht das Polymerrückgrat aus einer dritten Struktureinheit, welche die in dieser Polymergruppe untersuchten Variationen in der chemischen Struktur aufweist; Thiophenringe, welche an der 3-beziehungsweise 4-Position eine Hexylseitenkette tragen (1a beziehungsweise 1b), beziehungsweise eine Alkoxyseitenkette tragen (2a beziehungsweise 2b). Es ist bekannt, dass Hexylthiopheneinheiten großen Einfluss auf die Selbstorganisation von Dünnschichten haben können,³⁴ was den ersten Hauptgrund für diese Strukturvergleiche darstellt. Außerdem kann der zusätzliche Sauerstoff bei Alkoxyseitenketten im Vergleich zu Alkylseitenketten zu einer signifikanten Erhöhung der Photostabilität führen.³⁰

Alle vier Polymere haben ähnliche Molekulargewichte von 14, 15, 10 und 10 kg·mol⁻¹ für Polymere 1a, 1b, 2a und 2b.

3.1.2 Fluorierte Polymere

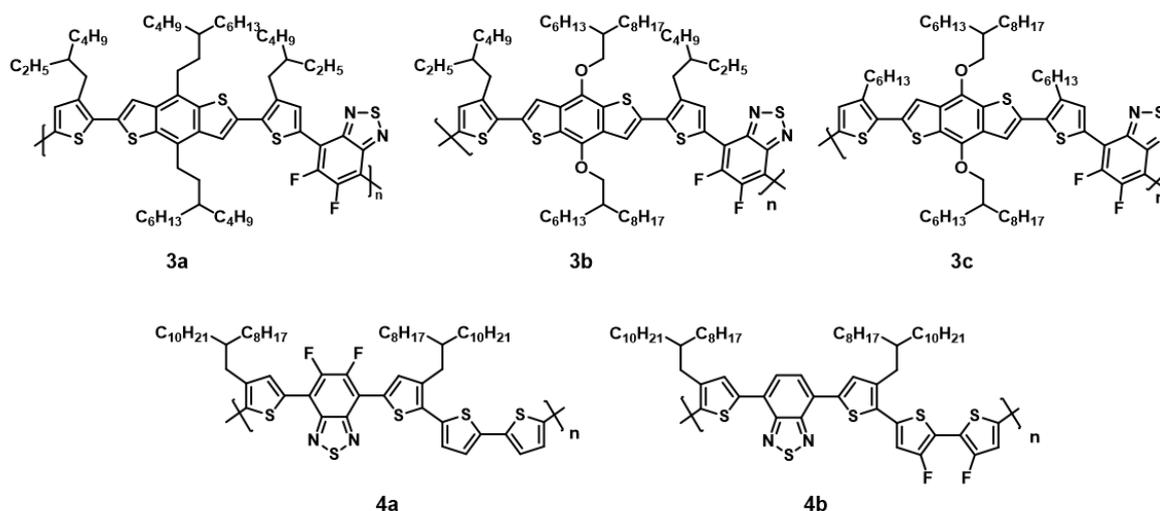


Abbildung 12. Die fluorierten Polymere der Gruppe 3 unterscheiden sich von 3a zu 3b und 3c durch Sauerstoffinsertion in die Seitenketten bei letztgenannten. Außerdem tragen 3a und 3b verzweigte Alkyleinheiten am Thiophen, 3c hingegen lineare. Gruppe 4 unterscheidet sich durch die Position ihrer Fluorierung.

Die zur Gruppe „fluorierte Polymere“ zusammengefassten LBG-Polymere sind in Abbildung 12 dargestellt. Gruppe 3 besitzt eine difluorierte Benzothiadiazoleinheit und ein Benzodithiophensystem (BDT), welches für 3a verzweigte Alkylketten trägt, für 3b und 3c enthalten diese Seitenketten zusätzlich Sauerstoff. Ein weiterer Unterschied für die Polymere 3 besteht darin, dass die Thiopheneinheiten von 3a und 3b verzweigte Alkylketten tragen, wohingegen 3c lineare Hexylseitenketten besitzt.

Gruppe 4 hat im Gegensatz zu 3 keine BDT-Einheit, dafür jedoch zwei weitere Thiopheneinheiten. Von den vier Thiopheneinheiten tragen zwei verzweigte Alkylseitenketten und zwei sind reine Thiophensysteme (4a) beziehungsweise monofluoriert (4b). 4b weist im Vergleich zu den übrigen Polymeren aus der fluorierten Gruppe keine Difluorierung an der BT-Einheit auf.

Die Molekulargewichte betragen 13, 24 und 59 kg·mol⁻¹ für 3a, 3b und 3c beziehungsweise 45 und 50 kg·mol⁻¹ für 4a und 4b.

3.1.3 Stufenleiterpolymere

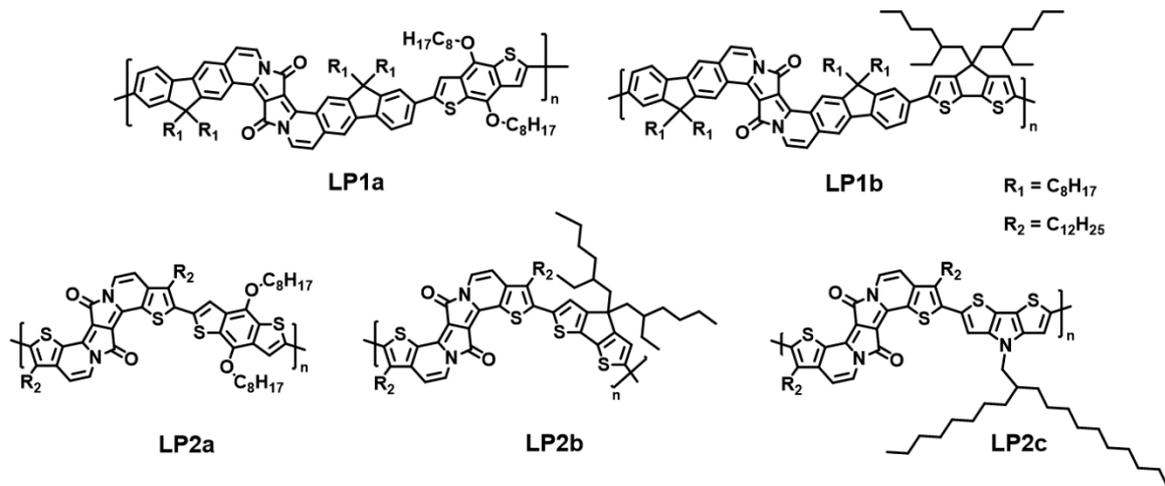


Abbildung 13. Stufenleiterpolymere mit größerem (LP1) und kleinerem (LP2) starrem Polymerrückgrat. a und b besitzen jeweils gleiche Untereinheiten.

Die in Abbildung 13 gezeigten Polymere LP1 bestehen aus sogenannten π -erweiterten Diketopyrrolopyrrolderivaten (DPP), welche zusammen mit einer kleineren Untereinheit bestehend aus Benzodithiophen (LP1a) beziehungsweise Cyclopentadithiophen (LP1b) eine besondere Art von Copolymeren, sogenannte Stufenleiterpolymere, bilden. Gruppe LP2 weist im Vergleich zu Gruppe LP1 an der DPP-Einheit vier Ringe weniger auf und wird dadurch insgesamt weniger starr. Die kleineren Dreiring-Untereinheiten von LP1a/LP2a und LP1b/LP2b sind identisch, LP2c besitzt eine Pyrrolothiopheneinheit. Sowohl Gruppe LP1 als auch LP2 stellen außerdem Donor-Akzeptor-Copolymere dar.

Die Molekulargewichte betragen 111 und 22 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ für LP1a und LP1b beziehungsweise 136, 88 und 10 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ für LP2a, LP2b und LP2c.

3.2 Substrate

Alle in dieser Arbeit verwendeten Proben fußen auf Substraten, welche jeweils zunächst in Chloroform und anschließend in iso-Propanol im Ultraschallbad gereinigt wurden. Zu nennen sind hierbei mit Indium-Zinn-Oxid beschichtetes Glas (ITO, engl.: indium tin oxide) der Hoya Corporation (Flächenwiderstand $R = 10 \Omega/\square$), KBr und CaF_2 von Korth Kristalle (Dicke 4 mm). Im Folgenden als „Goldsubstrat“ oder schlicht „Au“ bezeichnet, wurde eine 100 nm dicke Goldschicht mit 5 nm Titan als Haftvermittler unter einem Vakuum von $6 \cdot 10^{-5}$ mbar auf Siliziumwafer aufgedampft. Als abschließender Reinigungsschritt folgte eine 15-minütige Behandlung im UV/Ozon Ofen (SEN LIGHTS Corp., Photo Surface Processor PL16-110B-1)). Um für UPS-Messungen eine Austrittsarbeit von $\Phi = 5,2$ eV für Gold zu erhalten, wurde der Reinigungsschritt mit UV/Ozon auf eine Stunde ausgedehnt. Polyethylenimin (PEI) wurde via Rakeltechnik aus einer 0,1-gewichtsprozentigen Lösung in iso-Butanol bei 80°C unter Stickstoffatmosphäre auf das zuvor gereinigte ITO aufgebracht und anschließend für zehn Minuten bei 110°C getempert.

Zur Untersuchung der elektronischen Grenzflächeneigenschaften wurden zwei Substrate mit deutlich unterschiedlichen Austrittsarbeiten gewählt. Aus vorangegangenen Arbeiten sind PEI auf ITO (3,3 eV) und wie soeben beschrieben vorbehandeltes Gold (5,2 eV) bereits reproduzierbar im Arbeitskreis einsetzbar und somit eine geeignete Wahl.^{34,86} Außerdem kann für diese Austrittsarbeiten ein „pinning“ an den ICT-Niveaus erwartet werden.

3.3 Probenpräparation

Sämtliche Polymerdünnschichten wurden mittels Rakeltechnik (Abbildung 14) unter Stickstoffatmosphäre und einem konstanten Klingeabstand von 350 μm auf die zuvor gereinigten Substrate aufgebracht. Als einziges Lösungsmittel, in welchem sich alle betrachteten Polymere hinreichend lösen, stellte sich Chloroform heraus. Folglich wurden 0,2- bis 2,0-gewichtsprozentige Polymerlösungen in Chloroform angesetzt und mit Geschwindigkeiten zwischen 2,5 und 35 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgerakelt, wobei sich die daraus ergebenden Schichtdicken umgekehrt proportional zur gewählten Geschwindigkeit verhalten.

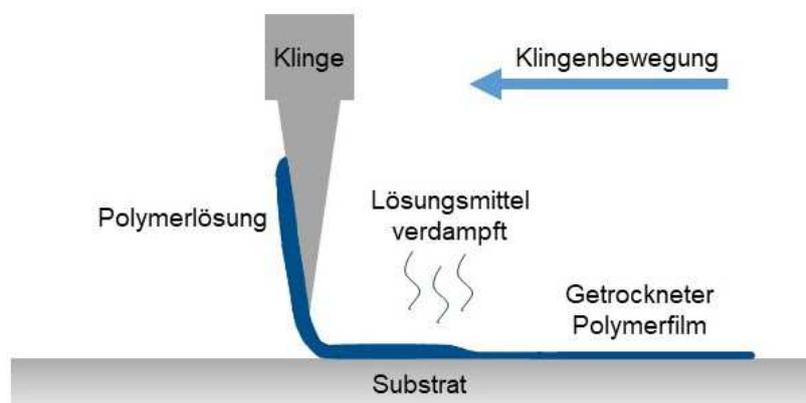


Abbildung 14. Schematische Darstellung der Präparation von Dünnschichten mittels Rakeltechnik. Zunächst wird die Polymerlösung mithilfe einer Pipette auf die Klingenspitze aufgetragen. Anschließend bewegt sich die Klinge mit einer definierten Geschwindigkeit entlang des Substrats, wobei ein Film entsteht. Durch Verdampfen des Lösungsmittels bleibt ein Dünnschicht des Polymers zurück.

Proben zur Untersuchung von Temperatureinflüssen wurden im Anschluss an den Rakelprozess noch für 30 Minuten bei 130 $^{\circ}\text{C}$ getempert und schließlich mit 10 $^{\circ}\text{C}$ pro 15 Minuten bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die chemische Zusammensetzung der Polymerdünnschichten wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) überprüft.

Morphologie

Die auf Gold und ITO aufgerakelten Polymerfilme von 1a, 1b, 2a und 2b wurden sowohl ungetempert als auch getempert mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht.

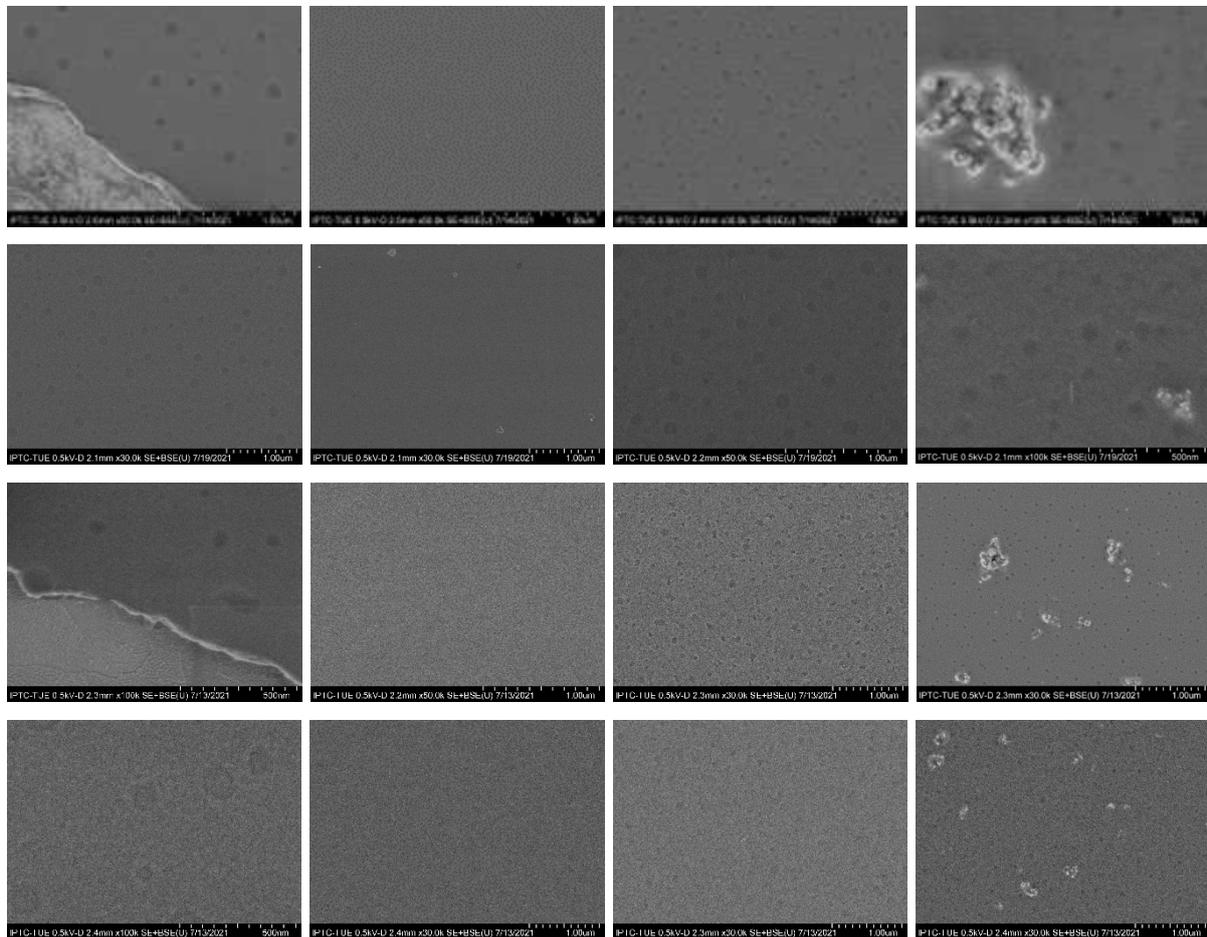


Abbildung 15. REM-Aufnahmen von Dünnschichten der unfluorierten Polymere auf Gold und ITO. V.l.n.r.: 1a/1b/2a/2b. V.o.n.u.: Au ungetempert/Au getempert/ITO ungetempert/ITO getempert.

In Abbildung 15 sind in der obersten Reihe von links nach rechts REM-Aufnahmen ungetemperteter Polymerfilme auf Gold zu sehen. Im Bild ganz links (1a) wird ein Randbereich gezeigt, bei welchem in der unteren linken Ecke gut das Goldsubstrat zu erkennen ist. Man erkennt sowohl eine feine Körnung des aufgedampften Goldes als auch die Stufenkante und den Beginn des Polymerfilms. Im Polymerfilm selbst erkennt man einige Vertiefungen, welche ebenfalls beim dritten und vierten Bild von links (2a und 2b) zu erkennen sind. Lediglich das zweite Bild von links (1b) erscheint bei der gewählten Vergrößerung vollkommen glatt. In der zweiten Reihe von oben sind in gleicher Reihenfolge von links nach rechts die bei 130 °C getemperten Polymerfilme von 1a, 1b, 2a und 2b auf Gold dargestellt. Ein Vergleich der REM-Aufnahmen von

ungetemperten mit getemperten Polymerfilmen lässt keinen Unterschied erkennen. Reihe drei und vier zeigen in der gleichen Reihenfolge die Polymere auf ITO, jeweils wieder ungetempert und getempert. Im ersten Bild in Reihe drei ist im unteren linken Eck die Struktur des ITO-Substrats und der Kantenverlauf des Polymerfilms zu sehen. Weder für Gold noch ITO überträgt sich die Substratstruktur an die Oberfläche des Polymerfilms. Auf ITO erscheinen wie bereits für Gold beschrieben wieder nur bei Polymer 1b keine Vertiefungen. Dieses Polymer scheint sich beim Rakelprozess anders zu verhalten als die übrigen dargestellten Polymere. Da aus einer Chloroformlösung gerakelt wird, verdampft das Lösungsmittel sehr schnell, was höchstwahrscheinlich der Grund für die Vertiefungen der drei Polymerfilme von 1a, 2a und 2b sind.

Es sollte herausgestellt werden, dass an Chloroform als Lösungsmittel festgehalten wurde, da dies als einziges alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymere hinreichend in Lösung zu bringen vermag. Somit sind die Dünnschichten hinsichtlich ihrer Präparation sehr gut vergleichbar und ein etwaiger Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel auf die untersuchten Eigenschaften kann ausgeschlossen werden.

Es bleibt die Frage, warum sich 1b anders verhält. Beim Betrachten der REM-Aufnahmen scheinen die Vertiefungen jedenfalls nur oberflächlich zu sein, gerade auch im Vergleich zu der viel tiefer erscheinenden Stufenkante. Auf die Orientierungsuntersuchungen sollten die Vertiefungen keinen Einfluss haben und auch die daraus resultierende leicht vergrößerte Oberfläche wird einen geringen Effekt auf das Photodegradationsverhalten haben, da es sich, wie im Folgenden aus Aufnahmen mit einer weiteren Mikroskopiemethode schließen lässt, um keine Löcher bis zum Substrat hinab handelt.

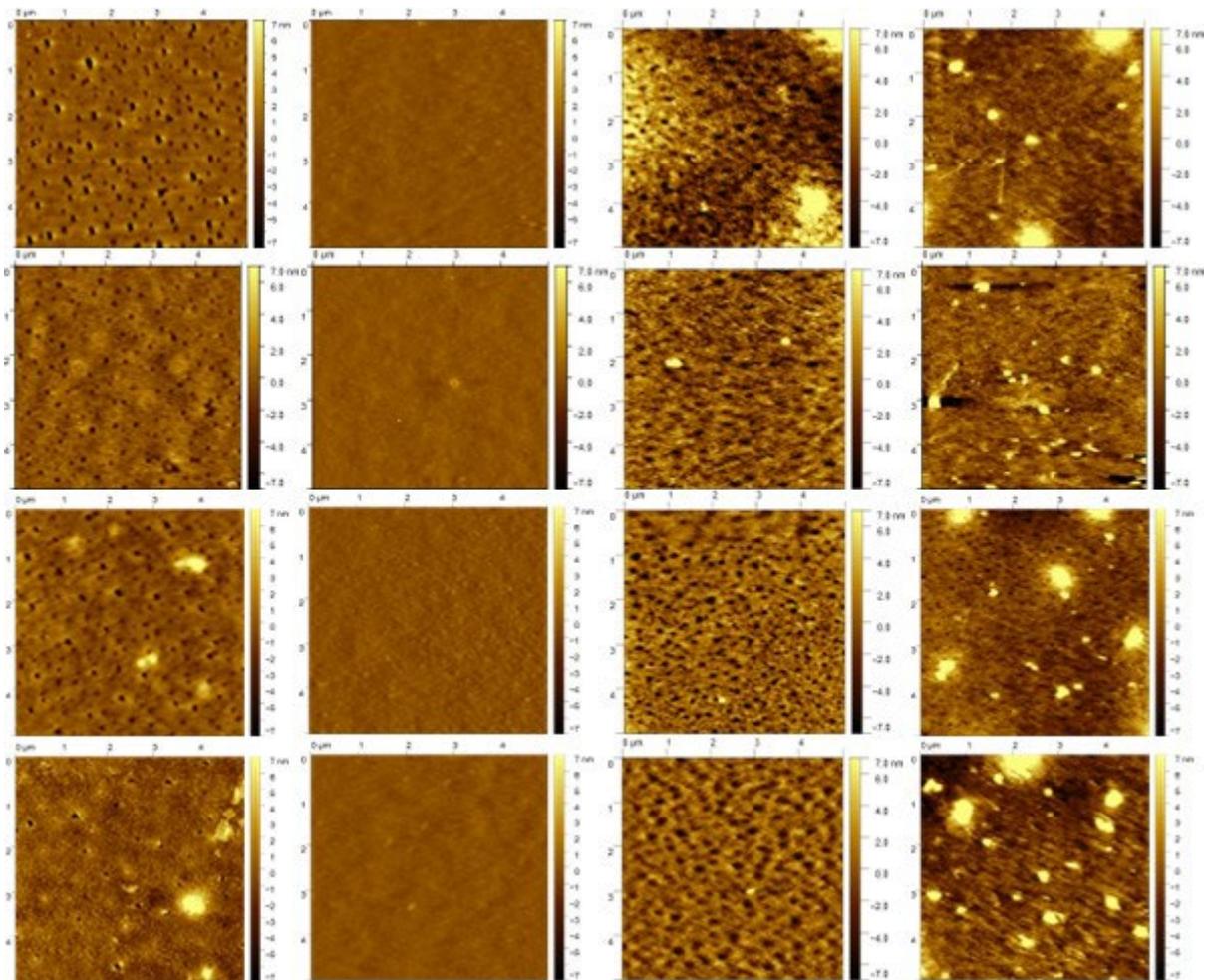


Abbildung 16. AFM-Aufnahmen von Dünnschichten der unfluorierten Polymere auf Gold und ITO. V.l.n.r.: 1a/1b/2a/2b. V.o.n.u.: Au ungetempert/Au getempert/ITO ungetempert/ITO getempert.

In Abbildung 16 sind mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl.: atomic force microscopy) erstellte 5x5 µm-Aufnahmen wiedergegeben. Die Bilder erscheinen in der gleichen Anordnung wie für Abbildung 15 beschrieben. Wie bei den REM-Aufnahmen stechen wieder die Polymerdünnschichten von 1b heraus, welche keine Vertiefungen aufweisen und viel glatter erscheinen.

Tabelle 1. Rms-Werte der unfluorierten Polymerfilme, dargestellt in Abbildung 16. 1b weist deutlich niedrigere Werte auf als die anderen drei Polymere. Bei Einträgen mit zwei Werten gibt der Wert in Klammern den direkt aus der Aufnahme ermittelten rms-Wert wieder, der Wert ohne Klammer wurde mit einer Maske ermittelt.

Polymer	1a	1b	2a	2b
Au, RT	1,44 nm	313 pm	2,69 (5,09) nm	1,79 (4,63) nm
Au, 130 °C	1,07 nm	318 pm	2,09 (2,25) nm	2,06 (2,84) nm
ITO, RT	1,13 (1,36) nm	451 pm	2,27 (2,28) nm	1,74 (4,70) nm
ITO, 130 °C	1,22 (1,57) nm	337 pm	1,75 (1,77) nm	2,06 (5,50) nm

Die in Tabelle 1 dargestellten rms-Rauheiten (engl.: root mean square), welche aus den in Abbildung 16 gezeigten Aufnahmen ermittelt wurden, bestätigen den Eindruck eines deutlich glatteren Films für Polymer 1b mit einer maximalen rms-Rauheit von 0,45 nm. Die drei übrigen Polymere weisen, unabhängig von Substrat und Tempern, alle eine vergleichbare rms-Rauheit zwischen 1,07 und 2,69 nm auf. Bei Einträgen mit zwei Werten wurde der Wert außerhalb der Klammer mit einer Maske ermittelt, um die Rauheit des eigentlichen Polymerfilms zu erfassen, indem die Höhenmaxima der auf der Oberfläche befindlichen Inhomogenitäten herausgefiltert wurden. Alle Polymere bilden also relativ glatte Dünnschichten aus, welche durch Tempern keine Änderung der Rauheit erfahren. Außer bei Polymer 1b sind jedoch in allen Filmen Vertiefungen zu erkennen. Zwar kommt wie oben beschrieben zur Herstellung der Dünnschichten als Lösungsmittel nur Chloroform in Frage, als Parameter zur Optimierung der Dünnschichten ist aber noch zu überlegen, mit verschiedenen Temperaturen während des Rakelprozesses zu experimentieren. Da eine Erhöhung der Temperatur allerdings das Lösungsmittel nur noch schneller und bereits vor dem eigentlichen Filmziehprozess verdampfen lässt und ein Kühlen der Rakel nicht möglich war, konnten diesbezüglich keine weiteren Versuche unternommen werden. Beim Rakeln mit geringen Lösungsvolumina von rund 20 μL verwundert angesichts des Verhältnisses von Volumen zu Oberfläche des Lösungstropfens und des Dampfdrucks von 262 hPa (25 °C) für Chloroform⁸⁷ ein extrem schnelles Verdampfen insgesamt aber wenig. Das schnell verdampfende Chloroform bildet Blasen, was in diesem Fall vor allem an der Oberfläche zu kleinen Vertiefungen im entstehenden Film führt.

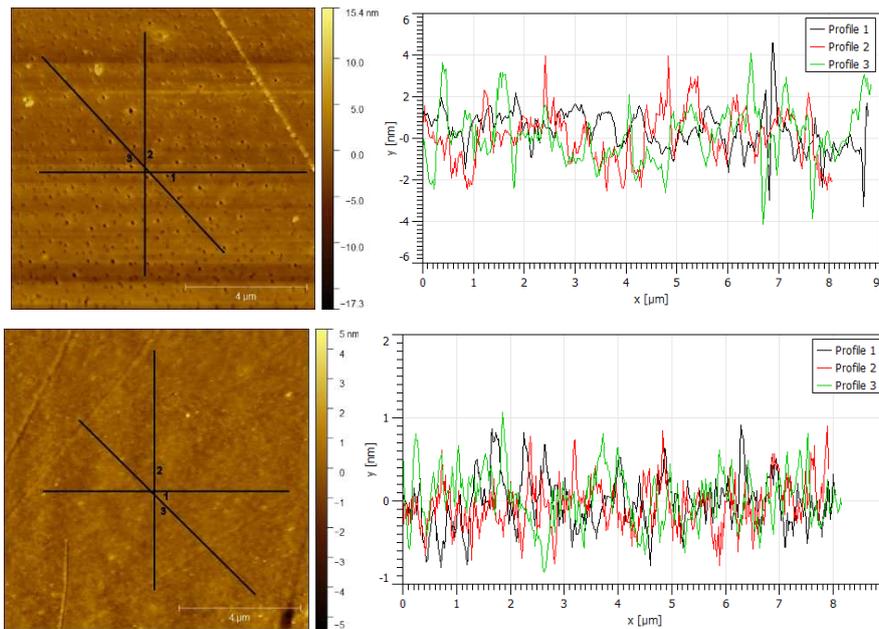


Abbildung 17. AFM-Aufnahmen von 1a (links oben) und 1b (links unten) auf Gold mit jeweils nebenstehenden daraus extrahierten Höhenprofilen.

Die in Abbildung 17 gezeigten AFM-Aufnahmen von 1a und 1b auf Gold (ungetempert) und danebenstehend die daraus extrahierten Höhenprofile deuten darauf hin, dass es sich bei den Vertiefungen um oberflächliche Strukturen handelt, welche maximal 5 nm weit in den Film reichen. Zwar wäre es möglich, dass die AFM-Spitze nicht hinab bis zur Substratoberfläche gelangen kann und somit nicht die gesamte Tiefe der Vertiefungen im Höhenprofil wiedergegeben werden kann. Allerdings bekräftigen sie den Eindruck, den man mit bloßem Auge aus den REM-Aufnahmen erhält, wonach die Vertiefungen tatsächlich hauptsächlich oberflächlich sind.

Auf Grundlage der oben geäußerten Überlegungen kann in der Arbeit davon ausgegangen werden, dass hinreichend homogene Polymerfilme erzeugt wurden, um daran die geplanten Untersuchungen zu den elektronischen Eigenschaften, der molekularen Orientierung und der Photostabilität aussagekräftig durchführen und auswerten zu können. Außerdem konnten alle Polymerfilme aus dem gleichen Lösungsmittel hergestellt werden, was einen großen Vorteil für die Vergleichbarkeit bietet, da so der Einflussfaktor verschiedener Lösungsmittel eliminiert wurde.

3.4 Messparameter

3.4.1 UPS

UPS-Spektren liefern für die LBG-Polymerproben direkt Werte sowohl für die Lage des HOMO als auch der Austrittsarbeit. Aus deren Summe lässt sich außerdem das Ionisierungspotential ausdrücken. Um an diese Informationen zu gelangen, wurden die UPS-Spektren im Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar aufgenommen. Das verwendete Spektrometer besteht aus einer Helimentladungslampe (Leybold-Heraeus UVS10/35) und einem hemisphärischen Analysator (Omicron EA 125). Zur Messung wurde He I-Strahlung (21,22 eV) verwendet. Die Energiekalibrierung des Photoelektronenspektrometers wurde auf die Bindungsenergien von Au $4f_{7/2}$ (84,0 eV) und Cu $2p_{3/2}$ (932,6 eV) sowie die Fermikante von Gold bezogen. Die gezeigten Spektren sind auf He I β - und He I γ -Satelliten korrigiert. Als Bias-Spannung zur Ermittlung der Sekundärelektronenkanten (SECOs) wurden $-10,0$ V und $-12,0$ V an die Probe angelegt.

3.4.2 XAS

Die in dieser Arbeit gezeigten XAS-Spektren wurden allesamt an der LUCIA-Beamline an der Synchrotronstrahlungsquelle SOLEIL in Saint-Aubin in Frankreich aufgenommen.⁸⁸ Die verwendete p-polarisierte Synchrotronstrahlung besaß dabei einen Polarisationsgrad von $>0,95$. Der Messaufbau ermöglichte eine Aufnahme der Spektren bei verschiedenen Einfallswinkeln der anregenden Strahlung in Bezug zur Probenoberfläche. 90° entsprach dabei einem senkrechten Einfall der Strahlung und hin zu streifendem Einfall von 15° wurden die Winkel schrittweise verkleinert und jeweils ein Spektrum aufgenommen. Die Messungen wurden in einer Vakuumkammer bei einem Druck von 10^{-2} mbar durchgeführt und die Detektion erfolgte simultan im FY- und TEY-Modus. Zur Monochromatisierung der Strahlenergie wurde ein Si(111) Doppelkristallmonochromator verwendet, die Ausdehnung des Messstrahls wird mit 2×4 mm angegeben. Zur Energiekalibrierung der Schwefel-K-Kante wurde sich auf Natriumthiosulfat (2470,8 eV) bezogen. Die aufgenommenen XAS-Spektren wurden durch den einfallenden Photonenfluss (engl.: incident photon flux) geteilt und auf eine einheitliche Stufenhöhe normiert. Zur Anpassung der Spektren (engl.: peak fit) wurden die Software UNIFIT⁸⁹ und Gaußfunktionen verwendet, wobei die Lage der Stufe der Untergrundfunktion aus errechneten S 1s-Bindungsenergien übernommen wurde.

3.4.3 FTIR-Spektroskopie

Infrarotspektroskopische Messungen für diese Arbeit wurden an einem Fouriertransformations- (FT) IR-Spektrometer (Bruker Vertex 70v) im mittleren infraroten Wellenlängenbereich durchgeführt. Als Strahlungsquelle dient Siliziumcarbid, an welches eine Spannung angelegt wird. Das verwendete Rock-Solid-Interferometer zeichnet sich durch eine hohe Stabilität und Zuverlässigkeit aus, als Strahlenteiler ist KBr verbaut und als Detektoren kamen DLa-TGS- und LN-MCT-Detektoren zum Einsatz. Es wurde in Transmission mit einer Blendenöffnung von 2 mm gemessen und die Probenkammer wies einen Druck <1 hPa auf.

Für PMIRRAS-Messungen ist eine PMA 50-Einheit von Bruker an das Spektrometer angeschlossen, welchem ein Polarisationsfilter (Optometrics Corp. K276) zwischengestellt wird. Dieser Filter p-polarisiert die IR-Strahlung, welche von der PM-Einheit wie für PMIRRAS üblich dann zwischen s- und p-Polarisation moduliert wird. Zur Detektion ist in der PMIRRAS-Einheit ein LN-MCT-Detektor verbaut und als Blendenöffnung wurde 2,5 mm gewählt. Es wurde bei einem streifenden Einfallswinkel von 10° zwischen Probenoberfläche und einfallendem Licht gemessen. Da die Probenkammer nicht evakuiert werden kann, wurde sie vor und während der Messung mit Stickstoff aus der Hausleitung gespült.

3.4.4 UV/vis-Spektroskopie

Für die UV/vis-Messungen in Transmission kam als Strahlungsquelle eine gekoppelte Halogen- und Deuteriumlichtquelle (Mikropack DH-2000-BAL) zum Einsatz, deren Strahl über ein optisches Kabel (Ocean Optics QP600-2-SR-BX) mittels einer Linse (Ocean Optics UV74) auf die Probe fokussiert wurde. Als Detektor diente ein Maya2000 Pro (Ocean Optics), welcher in einem Bereich von 200 bis 1100 nm aufnimmt. Zur Kalibrierung der Messungen der absoluten Lichtintensitäten für die wellenlängenabhängigen Photodegradationsexperimente kam eine speziell dafür erhältliche Lichtquelle (Mikropack-DH-2000-CAL) plus Kosinuskorrektor (Ocean Optics) zum Einsatz.

Aus den aufgenommenen UV/vis-Spektren wurden mit einem Tauc plot⁹⁰ zudem die optischen Bandlücken der LBG-Polymere ermittelt.

3.4.5 Photodegradation

Für die Photooxidation wurde eine im Arbeitskreis angefertigte Degradationskammer verwendet.⁹¹ Die Probe befand sich in einem kontinuierlichen Strom trockener synthetischer Luft (Westfalen, kohlenwasserstofffrei) und wurde mithilfe eines LOT LS0106 Solarsimulators (AM 1,5; $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) bestrahlt. Der Solarsimulator enthielt eine Xenon-Kurzbogenlampe (Osram, XBO). Die Kalibrierung erfolgte mit einer Referenzsolarzelle (ReRa Systems). Für die Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit wurde eine Auswahl an Hochleistungsleuchtdioden (Philips, Luxeon Rebel) eingesetzt. Diese Leuchtdioden weisen jeweils den in Abbildung 18 dargestellten Photonenfluss auf. Für Vergleichszwecke ist außerdem die Absorption des 3a-Dünnsfilms als gestrichelte Linie dargestellt.

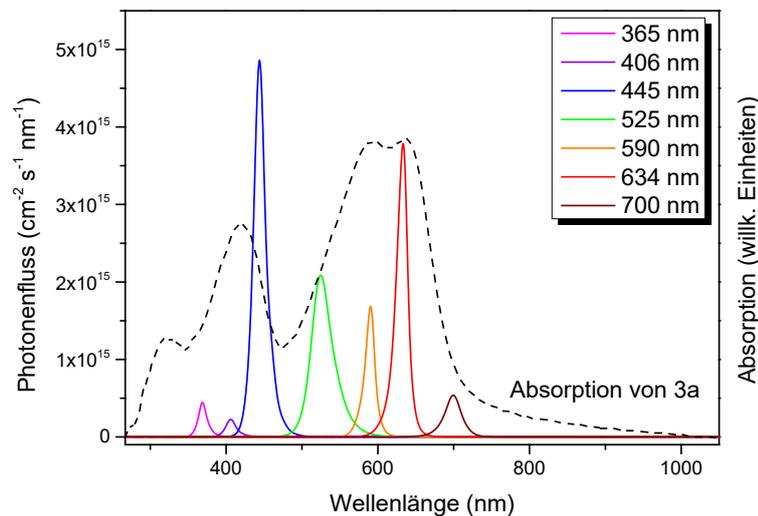


Abbildung 18. Photonenfluss der bei der Untersuchung der wellenlängenabhängigen Degradation eingesetzten Leuchtdioden. Die gestrichelte Linie gibt das UV/vis-Absorptionsspektrum des Dünnsfilms von Polymer 3a wieder.

3.4.6 DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen zur Zuordnung der experimentell gefundenen IR-Banden zu den Schwingungszuständen wurden mit Trimeren und zu Propyl eingekürzten Seitenketten durchgeführt. Dafür wurde Gaussian 16⁸⁹ und B3LYP / 6-31G* als Theorieniveau verwendet. Da bekannt ist, dass die mithilfe von DFT-Rechnungen erhaltenen Frequenzen tendenziell höher sind als die Grundfrequenzen,^{92,93,94} wurde außerdem in Anlehnung an die Literatur^{95,96} von einem Skalierungsfaktor von 0,97 Gebrauch gemacht.

Somit erhaltene Schwingungstabellen für sämtliche Polymere finden sich im SI der jeweiligen Publikation, sowie für LP1 und LP2 im Appendix (Tabelle 5).

Um Simulationen der XAS-Spektren zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen mit ORCA⁹⁷ durchgeführt. Für die Rechnungen wurde das Hybridfunktional B3LYP mit dem Basissatz def2-TZVP gewählt. Dabei waren ausschließlich Anregungen von lokalisierten S 1s-Orbitalen erlaubt. Die Energien wurden um zwei Prozent verschoben, um das Experiment reproduzieren zu können.

4. Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 4 beginnt mit einer Einführung in die Publikationen [1], [2] und [3] und liefert einen Überblick zur Motivation und zu den in der jeweiligen Publikation veröffentlichten Ergebnissen. Die betrachteten Eigenschaften wurden teils in mehreren Publikationen untersucht, weshalb in Kapitel 4.2 dann die Ergebnisse zu elektronischen Eigenschaften, Orientierung und Photostabilität publikationsübergreifend diskutiert werden.

4.1 Einführung

Wie in Kapitel 1 dieser Arbeit bereits beschrieben, sind sowohl die elektronischen Eigenschaften als auch die molekulare Orientierung von LBG-Polymeren in Dünnschichten für einen breiten Einsatz in elektronischen Bauteilen entscheidend. Deshalb wurde in den Publikationen [1], [2] und [3] untersucht, wie diese Eigenschaften mit der chemischen Struktur der Polymere zusammenhängen. Systematiken können helfen, gezielt Polymere mit den gewünschten Eigenschaften zu synthetisieren. Der Auswahl der untersuchten Strukturen liegen dabei die in den Kapiteln 1 und 3.1 dargelegten Überlegungen und Vorarbeiten zugrunde.

Die gängigste Methode zur Bestimmung der Orientierung von Molekülen ist neben Röntgendiffraktion Röntgenabsorption (XAS), häufig an der Kohlenstoff- und Stickstoff-K-Kante. In **Publikation [1]** wurde XAS an der Schwefel-K-Kante angewendet, da somit in Verbindung mit FY als Detektionsmethode Informationen aus dem gesamten Filmvolumen gewonnen werden können. Für Elemente mit niedrigeren Ordnungszahlen wäre die Fluoreszenzausbeute zu schwach. Die höhere Photonenenergie der Schwefel-K-Kante ist ein weiterer Vorteil im Hinblick auf die Informationstiefe. Allerdings ist der Zugang zu Strahlungsquellen, welche XAS ermöglichen, stark limitiert. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass PMIRRAS für die diskutierten Fragestellungen und Modellsysteme eine komplementäre Methode für das Heimlabor liefert. Da PMIRRAS auf solche Fragestellungen bisher kaum angewendet wurde, stellt diese Korrelation beider Methoden einen wichtigen Beitrag für die Untersuchung der molekularen Orientierung in Dünnschichten dar.

Um diese Korrelation aufzuzeigen und die Ergebnisse der verschiedenen Methoden miteinander vergleichen zu können, wurde untersucht, ob Substratabhängigkeit vorliegt. Für PMIRRAS ist man nämlich auf reflektierende Metallsubstrate angewiesen, wohingegen XAS jedoch häufig auch auf Substraten wie ITO und anderen (Halb-) Leitern angewendet wird.

Außerdem wurde mittels XAS überprüft, ob die molekulare Orientierung der Polymere in den verschiedenen Tiefenbereichen des Dünnsfilms homogen verteilt vorliegt, indem zwei unterschiedliche Detektionsmethoden zum Einsatz kamen. Für die Aussagen aus unterschiedlichen Tiefen wurden sich die bereits in Abschnitt 2.3 erwähnten deutlich unterschiedlichen mittleren freien Weglängen von Photoelektronen und Photonen zunutze gemacht, welche bei den Detektionsmethoden des FY und des TEY bestimmend sind.

Des Weiteren wurde der Einfluss des Temperns auf die Polymere untersucht. In vielen Fällen kann man durch Tempern der Polymerfilme deren Morphologie, Fernordnung und somit auch die optoelektronischen Eigenschaften beeinflussen.^{98,99,100,101,102,103,104} Die molekulare Orientierung wird dabei nicht zwangsläufig verändert.¹⁰⁵

Zusätzlich wurden die elektronischen Grenzflächeneigenschaften der Polymere 1 und 2 in Abhängigkeit der Strukturvariationen analysiert.

In **Publikation [2]** wurden auch für Polymere 3 die elektronischen Eigenschaften sowie die molekulare Orientierung mittels PMIRRAS untersucht und neben etwaigen systematischen Zusammenhängen mit der chemischen Struktur hauptsächlich ein Einfluss auf die Photostabilität für Polymere 1, 2 und 3 betrachtet.

Im Hinblick auf einen Einsatz in Photovoltaikzellen ist eine hohe Photostabilität entscheidend und Gegenstand intensiver gegenwärtiger Forschung. Laut Literatur wird als Beispiel für den Einfluss einer Strukturvariation auf die Photostabilität davon berichtet, dass eine Alkoxyseitenkette im Vergleich zu einer Alkylkette zu höherer Photostabilität führen kann.³⁰ Dies wurde in Publikation [2] an den Modellsystemen der Polymere 1, 2 und 3 überprüft. Zusätzlich wurde der Einfluss der Stellung und Art der Seitenketten (lineare oder verzweigte Alkylseitenketten) untersucht. Bei der Photodegradation kommt es durch Oxidation zum irreversiblen Abbau des konjugierten π -Systems der LBG-Polymere, was eine Abnahme der Absorption im UV/vis-Bereich zur Folge hat. Dies wurde sich in Publikation [2] zunutze gemacht, da

anhand der in zeitlichen Abständen aufgenommenen Absorptionsabnahme der Degradationsfortschritt nachvollziehbar wird. In gleichen zeitlichen Abständen zusätzlich erhobene IR-Daten liefern für Polymergruppe 3 weitere Hinweise zu Details des Degradationsprozesses. Zusätzlich wurde an Polymer 3a eine wellenlängenabhängige Untersuchung der Degradation vorgenommen, um noch detailliertere Einblicke in den Degradationsverlauf zu gewinnen.

Außerdem wurden die Aggregation und Kristallinität der Dünnschichten und ihr möglicher Einfluss auf die Photostabilität diskutiert.

In **Publikation [3]** wurden Stufenleiterpolymere mit Diketopyrrolopyrrol-Einheiten untersucht. Aufgrund ihrer zunehmenden Steifigkeit mit größer werdendem Rückgrat (größer werdendem Abstand von Einfachbindung zu Einfachbindung im Rückgrat) kann eine Tendenz zu geordneten Polymerfilmen auf molekularer Ebene in Betracht gezogen werden. Auch die Seitenketten können einen starken Einfluss haben.^{106,107} Für diese Systeme ist eine Untersuchung der molekularen Orientierung daher besonders interessant. Deswegen wurde sowohl die Größe des Rückgrates als auch die Art der Seitenketten systematisch variiert und der Einfluss dieser Variation auf die Orientierung mittels PMIRRAS für 50 nm dicke Filme untersucht.

Da PMIRRAS zur Orientierungsbestimmung auf etwa 100 nm dicke Filme limitiert ist,⁶³ wurden außerdem deutlich dickere Polymerfilme mit 1200 nm in IR-Transmission vermessen. Um die bereits im Theorieteil angedeuteten Einflüsse des Verkipfungswinkels zu umgehen, wurde senkrecht zur Substratoberfläche eingestrahlt. Anhand dieser Transmissionsmessungen wurde versucht, eine eventuelle Schichtdickenabhängigkeit der Orientierung zu prüfen und zusätzlich qualitative Aussagen über die molekulare Orientierung in deutlich dickeren Filmen zu treffen. Außerdem konnten mit diesen Transmissionsdaten Polymerfilme auf ihre azimutale Orientierung hin untersucht werden. Dazu wurden die Polymerfilme bei drei unterschiedlichen azimutalen Winkeln gemessen und bei Übereinstimmung der Spektren auf Abwesenheit einer azimutalen Ordnung geschlossen. Übereinanderliegende Datenpunkte der dichroischen Verhältnisse sind eine weitere Möglichkeit, eine bevorzugte azimutale Orientierung auszuschließen. Ein Ausschluss dieser Ordnung ist auch interessant im Hinblick auf die verwendete Orientierungsbestimmung mittels PMIRRAS, welche solch einen Ausschluss als Annahme voraussetzt.

Schließlich wurde auch für die Stufenleiterpolymere ein etwaiger Einfluss der Strukturvariationen auf die elektronischen Eigenschaften untersucht.

4.2 Ergebnisse und zusätzliche Daten

4.2.1 Elektronische Eigenschaften

Aus UPS- (mit einer angenommenen Fehlertoleranz von $\pm 0,1$ eV) und UV/vis-Spektren wurden für alle Polymere außer Gruppe LP1 Ionisierungspotentiale, Austrittsarbeiten und Bandlücken bestimmt und interpretiert und in nachstehender Tabelle zusammengefasst. Polymere 1 und 2 sind in Publikation [1], Polymere 3 in Publikation [2] und Polymere LP2 in Publikation [3] einzeln beschrieben. Lediglich die Daten von Gruppe 4 blieben bislang unveröffentlicht. Die entsprechenden Spektren finden sich im Appendix (Abbildung 19 und Abbildung 20) dieser Arbeit wieder.

Tabelle 2. Zusammenfassung der elektronischen Eigenschaften der untersuchten Polymere auf Gold und PEI.

Polymer	IP		E_g^{opt}	Φ_{org}/Δ	
	PEI	Au		PEI	Au
1a	5,1	5,2	1,66	3,8/+0.5	4,6/-0.6
1b	5,1	5,3	1,94	3,7/+0.4	4,6/-0.6
2a	4,8	4,8	1,43	3,8/+0.5	4,6/-0.6
2b	4,6	4,8	1,57	3,8/+0.5	4,5/-0.7
3a	5,2	5,2	2,01	3,7/+0.4	4,5/-0.7
3b	5,1	5,0	2,01	3,7/+0.4	4,3/-0.8
3c	4,9	4,9	1,90	3,7/+0.4	4,3/-0.9
4a	4,9	5,0	1,70	3,7/+0,4	4,3/-0,9
4b	4,8	4,8	1,79	3,6/+0,3	4,2/-1,0
LP2a	4,7	4,7	1,56	3,6/+0,3	4,1/-1,1
LP2c	4,8	4,6	1,40	3,9/+0,6	4,0/-1,2

Für sämtliche untersuchte Polymere fällt auf, dass sich die Austrittsarbeit des Polymerfilms auf den zwei Substraten mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten (Gold

und PEI) in beiden Fällen deutlich von der Austrittsarbeit der unbeschichteten Substrate unterscheidet. Folglich kann für diese Grenzflächen nicht von einer einfachen Vakuumniveaueusrichtung ausgegangen werden, vielmehr werden Grenzflächendipole ausgebildet. Für eine genauere Betrachtung konnte das ICT-Modell verwendet werden und das von ihm postulierte „pinning“, also Festsetzen der Energieniveaus, diskutiert werden.

Zunächst soll ein Blick auf die bisher nicht diskutierten Polymere 4a und 4b geworfen werden, welche an unterschiedlichen Stellen eine Fluorierung aufweisen (4a an der Benzothiadiazoleinheit und 4b an den Thiopheneinheiten). Es fallen keine merklichen Unterschiede des Ionisierungspotentials und der Bandlücke auf. In diesem Modellsystem hat die Position der Fluorierung keinen Einfluss auf die untersuchten elektronischen Eigenschaften. Erweitert man die Diskussion auf die ebenfalls fluoridierte Gruppe 3, ergibt sich ein sehr ähnliches Bild. Auch innerhalb der Gruppe 3 sind die elektronischen Unterschiede recht gering bis nicht vorhanden. In dieser Gruppe wurde die Fluorierung nicht verändert, wohl aber Sauerstoff eingeführt. Aber auch hier zeigt ein Blick auf die Tabelle, dass der Sauerstoff keinerlei Einfluss auf IP und E_g hat, vor allem im direkten Vergleich von 3a mit 3b, wo die Sauerstoffinsertion den einzigen Unterschied darstellt. Interessanterweise kann ein kleiner Unterschied der Bandlücke zwischen 3a/b und 3c erkannt werden, welcher von der Alkylseitenkette herrühren könnte, die verzweigt beziehungsweise für 3c linear ist. Dazu muss allerdings auch der Einfluss der Aggregation und Orientierung bedacht werden, welcher im nächsten Teil beschrieben wird. Es könnte also einen indirekten Einfluss dieser Strukturvariation über eine Auswirkung auf die Ordnung im Dünnsfilm auf die Bandlücke geben.

Nun zur unfluorierten Gruppe 1 und 2. 2a und 2b unterscheiden sich zu 1a und 1b durch Sauerstoffatome zwischen Seitenkette und Thiophen. Anders als bei den eben diskutierten Polymeren 3 führt die Sauerstoffinsertion diesmal jedoch zu einer Differenz des Ionisierungspotential von 0,4 eV. Die Position der Seitenkette scheint hierbei keine Rolle zu spielen. Auch scheint der Sauerstoff Einfluss auf die Bandlücke zu haben: Polymere 1 weisen hier höhere Werte auf als Polymere 2. Grund hierfür könnte sein, dass die elektronenziehenden Alkoxygruppen den elektronenarmen Charakter der Thiopheneinheiten noch verstärken und so für Polymere 2 das IP und die Bandlücke verkleinern. Interessanterweise scheinen die Gruppen a mit den nach innen stehenden Alkylgruppen leicht niedrigere Bandlücken zu haben als b mit nach

außen stehenden, wobei hierfür wieder wie eben schon für 3 diskutiert die Anordnung der Polymerstränge im Dünnsfilm mitbedacht werden sollte und ein eher indirekter Einfluss vermutet werden kann.

Werden nun noch die elektronischen Eigenschaften der Stufenleiterpolymere LP2 betrachtet, ist auch hier ein vernachlässigbarer Effekt der Seitenketten erkennbar. Da die die Seitenkette tragende Einheit von LP2a und LP2c leicht unterschiedlich ist, können hier keine weiteren Schlüsse gezogen werden.

4.2.2 Orientierung

In Publikation [1] wurde zunächst XAS als eine Standardmethode angewendet, um die molekulare Orientierung der unfluorierten Polymere 1 und 2 im Dünnsfilm zu bestimmen.

Für XAS stimmen die aus der Thiophen- (T) und Benzothiadiazolkomponente (B₁) ermittelten Winkel weitestgehend überein, kleine Abweichungen könnten von den angenommenen Vereinfachungen vollständiger „in-plane“- und „out-of-plane“-Übergänge und dem Peakfit mit nur einer Komponente herrühren. Vergleicht man XAS mit PMIRRAS zeigen sich hervorragende Übereinstimmungen, insbesondere mit den aus der Thiophenuntereinheit erhaltenen XAS-Werten.

Um einen möglichen Substrateinfluss zu untersuchen, wurde Polymer 1a mit seinem ausgeprägten Dichroismus sowohl im ungetemperten als auch getemperten Film gewählt. Die aufgetragenen Messpunkte folgen dem idealisierten \sin^2 - bzw \cos^2 -Verlauf recht gut, was auf das Vorliegen einer bevorzugten „face-on“-Orientierung und einem hohen Grad an Ordnung schließen lässt. Außerdem gibt es zwischen den Verläufen von Gold und ITO keine nennenswerten Unterschiede, weshalb von einer Substratunabhängigkeit der molekularen Orientierung ausgegangen werden kann. Des Weiteren zeigt ein Vergleich der beiden Detektionsmethoden FY und TEY, dass die molekulare Orientierung der Polymere im gesamten Volumen des Dünnsfilms recht ähnlich vorliegt. Eine azimutale Orientierung kann wie in Publikation [3] beschrieben mittels IR-Transmissionsmessung ausgeschlossen werden.

Solange die molekulare Orientierung im Dünnsfilm homogen über den Film verteilt vorliegt, kann sie also mit beiden komplementären Methoden, sowohl XAS als auch PMIRRAS, zuverlässig bestimmt werden. Es sollte dennoch beachtet werden, dass eine bevorzugte molekulare Orientierung zwar einen hohen Grad an Ordnung

voraussetzt, umgekehrt jedoch bei Abwesenheit bevorzugter Orientierung nicht doch ein hoher Grad an Ordnung im Film vorliegen kann.

Aufgrund der Vergleichbarkeit beider Methoden konnte die molekulare Orientierung für die weiteren Polymere mittels PMIRRAS im Heimlabor bestimmt werden.

Zunächst sollen die ungetemperten Filme der Polymere 1 und 2 betrachtet werden. Bei allen liegt eine bevorzugte Orientierung der Polymerrückgrate parallel zur Substratoberfläche vor, bei 1b allerdings deutlich schwächer ausgeprägt. Der Vergleich von 1a mit 1b deutet darauf hin, dass die Stellung der Alkylseitenketten einen großen Einfluss auf die molekulare Orientierung (und Aggregation, siehe Appendix Abbildung 21 und Abbildung 22) nehmen kann. Tempern führt bei allen vier Polymeren zu einer ausgeprägteren parallelen Orientierung. Selbst Polymer 1b folgt diesem Trend, wenn auch nicht ganz so stark, wie die drei anderen.

Für Polymere 3 (Publikation [2]) zeigt sich, dass die Polymerrückgrate bevorzugt parallel zur Substratoberfläche verlaufen und 3c den größten Winkel dazwischen aufweist. Polymere 3a und 3b liegen praktisch identisch, womit es bei Polymergruppe 3 keinen Einfluss der Sauerstoffinsertion auf die molekulare Orientierung gibt. Allerdings besitzt 3c mit seinen linearen Seitenketten augenscheinlich eine zu 3a und 3b verschiedene molekulare Anordnung (und geringere Aggregation, siehe Appendix Abbildung 22), was auch beim späteren Betrachten des Degradationsverhaltens bedacht werden sollte. Ein Einfluss des Temperns kann für Polymere 3 nicht beobachtet werden, er ist so gut wie nicht vorhanden.

Für Polymere LP1 und LP2 (Publikation [3]) wurden sowohl der Winkel ψ zwischen Polymerrückgrat und Substratoberfläche als auch θ zwischen der „kurzen Achse“ des Polymerrückgrates (siehe Y in Abbildung 6) und Substratoberfläche untersucht.

ψ zeigt für alle Stufenleiterpolymere einen Wert zwischen 21° und 28° und somit einen klaren Trend zu einer Anordnung des Polymerrückgrates entlang seiner langen Achse (X) parallel zur Substratoberfläche. Polymere LP1 liegen dabei flacher als Polymere LP2, was den Schluss nahelegt, dass die „größeren“ Stufenleiterpolymere („higher degree of ladderization“) unabhängig von den Seitenketten zu dieser Orientierung führen. θ würde bei einem Wert von 90° für „edge-on“ und von 0° für „face-on“ stehen. Der Wert liegt für alle Polymere mit Ausnahme von LP2a zwischen 29° und 33° und deutet somit auf eine bevorzugte „face-on“-Orientierung der Polymere hin. Der

außergewöhnlich hohe Wert von 50° für Polymer LP2a könnte mit seinen Seitenketten in Verbindung stehen; für strukturverwandte Polymere wird berichtet, dass lineare Alkoxyseitenketten – im Gegensatz zu ausladenden verzweigten Alkylseitenketten (so wie sie LP2b und LP2c besitzen) – zu bevorzugter „edge-on“-Orientierung¹⁰⁶ oder einer Mischung aus „face-on“- und „edge-on“-Orientierung¹⁰⁷ führen können. Ein Schichtdickeneinfluss auf die molekulare Orientierung konnte durch Vergleich von PMIRRAS-Daten mit Spektren aus verkippter Transmission nicht beobachtet werden.

4.2.3 Photostabilität

In Publikation [2] wird die Photostabilität der Polymere 1, 2 und 3 untersucht. Vergleicht man 1 mit 2, werden deutliche Unterschiede in den Degradationsraten sichtbar:

Tabelle 3. Zusammenfassung der Degradationsraten der Polymere 1 und 2. Die um mehr als eine Größenordnung verschiedenen Werte spiegeln ihre deutlich unterschiedliche Photostabilität wider.

Polymer	1a	1b	2a	2b
Degradationsrate (mol Photonen·m ⁻³) ⁻¹	7,9·10 ⁻³	8,6·10 ⁻³	2,4·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴

Die verbesserte Photostabilität der Polymere 2 lässt sich auf die Alkoxy-Seitengruppe zurückführen, was in Einklang mit den Erwartungen der Literatur steht.³⁰

Für Polymere 3 ist dieser Sachverhalt nicht so eindeutig. Die Degradationsraten dieser Polymergruppe sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4. Zusammenfassung der Degradationsraten der Polymere 3. Der niedrigere Wert von 3c spiegelt dessen größere Photostabilität verglichen mit 3a und 3b wider.

Polymer	3a	3b	3c
Degradationsrate (mol Photonen·m ⁻³) ⁻¹	2,9·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³	6,8·10 ⁻⁴

Das bloße Einfügen von Sauerstoffatomen an der BDT-Einheit, worin der einzige Unterschied zwischen den Polymeren 3a und 3b besteht, scheint keinen großen Einfluss auf die Photostabilität der Polymere zu haben. Polymer 3c unterscheidet sich von den Polymeren 3a und 3b in Bezug auf die Verzweigung der Seitenketten an der Thiopheneinheit. Der Vergleich des Absorptionsverhaltens der Polymere macht diesen

Unterschied deutlich. Bei Betrachtung der Seitenketten der Polymere 3a und 3b kommt es im Vergleich zur Degradation des Rückgrats zu einer Verzögerung des Abfalls der Absorption im CH₂-Bereich, während diese Hemmung bei 3c nicht so ausgeprägt ist. Allerdings nimmt hier die Absorption des Polymerrückgrats deutlich langsamer ab als bei den Polymeren 3a und 3b, obwohl dieses bei allen Polymeren identisch ist.

Die Literatur schlägt für Thiophene die Photooxidation über den energetisch günstigen Angriff der Seitenkette vor.^{108,109} Daher liegt es nahe, dass die Ausgestaltung der Seitenkette einen Einfluss auf die Photostabilität der Polymere haben könnte. Dies könnte auch den Stabilitätsunterschied zwischen den Polymeren 3a und 3b einerseits und dem Polymer 3c andererseits erklären. Diese unterscheiden sich nämlich hinsichtlich der Seitenkette, im Falle von 3a und 3b sind diese verzweigt. Somit könnte ein Radikal am tertiären C-Atom der Seitenkette eher stabilisiert werden als an einer unverzweigten Seitenkette, in der es nur sekundäre C-Atome gibt.^{110,111} Außerdem gibt es Hinweise darauf, dass sich die Mechanismen der Photooxidation bei Polymeren abhängig davon unterscheiden, ob sie verzweigte oder unverzweigte Seitenketten besitzen.¹¹² Gleichwohl könnten ebenso die bereits erwähnten Unterschiede der Orientierung und Aggregation der drei Polymere (siehe auch Appendix Abbildung 22) Einfluss auf die Photostabilität haben. So besitzt 3c als das stabilste aller drei Polymere der Gruppe 3 den höchsten Winkel zwischen Polymerrückgrat und Substrat und zudem als einziges keine ausgeprägte Schulter im UV/vis-Spektrum des Films, was als schwache bis nicht vorhandene Aggregation gedeutet werden kann.

Auffällig ist hierbei, dass die Bildung von unterschiedlichen Reaktionsprodukten und somit die Degradation über verschiedene Mechanismen keinen Einfluss auf die Stabilität der Polymere der Gruppe 3 hat. Obwohl die Degradation der Polymere 3b und 3c ähnlich abzulaufen scheint, zeigt 3c eine deutlich höhere Stabilität.

Bisher unveröffentlicht geblieben ist der Degradationsverlauf der Polymere 4 unter vergleichbaren Bedingungen. Bei diesen lässt sich ein deutlicher Einfluss der Position der Fluorierung auf die Photostabilität beobachten (siehe Appendix Abbildung 23). Eine Fluorierung am Benzothiadiazol im Falle von 4a scheint für eine Stabilisierung vorteilhaft zu sein. Falls stattdessen nur an Thiopheneinheiten fluoriert wird, ergeben sich Degradationsraten vergleichbar mit denen des Polymers 3c.

4.3 Publikationen [1], [2] und [3]

Publikation [1]

ACS APPLIED
ENERGY MATERIALS



www.acsaem.org

Article

Influence of the Side Chain Structure on the Electronic Structure and Self-Organization Properties of Low Band Gap Polymers

Sven Bölke, David Batchelor, Andreas Früh, Benedikt Lassalle-Kaiser, Tina Keller, Florian Trilling, Michael Forster, Ullrich Scherf, Thomas Chassé, and Heiko Peisert*

Cite This: *ACS Appl. Energy Mater.* 2022, 5, 15290–15301

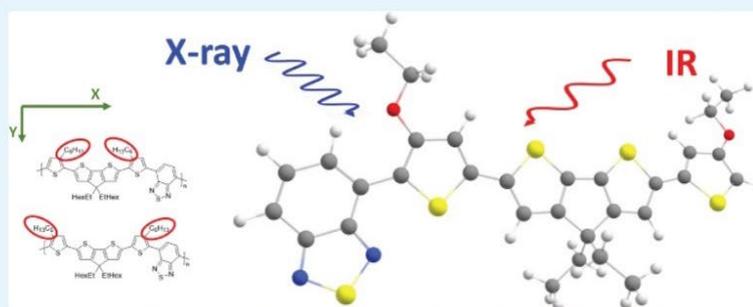
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



ABSTRACT: The properties of low band gap polymers in devices such as solar cells are strongly influenced by their morphology and ability of self-organization in thin films and interface properties. We study the influence of alkyl and alkoxy side chain position for four conjugated, alternating oligothiophene-benzothiadiazole copolymers on the molecular orientation in thin films and electronic interface properties using photoemission, X-ray absorption spectroscopy (XAS) at the sulfur K edge, and polarization modulation-infrared reflection–absorption spectroscopy (PMIRRAS). The interface charge transfer (ICT) model is used to explain interface properties of the polymers on substrates with different work functions. We find that the position of the side chains has a significant influence on the orientation and thus on self-organization properties of the polymers in thin films, whereas the electronic structure is less affected. The preferred molecular orientation is further affected by annealing, leading to a higher degree of ordering. Results from complementary methods with different surface sensitivities (XAS in total electron yield and fluorescence mode and PMIRRAS) are discussed.

KEYWORDS: organic solar cells, low band gap polymers, UPS, NEXAFS, electronic structure, orientation

1. INTRODUCTION

Properties such as flexibility, coloration, and semi-transparency make polymers ideal candidates for novel optoelectronic devices. As an example, a promising application field of polymer-based organic solar cells (OSCs) is building integrated photovoltaics with visible-light transparency.^{1–3} For donor–acceptor-based bulk heterojunction (BHJ) organic photovoltaic cells, low band gap (LBG) polymers are established as a material for the donor component. They exhibit an increased absorption in the visible and near infrared regions of the solar spectrum compared to polymers with larger gaps.⁴ Typically, LBG polymers consist of electron-deficient and electron-rich moieties, utilizing the intramolecular push–pull effect. Based on a similar chemical approach, non-fullerene acceptor materials were recently developed, enabling a further increase in the effective absorption of light and an optimized donor–acceptor interaction.^{3,5,6} As a result, power conversion efficiencies of

organic solar cells are now comparable with other types of solar cells.^{3,7,8} A fine-tuning of both the chemical structures of photoactive materials and electronic properties is pre-requisite for applications in organic photovoltaic devices.^{8,9}

In this context, the self-organization in polymer thin films is an important issue, affecting, among others, the length scale of phase separation, the composition of both phases, lateral distribution of the components through the interface, and the mobility of positive and negative charge carriers. Besides the processing conditions, pre- and post-processing treatments of

Received: September 8, 2022

Accepted: November 28, 2022

Published: December 13, 2022



ACS Publications

© 2022 The Authors. Published by
American Chemical Society

15290

<https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02919>
ACS Appl. Energy Mater. 2022, 5, 15290–15301

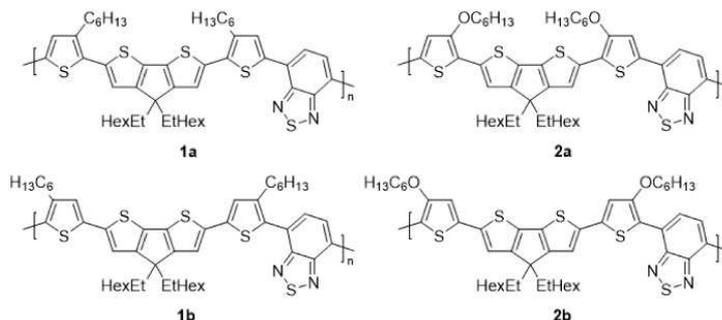


Figure 1. Studied copolymers. The side chain at the thiophene spacers (alkyl and alkoxy) is varied for 1a/2a and 1b/2b as well as their position (1a/1b and 2a/2b).

the substrates and organic layers, the chemical structure determines the arrangement of the polymer chains.

The aim of this study is the investigation of relations between the chemical structure of LBG polymers and the ordering in thin films. We suppose that self-organization properties determined for pristine polymer films are also important for blends, since driving forces in both cases are intermolecular interactions. This was already observed for the polymer-fullerene blend, even if the degree of ordering decreases after blending.¹⁰ In such cases, the exact chemical structure of the blend materials may affect the molecular orientation and ordering.

Several spectroscopic techniques enable the investigation of the ordering and orientation of polymers; very often, X-ray diffraction is applied (e.g., refs 11 and 12). Alternatively, X-ray absorption spectroscopy (XAS) (or near-edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) can be utilized to probe molecular orientation of the polymer backbone in thin films, which is, in particular, useful for blend systems with small domain sizes.^{10,13–17} Most XAS studies in the literature have been carried out in the soft X-ray region at the low atomic number K edges, for example, carbon and nitrogen^{18,19} in the total electron yield (TEY) mode with an information depth of about 10 nm.²⁰ Another method for the determination of the molecular orientation of polymers is polarization modulation-infrared reflection–absorption spectroscopy (PMIRRAS).^{21–25}

To ensure maximal bulk sensitivity, we performed XAS measurements at the S K edge in the fluorescence yield (FY) mode and compared them to surface-sensitive measurements in the TEY mode. These results are compared to PMIRRAS, another bulk-sensitive method. Since side chains may affect significantly the film-forming properties in thin films of LBG polymers,^{26,27} we vary the substitution pattern in conjugated, alternating oligothiophene-benzothiadiazole copolymers. In addition, the influence of the substitution on electronic properties is studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), and ultraviolet–visible spectroscopy (UV/vis).

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials and Sample Preparation. The four studied dithienylcyclopentadithiophene (dithienyl-CPDT)-benzothiadiazole (BT) copolymers are shown in Figure 1. The synthesis was adopted from previously established protocols,^{28–31} described in detail in the Supporting Information. The substitution pattern at the thiophene spacers (alkyl and alkoxy) was varied. For ease, the polymers are abbreviated as 1a, 1b, 2a, and 2b in the following (the number refers to the spacer type, and the letter refers to the position). The choice of

polymers was motivated by the crucial role of hexyl-thiophene moieties in the ability of self-organization in thin films.¹⁴ On the other hand, the exchange of alkyl side chains by alkoxy chains may improve the photostability of polymers.³² The polymers have similar molecular weights (14, 10, 15, and 10 kg/mol for polymers 1a, 2a, 1b, and 2b, respectively).

Polymer thin films were prepared by doctor-blade casting in a nitrogen atmosphere from 0.2 and 0.5% (w/w) solutions in chloroform, resulting in film thicknesses in the range of 5 nm (XPS and UPS) and 50 nm (XAS and PMIRRAS). For XAS and PMIRRAS, either gold-covered silicon wafers or indium tin oxide (ITO, Hoya Corporation, sheet resistance $R = 10 \Omega/\square$) were used as a substrate. Prior to deposition, the substrates were cleaned using chloroform and iso-propanol, followed by a UV/ozone treatment for 15 min. Gold substrates for XPS/UPS measurements were treated with UV/ozone for 1 h. Polyethylenimine (PEI) on ITO was doctor-blade-casted in a nitrogen atmosphere from 0.1% (w/w) solution in isobutanol at 80 °C and subsequently annealed to 110 °C for 10 min.

2.2. Methods. XPS and UPS measurements were performed using a multichamber ultrahigh vacuum (UHV) system with a base pressure of 5×10^{-10} mbar. The spectrometer is equipped with a helium discharge lamp (Leybold-Heraeus UVS10/35), a conventional Mg X-ray tube (Omicron DAR 400), and an Omicron hemispherical analyzer (EA 125). UPS spectra have been measured using He I radiation (21.22 eV). The energy scale was calibrated with respect to the binding energies of Au $4f_{7/2}$ (84.0 eV) and Cu $2p_{3/2}$ (932.6 eV). For the estimation of the composition, sensitivity factors from Yeh and Lindau were used.³³ For ultrathin films, the film thickness was estimated by the comparison of intensities of the substrate and overlayer spectra. The mean free path was estimated according to Seah and Dench.³⁴ In the case of thicker films, the thicknesses were estimated from the linear dependence of concentration of the polymer solution for doctor blade casting, checked by the thickness obtained from the extinction in UV/vis spectra.

XAS spectra at the sulfur K edge were measured at the LUCIA beamline³⁵ of synchrotron SOLEIL in Saint-Aubin, France. The polarization degree of the p-polarized synchrotron radiation was >0.95. The setup enables the variation of the incidence angle between 15 and 90° with respect to the sample surface. Spectra were measured in a vacuum chamber (10^{-2} mbar) in the FY and TEY mode simultaneously. The beam energy was monochromatized with a Si(111) double-crystal monochromator, and the beam size was about 2×4 mm. The energy of sulfur K edge spectra was calibrated to reproduce the sodium thiosulfate pre-edge peak maximum at 2470.8 eV. Differences of energy positions of former studies (refs 10,14, and 17) are ascribed to a different calibration procedure (reference ZnSO_4 at 2482.4 eV). All XAS spectra were divided by the incident photon flux and normalized to the same step height.

The peak fit analysis of XPS and XAS spectra was performed using UNIFIT.³⁶ XPS spectra were described by a Voigt profile peak shape (convolution of Gaussian and Lorentzian peaks) and a Shirley model

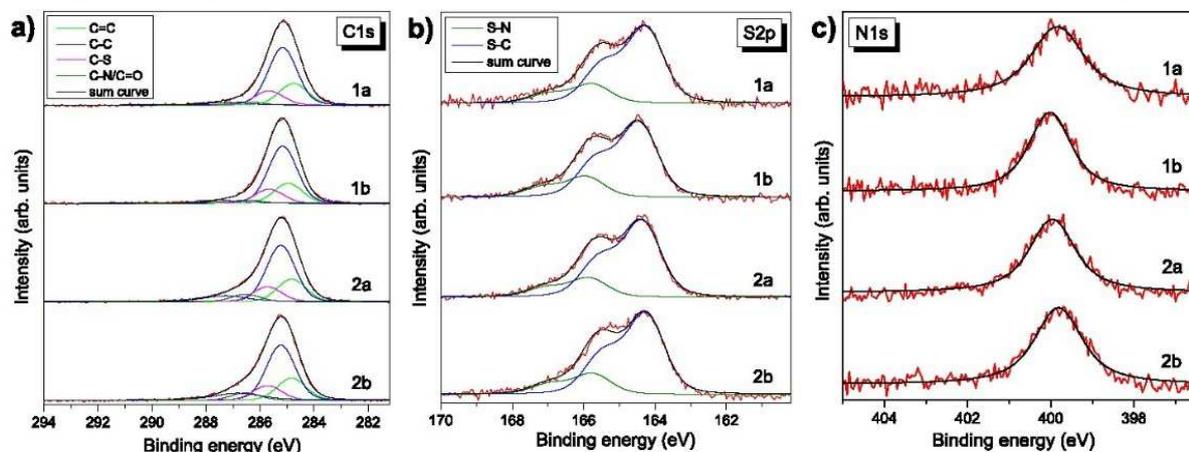


Figure 2. XPS core level spectra of thin films on gold for the four studied polymers. (a) C 1s, (b) S 2p, and (c) N 1s.

background. XAS spectra were fitted by Gaussian peaks, and the position of the step background function was calculated based on S 1s binding energies and the work function of the sample. Simulations of XAS spectra were carried out by applying time-dependent density functional theory as implemented in the ORCA program package.³⁷ The hybrid functional B3LYP with basis set def2-TZVP was chosen. Only excitations from localized S 1s orbitals were allowed. The geometry optimization was carried out as described below for IR spectra. In order to reproduce the experiment, the absolute energies were shifted by about 2%.

PMIRRAS was performed using a Vertex 70v spectrometer (Bruker) with the PMA50 module. Random orientation reference measurements were made using pressed KBr pellets and measured in the transmission mode. The DFT calculations were carried out for trimers and shortened side chains, using Gaussian 16³⁸ at the B3LYP/6-31G* level of theory. It is known that the frequencies calculated by DFT generally overestimate fundamental frequencies, for example, due to incomplete treatment of electron correlation, neglect of mechanical anharmonicity, and approaches of basis sets.^{39–41} For the chosen basis set, we use a scaling factor of 0.97, in excellent agreement with the literature (e.g., refs 39–43).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization and Electronic Structure. As a first step, the composition of the four polymers in thin films was checked with XPS. In Figure 2, C 1s, S 2p, and N 1s core level spectra are shown for thin films of the four polymers on a gold substrate. Due to the presence of different, chemically inequivalent carbon species, the corresponding C 1s spectra appear comparably broad. The carbon spectra can be fitted with essentially three components: an aromatic carbon (C=C) at a binding energy of 284.8 eV, alkyl carbon (C–C, 285.2 eV), and carbon bonded to sulfur (C–S, 285.7 eV). In addition, at higher binding energies, components assigned to C–N and C–O were found, described by a single component in C 1s core level spectra. The binding energies are in good agreement with the literature.^{44,45} The appearance of possible shake-up satellites was neglected in this fitting model.

From the number of chemically inequivalent carbon atoms, we expect different intensity ratios for carbon components of the C 1s spectra C–C/C=C/C–S/C–N(O) of 1/0.41/0.28/0.07 (polymers 1a and 1b) and 1/0.44/0.30/0.15 (polymers 2a and 2b). The intensities are in good agreement with the stoichiometric composition (Table 1), indicating the absence of carbon impurities.

Table 1. Relative Intensities of Carbon and Sulfur Compounds in XPS Core Level Spectra, Shown in Figure 2^a

polymer	1a	1b	2a	2b
C–C	1	1	1	1
C=C	0.38	0.35	0.40	0.40
C–S	0.26	0.25	0.26	0.26
C–N/C–O	0.06	0.06	0.13	0.13
S 2p(T)/S 2p (BT)	3.9:1	3.7:1	3.9:1	3.9:1

^aThe number of peaks and their relative position were fixed. The values are in good agreement with the stoichiometric composition.

As for related polymers,⁴⁵ the two different sulfur species in S 2p core level spectra arising from thiophene and benzothiadiazole moieties can be well distinguished (Figure 2b). They were described by two doublets with a spin–orbit splitting of 1.20 eV. The binding energies of the S 2p_{3/2} component is 164.3–164.4 and 165.8–165.9 eV for thiophene (T) and benzothiadiazole (BT), respectively. The intensity ratio of both doublets is in good agreement with the stoichiometry (4:1), as summarized in Table 1. Also, the appearance of a single nitrogen species is observed for the two chemically equivalent nitrogen atoms (Figure 2c), and the overall chemical composition (Table S1, Supporting Information) indicates a successful preparation of thin films of the pristine polymers.

Electronic properties of organic semiconductors may depend crucially on slight changes in the chemical structure. An example is the introduction of fluorine atoms, resulting in a drastic increase in the ionization potential (position of the highest occupied molecular orbital (HOMO) with respect to the vacuum level).⁴⁶ However, also the optical gap and electronic interface properties can be tuned by chemical modifications.

Therefore, we investigated the influence of the side chains on the electronic structure of the four studied polymers and their interfaces using UPS together with UV/vis. For the evaluation of interface properties, we chose two substrates with significantly different work functions Φ_{sub} : PEI ($\Phi_{\text{sub}} = 3.3$ eV) and gold (Au, $\Phi_{\text{sub}} = 5.2$ eV). The ionization potential (IP), the optical band gap ($E_{\text{g}}^{\text{opt}}$), and Φ_{org} of the polymer films on the two substrates and the work function difference $\Delta = \Phi_{\text{org}} - \Phi_{\text{sub}}$ are summarized in Table 2. The IP was calculated by the

Table 2. Summary of Electronic Parameters of Studied Polymer Films Prepared at Room Temperature without Subsequent Annealing on PEI and Gold as Obtained from UPS and UV/Vis^a

polymer	IP		E_g^{opt}	Φ_{org}/Δ	
	PEI	Au		PEI	Au
1a	5.1	5.2	1.66	3.8/+0.5	4.6/-0.6
1b	5.1	5.3	1.94	3.7/+0.4	4.6/-0.6
2a	4.8	4.8	1.43	3.8/+0.5	4.6/-0.6
2b	4.6	4.8	1.57	3.8/+0.5	4.5/-0.7

^aSpectra are shown in Figures S1 and S2 (Supporting Information). All values are given in eV.

sum of the work function of the polymer Φ_{org} and the onset of the HOMO position in UPS valence band spectra. A Tauc plot⁴⁷ was used to determine the optical band gap from UV/vis spectra (Figure S2, Supporting Information).

Although, for some films of highly oriented small molecules, an orientation-dependent IP was observed,^{48,49} in most cases, this parameter can be regarded as a material property. We cannot completely rule out that a different (substrate-dependent) morphology of the ultrathin films may affect the ionization energy to some extent. However, the dependence of the IP on the substrate (Table 2) is small, considering an error bar of ± 0.1 eV. Noticeably, the IP for the polymers with alkyl groups (1a and 1b) is about 0.4 eV higher compared to polymers with alkoxy groups (2a, 2b), whereas the position of the side chains has minor influence on IP. Also, the optical gap is larger for polymers with alkyl groups: Comparing 1a/2a and 1b/2b, it increases by 0.23 and 0.37 eV, respectively. A

possible reason might be that the electron-withdrawing alkoxy group increases the electron-deficient character of the thiophene moiety, reducing both the optical gap and the ionization potential. The dependence of the optical gap on the position of the side chain (cf. 1a/1b and 2a/2b) might also be affected by the detailed arrangement of the polymers in the thin film. The UV/vis spectra of polymers 2a/2b in Figure S2 (Supporting Information) exhibit distinct shoulders at the low energy side (higher wavelength), which might be ascribed to the high degree of aggregation.

The work function Φ_{org} of the four polymer films on PEI and Au distinctly deviate from the work function of the pristine substrates, indicating that a simple vacuum level alignment regime at these interfaces cannot be assumed and an interface dipole is formed. Surprisingly, almost independent of variations of the electronic structure (IP and E_g^{opt}), the work function upon deposition of the polymer films increases by 0.4–0.5 eV on PEI and decreases by 0.6–0.7 eV on Au. Corresponding energy level diagrams are shown in the Supporting Information (Figure S3).

A common model for the interpretation of weakly interacting interfaces formed by organic semiconductors on different substrates is the integer charge transfer (ICT) model.^{50–54} Within this model, a pinning due to an integer charge transfer across the formed interface is expected if $\Phi_{sub} > ICT^+$ or $\Phi_{sub} < ICT^-$. The positive and negative integer charge transfer levels ICT^+ and ICT^- are associated with geometrically fully relaxed positive and negative polaron levels, often located 0.4–0.7 eV above the HOMO and below the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), respectively.⁵² On the other hand, if $ICT^- < \Phi_{sub} < ICT^+$, the absence of a charge

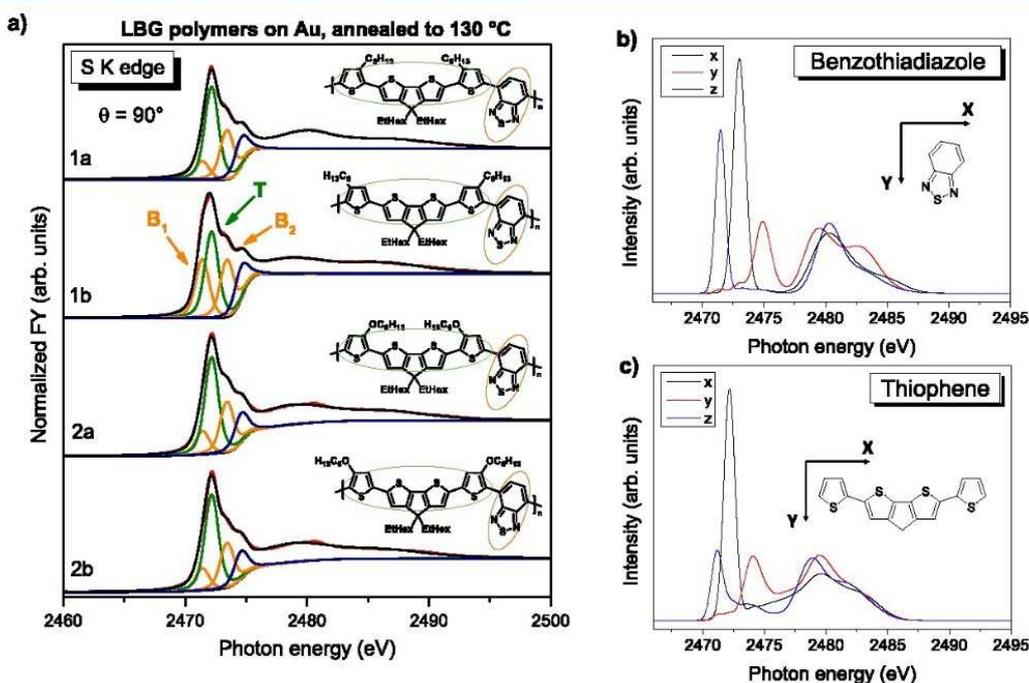


Figure 3. (a) Examples for S1s excitation spectra of LBG polymers on Au at angle $\Theta = 90^\circ$ between the sample surface and direction of the p-polarized synchrotron light. The different sulfur moieties are shown as peak fit components, for thiophene (T) green and for benzothiadiazole (B) orange. (b) Calculated XAS spectra of cartesian vector components x (black), y (red), and z (blue) for benzothiadiazole and (c) for thiophene moieties.

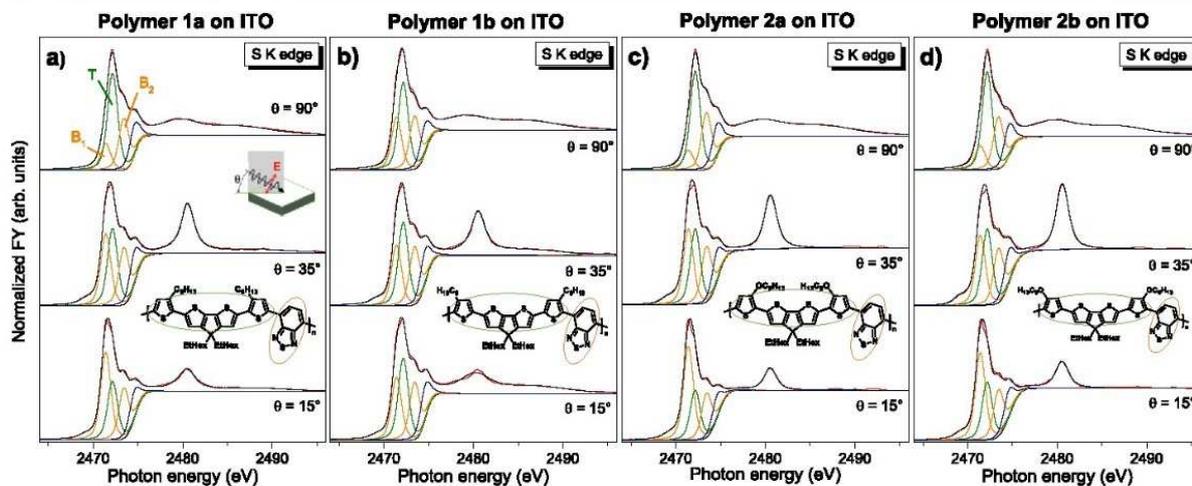


Figure 4. (a–d) S K edge XAS spectra for the four studied polymers on ITO at angles $\Theta = 15^\circ$, $\Theta = 35^\circ$, and $\Theta = 90^\circ$ between the sample surface and direction of the (p-polarized) synchrotron light. The measurement geometry is shown as an inset. The colored ellipses in the molecule structure illustrate the origin of feature T (thiophene related, green) and feature B₁ and B₂ (benzothiadiazole related, orange).

transfer and thus a vacuum level alignment regime is expected since Φ_{sub} is settled in the band gap between polaron levels of the organic semiconductor.

We note that the mechanisms for the energy level alignment depend strongly on the strength of the interaction at the interface. In addition, the interpretation of ICT levels is a topic of debate. As an example, for molecules deposited on clean metal surfaces prepared in ultrahigh vacuum, the introduction of a dielectric spacer layer may change a chemisorption-driven fractional charge transfer to an electrostatically driven integer charge transfer mechanism.^{55,56} On the other hand, in most cases, studies on particular interfaces are not suited to validate the applicability of different models for the interface energetics at the huge variety of organic–substrate interfaces. Here, we focus on the comparison of the energy level alignment of four polymers with different substitution patterns, and for a deeper discussion of the nature of the integer or fractional charge transfer levels, we refer to the literature (e.g., refs 55–60).

The appearance of large dipoles Δ at all studied interfaces (Table 2) indicates a pinning at the ICT levels. For polymer thin films on the low work function substrate PEI, a pinning to ICT[−] is expected, whereas on the gold substrate, a pinning to the ICT⁺ level occurs. However, if a pinning regime is established in all cases, the Φ_{org} values in Table 2 imply that ICT⁺ and ICT[−] are located at about 3.8 eV and 4.6 eV, respectively, almost independent of the polymer structure and other electronic properties (IP and $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$). On the other hand, ICT[−] is found in a broader range of 0.2–0.6 eV above the HOMO (cf. IP – $\Phi_{\text{org}}(\text{Au})$ in Table 2). We note that a strong variation of ICT[−] with respect to IP was also reported for poly(3-hexylthiophene) as a function of annealing.⁵³ Thus, the results imply that the position of ICT levels, important for the energetics in devices, cannot be predicted straightforwardly from other electronic parameters. Moreover, one might speculate that the side chains do not affect the ICT levels significantly, as long as the aggregation in thin films changes dramatically.

Further information about the (unoccupied) electronic structure can be gained by XAS. Figure 3a shows S K edge absorption spectra from all four polymer thin films, annealed at

130 °C, on a gold substrate at normal incidence ($\Theta = 90^\circ$) and measured in the FY mode. For related polymers,¹⁴ the spectra can be well described by a set of single peaks obtained from application of a peak fit routine, where features B₁ and B₂ (orange peaks) are assigned to transitions predominantly localized at the benzothiadiazole species (2471.4 and 2473.5 eV) and T (green peak) is assigned to thiophene species (2472.1 eV). The assignment of spectral features is confirmed by time-dependent DFT calculations (using ORCA³⁷) shown in Figure 3b,c. In the upper panel, we show calculated sulfur K-edge spectra from the benzothiadiazole (BT) unit, and in the lower panel, we show calculated sulfur K-edge spectra from the thiophene (T) unit, each separated into their cartesian vector components *x* (black, in-plane parallel to the backbone), *y* (red, in-plane perpendicular to the backbone), and *z* (blue, out-of-plane). In the lower photon energy range (<2475 eV), two intense peaks are visible for BT, whereas the spectrum of T is dominated by a single peak. B and T peaks appear at different photon energies, allowing an assignment of T to thiophene and B₁ to BT moieties, as shown in Figure 3a. An energy separation of 0.7 eV is in excellent agreement with the experiment. The calculations reveal that the lowest lying feature contains, more exactly, out-of-plane (*z*-) polarized transitions of both moieties. The relative intensity of the out-of-plane transition for thiophenes is expected to be weak, in agreement to our calculations in Figure 3c. Furthermore, the calculations suggest that the intensity at the position of the B₂ component in Figure 3a is determined, to a large extent, by BT (*x*-polarized). However, the energy separation with respect to B₁ and T (1.6 and 0.9 eV) deviates by 0.5 eV from the applied four component fitting model in Figure 3a, most likely due to the considerable overlap of the various contributions of BT and T moieties. Therefore, we use B₁ and T features for the evaluation of polarization-dependent intensities. The fourth component in Figure 3a (blue curve) cannot be unambiguously attributed to a particular moiety on the basis of our calculations.

As might be expected from the chemical composition, all sulfur K edge XAS spectra can be described by the same model, as shown in Figure 3a, and side chains and a possible

different aggregation have a negligible influence on the local electronic structure at the sulfur atoms. Closer inspection of Figure 3 shows that the intensities of the B and T moieties depend on the polymer, in particular, intensities of polymer 1b differ from those of the other three polymers. The reason for this could be a difference in the molecular orientation, which will be discussed in more detail in the following.

3.2. Molecular Orientation in Thin Films. The vector components of calculated S K XAS spectra in Figure 3b,c exhibit a strong dichroism of the observed intensities with the direction of the electric field vector of incoming light. In other words, if the XANES spectra of polymer films show strong differences depending on the angle of incoming light, then there should be a particular preferred orientation in the films.

For thiophenes and benzothiadiazoles, $S1s \rightarrow \pi^*$ and $S1s \rightarrow \sigma^*$ transitions are close in energy,^{14,61–64} and thus, a prediction of the polarization of a transition is not straightforward. The DFT calculations in Figure 3b,c reveal that for the four investigated polymers, features around T are mainly polarized in-plane, parallel to the polymer backbone, whereas B_1 is mainly determined by the out-of-plane transitions. In the energy range of B_2 , in-plane transitions, perpendicular to the backbone, are predicted. The behavior is similar to related polymers.¹³

Angle-dependent XAS spectra for all four polymers as prepared on ITO are shown in Figure 4 together with the peak fits. The fits yield energetic values $B_1 = 2471.4$ eV, $T = 2472.2$ eV, and $B_2 = 2473.4$ eV. The assignment of the main features at these photon energies was already discussed (cf. Figure 3). The “bump” at higher photon energies (about 2480 eV) is not related to the polymer and ascribed to sulfur in the glass substrate on which ITO was deposited (corresponding XAS measurements are shown in Supporting Information, Figure S4, and scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray (EDX) measurements are shown in Supporting Information, Figure S5).

The S K edge XAS spectra of the polymer films prepared on ITO, at room temperature (Figure 4), exhibit a distinct angular dependence of all components, except for the spectra of polymer 1b. It seems that, in particular, the position of the alkyl side chains can have a strong influence on the orientation of the polymers; possibly, the aggregation of the polymer backbones is hindered for this substitution pattern. This is supported by the corresponding UV/vis spectra (Figure S2, Supporting Information). A possible aggregation band at the low energy side is hardly visible for the film of polymer 1b; the spectrum is only slightly broadened compared to the spectrum measured in solution. In contrast, the significant broadening of thin film spectra of polymers with alkoxy side chains (2a and 2b) indicates a higher degree of aggregation.

The XAS spectra for polymers 1a, 2a, and 2b, shown in Figure 4, exhibit a similar angular dependence: The intensity maximum of T is found at normal incidence (90°), whereas the maximal intensity of B_1 is observed at grazing incidence (15°). Since T is polarized in the x -direction (along the polymer backbone) and B_1 is out-of-plane (cf. Figure 3b,c), this behavior indicates a preferred “face-on” orientation of the polymer backbones parallel to the substrate surface. Polymer 1b might be either disordered in the film or oriented with larger tilt angles of the orbital planes (close to the magic angle). In the latter case, however, larger tilt angles of both the backbone (x) and the plane of the backbone with respect to

the sample surface have to be present, since we do not observe a clear angular dependence for both T and B_1 .

A closer inspection of the data in Figure 4 reveals distinct differences of the dichroism. In Table 3, we summarize relative

Table 3. Dichroism: Relative Peak Fit Intensities of B_1 and T Components at Normal Incidence ($\Theta = 90^\circ$) with Respect to Grazing Incidence ($\Theta = 15^\circ$) for all Four Polymers as Deposited at Room Temperature (Spectra Shown in Figure 4) and after Post-deposition Annealing to 130°C (Spectra Shown in Figure S7, Supporting Information)

polymer		1a	1b	2a	2b
room temperature	B_1	0.36	0.88	0.25	0.34
	T	2.17	1.19	2.56	2.33
annealed (130°C)	B_1	0.18	0.38	0.15	0.25
	T	3.51	1.50	3.07	2.43

intensities of B_1 and T components at normal and grazing incidence ($I(90^\circ)/I(15^\circ)$). Intensities were taken from peak fits of spectra shown in Figure 4. A figure with a zoom into the region of interest is shown in Supporting Information, Figure S6. The dichroism for polymer 2a is the strongest but similar to polymers 1a and 2b. In contrast, for polymer 1b, the dichroism is almost negligible, and intensity variations are less than 20% (cf. also Figure 5).

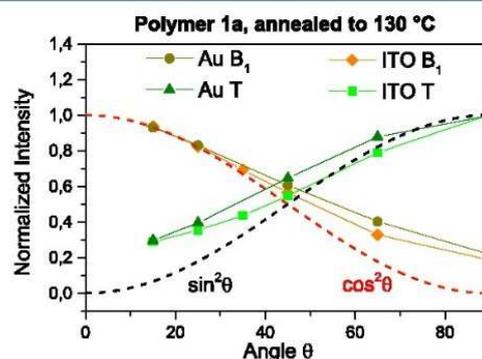


Figure 5. Comparison of the angular dependence of the intensity of T and B_1 components of polymer 1a on ITO and gold, both annealed to 130°C . The dashed lines are shown to guide the eyes regarding expected intensity trends in the case of “face-on” oriented polymer chains.

For many polymers, a post-deposition annealing may affect the morphology, improving long-range ordering and thus optoelectronic properties of the films.^{65–72} However, the molecular orientation is not always affected by this treatment.⁷⁰ For the four studied polymers, the intensity ratio $I(90^\circ)/I(15^\circ)$ of B_1 and T components after post-deposition annealing to 130°C is summarized in Table 3 (bottom rows). The intensities were taken from peak fits of polarization-dependent XAS spectra, shown in Figure S7 (Supporting Information). For all four polymers, polarization-dependent intensity variations increase significantly upon annealing, that is, values in Table 3 are lower for B_1 and higher for T compared to room temperature. The largest dichroism after post-deposition annealing is observed for polymers 1a and 2a, indicating a more pronounced “face-on” orientation compared to polymer films deposited at room temperature without post-

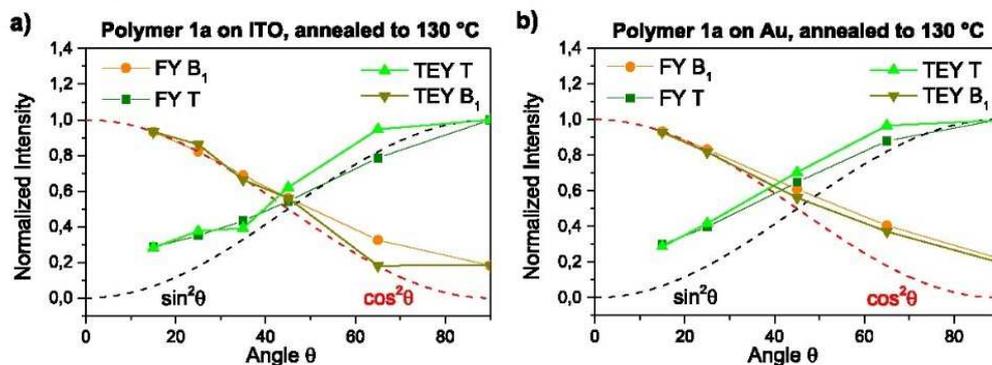


Figure 6. Comparison of the angular dependence of the intensity of T and B₁ components of polymer 1a on ITO (a) and gold (b), measured in FY and TEY modes. After deposition, both films were annealed to 130 °C. The similar curves indicate an almost homogeneous orientation of the polymer chains.

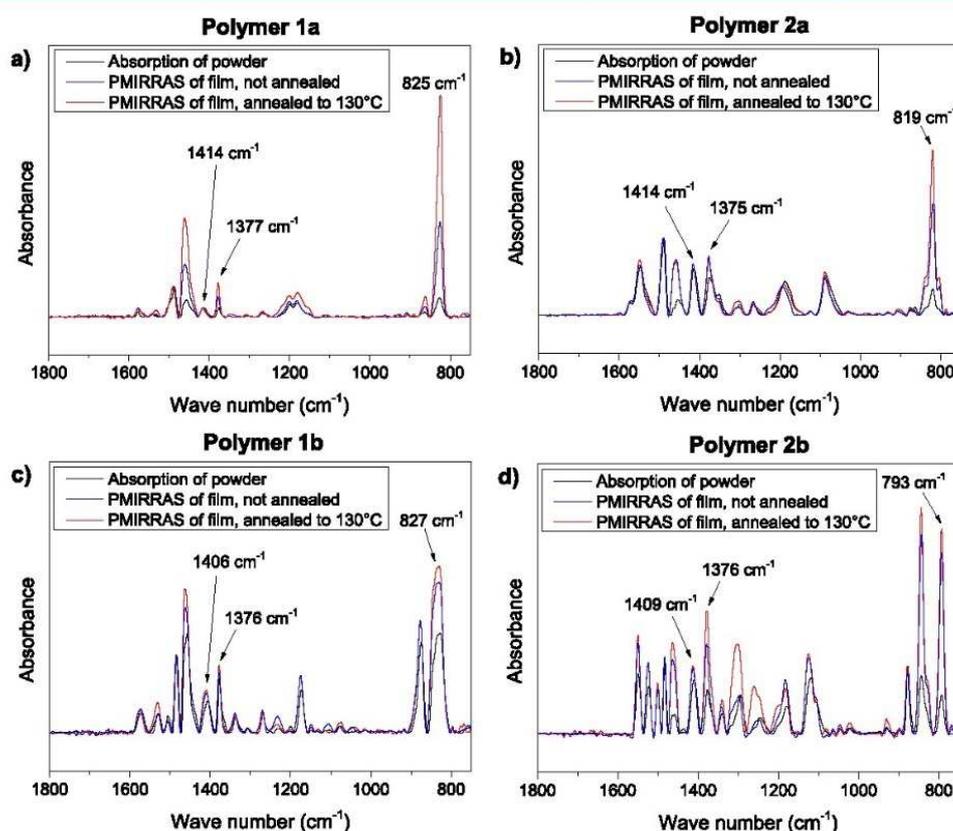


Figure 7. (a–d) PMIRRAS spectra of 50 nm-thick polymer films on gold before (blue) and after annealing (red) compared to IR spectra from polymers in KBr (black). All spectra were normalized to the maximal intensity of the band at about 1485 cm⁻¹. Clearly visible, weakest intensity variations were observed for polymer 1b (e.g., band at 827 cm⁻¹).

annealing. After annealing, also polymer 1b is the preferred “face-on” orientation on the substrate surface, even if this trend is less distinctive in comparison to the other polymers. These examples show that depending on the chemical structure, a post-deposition annealing might be crucial to achieve the desired morphology and ordering. For applications such as photovoltaic cells where a high amount of similar oriented molecules is crucial for the efficiency, post-deposition

annealing is advantageous for all four polymers and indispensable for polymer 1b.

3.3. Influence of the Substrate on the Molecular Orientation. The influence of the substrate was studied using polymer 1a, a polymer which exhibits both a high dichroism at room temperature and after post-deposition annealing. Films of a similar thickness were prepared on gold and ITO substrates and subsequently annealed to 130 °C. Polarization-

dependent S K edge XAS spectra (Figure S7, Supporting Information) were measured at six different angles, ranging from normal incidence ($\Theta = 90^\circ$) to grazing incidence ($\Theta = 15^\circ$) (cf. inset of Figure 4). For a face-on oriented molecule and 100% linear polarization of the p-polarized synchrotron radiation, the angle-dependent intensity can be described by a simple $\cos^2 \theta$ function for out-of-plane (z-polarized) and a $\sin^2 \theta$ function for in-plane (x or y polarized) transitions.^{73,74} Assuming further pure polarization of the components (T: in-plane and B₁: out-of-plane, cf. Figure 3), their normalized intensities can be compared to $\sin^2 \theta$ and $\cos^2 \theta$ curves, as shown in Figure 5. Data were normalized to $\sin^2(15^\circ)$ and $\cos^2(90^\circ)$ for B₁ and T, respectively.

The data points in Figure 5 follow fairly well the ideal $\sin^2 \theta$ and $\cos^2 \theta$ curves (dashed), indicating a high degree of orientation and ordering on both substrates. The results show that for the example of polymer 1a, there is only very little influence of gold or ITO substrates on the orientation of the polymer in thin films. This is crucial for the next part of this work, where we compare two different methods, XAS and PMIRRAS. For PMIRRAS, we need a highly reflective metal substrate, and because there is no substrate dependence, we can compare our XAS data not only on gold but also on ITO substrates with our PMIRRAS measurements on gold.

3.4. Depth Dependence of the Molecular Orientation. In many cases, the molecular orientation and arrangement are not homogeneously distributed in the whole polymer film. Since the mean free path of electrons is much smaller (few nm)³⁴ compared to photons, the comparison of spectra measured in TEY and FY modes allows us to distinguish differences of the molecular orientation on the surface of the polymer film and in the bulk of the 50 nm-thick films. In Figure 6, we compare relative intensities of angle-dependent XAS spectra measured simultaneously in TEY and FY modes for polymer 1a on ITO and Au after post-deposition annealing. The corresponding spectra are shown in Figures S7 (FY) and S8 (TEY) (Supporting Information).

The data show that there are only very minor differences between the data points from TEY and FY spectra, revealing that the orientation of the polymer in the upper few nanometers is very similar to the bulk of the film with a thickness of about 50 nm.

This gives us the opportunity to compare the results of XAS in FY and TEY modes to a further, rather bulk sensitive method: PMIRRAS. PMIRRAS spectra of all four polymers in thin films of about 50 nm on Au are shown in Figure 7 before (blue curves) and after annealing (red curve) together with IR spectra of the polymers pressed in KBr pellets (black curves).

Although for molecules with a preferred orientation, particular vibration bands are suppressed due to the surface selection rules (e.g., refs 75–78), one can assume that the polymer powder in KBr exhibits a random orientation (i.e., average of all possible orientations). Thus, deviations from the black line in Figure 7 indicate a preferred orientation of the polymer in film. Clearly visible in Figure 7, very strong intensity variations can be observed for polymers 1a, 2a, and 2b (see, e.g., bands at 800–850 cm^{-1}), whereas differences between the blue/red and black curve are minor for polymer 1b. Thus, a preferred orientation for polymer 1b is hardly visible. Already this qualitative comparison is in good agreement with the results of XAS measurements. For a detailed view, separated PMIRRAS spectra are shown in Figure S9, Supporting Information.

For a more quantitative approach, we calculated angles between the polymer backbone and substrate surface after Debe for PMIRRAS²¹ and after Stöhr and Outka⁷³ for XAS measurements. We note that in both cases, these angles denote “average angles”, that is, the angular distribution or the presence of partly disordered regions is neglected. For the calculation of angles from PMIRRAS, we used IR bands at about 1414 cm^{-1} (asymmetric stretching vibration, cyclopentadiene), 1377 cm^{-1} (symmetric stretching vibration, cyclopentadiene), and 825 cm^{-1} (out-of-plane vibration, C–H). Assignment of the bands to their corresponding vibrations follows DFT calculations (Figure S10 and Table S2, Supporting Information). The Euler angles Ψ (angle of x rotated around the surface normal) and Θ (angle between z and the surface normal) of the molecule’s internal cartesian coordinates with respect to the surface normal were calculated according to $\sin^2 \Psi = \frac{1}{1+r(xz)}$ and $\sin^2 \Theta = \frac{1+r(xz)}{1+r(yx)+r(xz)}$ ²¹ where x is the intensity of the IR signal at 1414 cm^{-1} , y at 825 cm^{-1} , and z at 1377 cm^{-1} . These equations can be applied for moieties with C_{2v} symmetry (cyclopentadiene), as well as for D_2 and D_{2h} symmetry.^{21,78} The angle between the polymer backbone and the sample surface is obtained from Euler angles by use of a rotation matrix (cf. ref 78).

For XAS, we determine the intensity ratio of two spectra measured at different angles of incoming light. Each intensity follows $I(\Phi) = P(\sin^2 \alpha \sin^2 \Phi + 2\cos^2 \alpha \cos^2 \Phi) + (1 - P)\sin^2 \alpha$, where Φ is the angle between the sample surface and incoming light, P the degree of polarization (we assume 0.95), and α is the tilt angle.

Angles between the polymer backbone and substrate surface from PMIRRAS and XAS are summarized in Table 4. In the

Table 4. Angles between the Polymer Backbone and Substrate Surface from PMIRRAS and XAS^a

polymer	1a	1b	2a	2b
	Room Temperature			
Au, PMIRRAS	20°	34°	22°	21°
ITO, XAS T	24°	33°	21°	23°
ITO, XAS B ₁	22°	34°	17°	21°
	Annealed (130 °C)			
Au, PMIRRAS	14°	34°	23°	23°
ITO (Au), XAS T	17° (18°)	29° (36°)	19°	22°
ITO (Au), XAS B ₁	12° (15°)	22° (34°)	10°	17°

^aNoticeably, in agreement with XAS results, average tilt angles for polymer 1b are significantly larger, which may indicate a higher degree of disorder. Both methods XAS and PMIRRAS deliver very similar, complementary results.

case of XAS, both T and B₁ intensities can be used to calculate the molecular orientation with respect to the substrate surface. In most cases, the results based on T and B₁ intensities in Table 4 are in good agreement, and the small deviations might be due to the not pure in-plane or out-of-plane character of the transitions (cf. Figure 3) and restrictions of the peak fits with a single component. Most important, for all polymers, the calculated angles obtained from PMIRRAS are in excellent agreement with the XAS data. The agreement is the best for PMIRRAS and XAS obtained from thiophene subunit T. The all in all agreement shows that both complementary methods are well suited for determination of molecular orientation in thin films, at least, as long as the orientation is homogeneous in

the whole film as for the studied polymers. We note that a preferred molecular orientation implies a high degree of ordering and a high ability of self-organization. However, vice-versa, if we find no preferred molecular orientation, a high ordering in the film cannot be ruled out completely.

4. CONCLUSIONS

We have shown that neither the introduction of oxygen nor the alternating position of the side chains has a notable influence on the position of charge transfer levels at the studied interfaces, in spite of the optical gap and the ionization potential changes. Highest ionization potentials and optical gap are observed for polymers with alkyl side chains.

In contrast, the preferred molecular orientation, indicating a high degree of ordering, depends strongly on the position and kind (alkyl or alkoxy) of the side chain at the thiophene spacers. The comparison of polymers **1a** and **1b** shows that the exact position of the alkyl side chain might be crucial for the molecular orientation. Post-deposition annealing can increase the tendency significantly of a preferred “face-on” orientation in all cases.

The homogeneous molecular orientation within the 50 nm-thick films enables the comparison of different methods for the determination of the molecular orientation with different surface sensitivities: XAS in FY and TEY modes and PMIRRAS. All methods deliver comparable and consistent information about orientation of polymers in thin films.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.2c02919>.

UPS HeI spectra, UV/vis spectra of polymers in thin films and in solution, energy level alignment diagrams, XAS of the ITO substrate measured in FY and TEY modes, EDX of the ITO substrate, S K edge XAS spectra: zoom into the low photon energy region, additional peak fits of S K edge XAS spectra, separated PMIRRAS spectra, B3LYP/6-31G* calculated IR spectra and assignment, stoichiometric composition in polymer thin films as obtained from XPS, vibrational frequencies and assigned vibrations, and synthesis of the polymers (general procedure) (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Heiko Peisert – *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany*; orcid.org/0000-0002-9742-5800; Email: heiko.peisert@uni-tuebingen.de

Authors

Sven Bölke – *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany*

David Batchelor – *Karlsruher Institut für Technologie, Institute for Photon Science and Synchrotron Radiation (IPS), D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

Andreas Früh – *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany*

Benedikt Lassalle-Kaiser – *Synchrotron SOLEIL, 91190*

Saint-Aubin, France; orcid.org/0000-0003-2141-2496

Tina Keller – *Makromolekulare Chemie (buwMakro) und Wuppertal Center for Smart Materials and Systems (CM@S), Bergische Universität Wuppertal, 42119 Wuppertal, Germany*

Florian Trilling – *Makromolekulare Chemie (buwMakro) und Wuppertal Center for Smart Materials and Systems (CM@S), Bergische Universität Wuppertal, 42119 Wuppertal, Germany*; orcid.org/0000-0001-6096-7895

Michael Forster – *Makromolekulare Chemie (buwMakro) und Wuppertal Center for Smart Materials and Systems (CM@S), Bergische Universität Wuppertal, 42119 Wuppertal, Germany*

Ullrich Scherf – *Makromolekulare Chemie (buwMakro) und Wuppertal Center for Smart Materials and Systems (CM@S), Bergische Universität Wuppertal, 42119 Wuppertal, Germany*; orcid.org/0000-0001-8368-4919

Thomas Chassé – *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany*; orcid.org/0000-0001-6442-8944

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acsaem.2c02919>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge support by the state of Baden-Württemberg through bwHPC and the German Research Foundation (DFG) through grant numbers PE 546/10-3, CH132/24-3, SCHE410/24-3, and INST 40/575-1 FUGG (JUSTUS 2 cluster). We are grateful to the synchrotron SOLEIL (Paris, France) for the provision of beamtime and the assistance from SOLEIL beamline staff. We thank Katharina Greulich (University of Tübingen) for valuable discussions and Lennart Rieger (University of Tübingen) for the support of PM-IRRAS measurements.

■ REFERENCES

- (1) Li, Y.; Xu, G.; Cui, C. H.; Li, Y. F. Flexible and Semitransparent Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1701791.
- (2) Khandelwal, K.; Biswas, S.; Mishra, A.; Sharma, G. D. Semitransparent Organic Solar Cells: From Molecular Design to Structure-Performance Relationships. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *10*, 13–43.
- (3) Bonnassieux, Y.; Brabec, C. J.; Cao, Y.; Carmichael, T. B.; Chabinyk, M. L.; Cheng, K. T.; Cho, G.; Chung, A.; Cobb, C. L.; Distler, A.; Egelhaaf, H. J.; Grau, G.; Guo, X. J.; Haghighatshahi, G.; Huang, T. C.; Hussain, M. M.; Iniguez, B.; Lee, T. M.; Li, L.; Ma, Y. G.; Ma, D. G.; McAlpine, M. C.; Ng, T. N.; Osterbacka, R.; Patel, S. N.; Peng, J. B.; Peng, H. S.; Rivnay, J.; Shao, L. L.; Steingart, D.; Street, R. A.; Subramanian, V.; Torsi, L.; Wu, Y. Y. The 2021 Flexible and Printed Electronics Roadmap. *Flexible Printed Electron.* **2022**, *6*, 023001.
- (4) Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S. J.; Williams, S. P. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839–3856.
- (5) Hou, J. H.; Inganäs, O.; Friend, R. H.; Gao, F. Organic Solar Cells Based on Non-Fullerene Acceptors. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 119–128.
- (6) Cui, Y.; Yao, H.; Zhang, J.; Zhang, T.; Wang, Y.; Hong, L.; Xian, K.; Xu, B.; Zhang, S.; Peng, J.; Wei, Z.; Gao, F.; Hou, J. Over 16% Efficiency Organic Photovoltaic Cells Enabled by a Chlorinated

Acceptor with Increased Open-Circuit Voltages. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2515.

(7) Liu, C.; Xiao, C. Y.; Xie, C. C.; Li, W. W. Flexible Organic Solar Cells: Materials, Large-Area Fabrication Techniques and Potential Applications. *Nano Energy* **2021**, *89*, 106399.

(8) Armin, A.; Li, W.; Sandberg, O. J.; Xiao, Z.; Ding, L. M.; Nelson, J.; Neher, D.; Vandewal, K.; Shoaee, S.; Wang, T.; Ade, H.; Heumüller, T.; Brabec, C.; Meredith, P. A History and Perspective of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003570.

(9) Fan, B. B.; Du, X. Y.; Liu, F.; Zhong, W. K.; Ying, L.; Xie, R. H.; Tang, X. F.; An, K.; Xin, J. M.; Li, N.; Ma, W.; Brabec, C. J.; Huang, F.; Cao, Y. Fine-Tuning of the Chemical Structure of Photoactive Materials for Highly Efficient Organic Photovoltaics. *Nat. Energy* **2018**, *3*, 1051–1058.

(10) Ayyül, U.; Peisert, H.; Batchelor, D.; Dettinger, U.; Ivanovic, M.; Tournèbize, A.; Mangold, S.; Förster, M.; Dumsch, I.; Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Chassé, T. Molecular Orientation in Polymer/Fullerene Blend Films and the Influence of Annealing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *128*, 119–125.

(11) Kanai, K.; Miyazaki, T.; Suzuki, H.; Inaba, M.; Ouchi, Y.; Seki, K. Effect of Annealing on the Electronic Structure of Poly(3-Hexylthiophene) Thin Film. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 273–282.

(12) Chang, J.-F.; Sun, B.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Sölling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. Enhanced Mobility of Poly(3-Hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4772–4776.

(13) Batchelor, D. R.; Ayyül, U.; Dettinger, U.; Ivanovic, M.; Tournèbize, A.; Mangold, S.; Förster, M.; Scherf, U.; Peisert, H.; Chassé, T. Insight into the Orientation of Lbg Polymer Films by XANES Experiment and Calculation. *Eur. Polym. J.* **2016**, *81*, 686–693.

(14) Ivanović, M.; Ayyül, U.; Dettinger, U.; Tournèbize, A.; Polek, M.; Batchelor, D.; Mangold, S.; Förster, M.; Scherf, U.; Peisert, H.; Chassé, T. Electronic Structure and Self-Organization Properties of Low Band Gap Polymers: The Effect of the Introduction of Additional Thiophene Moieties. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *157*, 286–294.

(15) Borges, B.; Veiga, A. G.; Gioti, M.; Laskarakis, A.; Tzounis, L.; Logothetidis, S.; Rocco, M. L. M. Surface, Interface and Electronic Properties of F8:F8bt Polymeric Thin Films Used for Organic Light-Emitting Diode Applications. *Polym. Int.* **2018**, *67*, 691–699.

(16) Borges, B.; Veiga, A. G.; Tzounis, L.; Laskarakis, A.; Logothetidis, S.; Rocco, M. L. M. Molecular Orientation and Ultrafast Charge Transfer Dynamics Studies on the P3ht:Pcbm Blend. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25078–25082.

(17) Ayyül, U.; Batchelor, D.; Dettinger, U.; Yilmaz, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Peisert, H.; Chassé, T. Molecular Orientation in Polymer Films for Organic Solar Cells Studied by NEXAFS. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4870–4874.

(18) Niwa, H.; Horiba, K.; Harada, Y.; Oshima, M.; Ikeda, T.; Terakura, K.; Ozaki, J.-i.; Miyata, S. X-Ray Absorption Analysis of Nitrogen Contribution to Oxygen Reduction Reaction in Carbon Alloy Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Power Sources* **2009**, *187*, 93–97.

(19) Meng, N.; Ren, J.; Liu, Y.; Huang, Y.; Petit, T.; Zhang, B. Engineering Oxygen-Containing and Amino Groups into Two-Dimensional Atomically-Thin Porous Polymeric Carbon Nitrogen for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 566–571.

(20) Erbil, A.; Cargill III, G. S.; Iii, Frahm, R.; Boehme, R. F. Total-Electron-Yield Current Measurements for near-Surface Extended X-Ray-Absorption Fine Structure. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 2450–2464.

(21) Debe, M. K. Extracting Physical Structure Information from Thin Organic Films with Reflection Absorption Infrared Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 3354–3366.

(22) Gliboff, M.; Sang, L.; Knesting, K. M.; Schalmat, M. C.; Mudalige, A.; Ratcliff, E. L.; Li, H.; Sigdel, A. K.; Giordano, A. J.; Berry, J. J.; Nordlund, D.; Seidler, G. T.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Pemberton, J. E.; Ginger, D. S. Orientation of Phenylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on a Transparent Conductive Oxide: A Combined NEXAFS, Pm-Irras, and Dft Study. *Langmuir* **2013**, *29*, 2166–2174.

(23) An, L. L.; Duan, Y. X.; Yuan, Y.; Zhou, L. J.; Zhang, J. M. Effect of Thermal Annealing on the Microstructure of P3ht Thin Film Investigated by Rair Spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* **2013**, *68*, 40–44.

(24) Sang, L.; Mudalige, A.; Sigdel, A. K.; Giordano, A. J.; Marder, S. R.; Berry, J. J.; Pemberton, J. E. Pm-Irras Determination of Molecular Orientation of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Indium Zinc Oxide. *Langmuir* **2015**, *31*, 5603–5613.

(25) Shioya, N.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T. Analysis of Molecular Orientation and Conformation of Poly(3-Hexylthiophene) Thin Films on Silicon by Infrared P-Polarized Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1198–1200.

(26) Osaka, I.; Saito, M.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. Thiophene–Thiazolothiazole Copolymers: Significant Impact of Side Chain Composition on Backbone Orientation and Solar Cell Performances. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 331–338.

(27) Saito, M.; Ogawa, S.; Osaka, I. Contrasting Effect of Side-Chain Placement on Photovoltaic Performance of Binary and Ternary Blend Organic Solar Cells in Benzodithiophene-Thiazolothiazole Polymers. *Chemsuschem* **2021**, *14*, 5032–5041.

(28) Stille, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524.

(29) Cordovilla, C.; Bartolomé, C.; Martínez-Illarduya, J. M.; Espinet, P. The Stille Reaction, 38 Years Later. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3040–3053.

(30) Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C. D.; Mishra, A. K.; Müllen, K. Field-Effect Transistors Based on a Benzothiadiazole-Cyclopentadithiophene Copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3472.

(31) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z. G.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer (Vol 18, Pg 2884, 2006). *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2931.

(32) Silva, H. S.; Tournèbize, A.; Bégue, D.; Peisert, H.; Chassé, T.; Gardette, J. L.; Therias, S.; Rivaton, A.; Hiorns, R. C. A Universal Route to Improving Conjugated Macromolecule Photostability. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 54919–54923.

(33) Yeh, J. J.; Lindau, I. Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *At. Data Nucl. Data Tables* **1985**, *32*, 1–155.

(34) Seah, M. P.; Dench, W. A. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*, 2–11.

(35) Vantelon, D.; Trcera, N.; Roy, D.; Moreno, T.; Mailly, D.; Guilet, S.; Metchalkov, E.; Delmotte, F.; Lassalle, B.; Lagarde, P.; Flank, A.-M. The Lucia Beamline at Soleil. *J. Synchrotron Radiat.* **2016**, *23*, 635–640.

(36) Hesse, R.; Weiß, M.; Szargan, R.; Streubel, P.; Denecke, R. Comparative Study of the Modelling of the Spectral Background of Photoelectron Spectra with the Shirley and Improved Tougaard Methods. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2013**, *186*, 44–53.

(37) Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.

(38) *Gaussian 16 Rev. C.01*: Wallingford, CT, 2016.

(39) Halls, M. D.; Velkovski, J.; Schlegel, H. B. Harmonic Frequency Scaling Factors for Hartree-Fock, S-Vwn, B-Lyp, B3-Lyp, B3-Pw91 and Mp2 with the Sadlej Pvtz Electric Property Basis Set. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 413–421.

(40) Zapata Trujillo, J. C.; McKemmish, L. K. Meta-Analysis of Uniform Scaling Factors for Harmonic Frequency Calculations. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2022**, *12*, No. e1584.

- (41) Irikura, K. K.; Johnson, R. D.; Kacker, R. N. Uncertainties in Scaling Factors for Ab Initio Vibrational Frequencies. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8430–8437.
- (42) Zade, S. S.; Bendikov, M. Cyclic Oligothiophenes: Novel Organic Materials and Models for Polythiophene. A Theoretical Study. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2972–2981.
- (43) Zade, S. S.; Zamoshchik, N.; Bendikov, M. Oligo- and Polyselenophenes: A Theoretical Study. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 8613–8624.
- (44) Beamson, G.; Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta Esca300 Database*; Wiley: New York, 1992.
- (45) Aygüil, U.; Peisert, H.; Frisch, J.; Vollmer, A.; Koch, N.; Chassé, T. Electronic Properties of Interfaces between Pcpdtbt and Prototypical Electrodes Studied by Photoemission Spectroscopy. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2345–2351.
- (46) Peisert, H.; Knupfer, M.; Schwieger, T.; Fuentes, G. G.; Olligs, D.; Fink, J.; Schmidt, T. Fluorination of Copper Phthalocyanines: Electronic Structure and Interface Properties. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 9683–9692.
- (47) Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **1968**, *3*, 37–46.
- (48) Duhm, S.; Heimel, G.; Salzmann, I.; Glowatzki, H.; Johnson, R. L.; Vollmer, A.; Rabe, J. P.; Koch, N. Orientation-Dependent Ionization Energies and Interface Dipoles in Ordered Molecular Assemblies. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 326–332.
- (49) Ivanco, J.; Krenn, J. R.; Ramsey, M. G.; Netzer, F. P.; Haber, T.; Resel, R.; Haase, A.; Stadlober, B.; Jakopic, G. Sexithiophene Films on Clean and Oxidized Si(111) Surfaces: Growth and Electronic Structure. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 2716–2724.
- (50) Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1450–1472.
- (51) Bokdam, M.; Çakır, D.; Brocks, G. Fermi Level Pinning by Integer Charge Transfer at Electrode–Organic Semiconductor Interfaces. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 113303.
- (52) Bao, Q.; Sandberg, O.; Dagnelund, D.; Sandén, S.; Braun, S.; Aarnio, H.; Liu, X.; Chen, W. M.; Österbacka, R.; Fahlman, M. Trap-Assisted Recombination Via Integer Charge Transfer States in Organic Bulk Heterojunction Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6309–6316.
- (53) Fahlman, M.; Sehati, P.; Osikowicz, W.; Braun, S.; de Jong, M. P.; Brocks, G. Photoelectron Spectroscopy and Modeling of Interface Properties Related to Organic Photovoltaic Cells. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2013**, *190*, 33–41.
- (54) Fahlman, M.; Crispin, A.; Crispin, X.; Henze, S. K. M.; de Jong, M. P.; Osikowicz, W.; Tengstedt, C.; Salaneck, W. R. Electronic Structure of Hybrid Interfaces for Polymer-Based Electronics. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 20.
- (55) Hofmann, O. T.; Rinke, P.; Scheffler, M.; Heimel, G. Integer Versus Fractional Charge Transfer at Metal(Insulator)/Organic Interfaces: Cu(NaCl)/Tcne. *ACS Nano* **2015**, *9*, 5391–5404.
- (56) Wang, Q.; Yang, J.; Gerlach, A.; Schreiber, F.; Duhm, S. Advanced Characterization of Organic–Metal and Organic–Organic Interfaces: From Photoelectron Spectroscopy Data to Energy-Level Diagrams. *J. Phys.: Mater.* **2022**, *5*, 044010.
- (57) Endo, O.; Matsui, F.; Kera, S.; Chun, W. J.; Nakamura, M.; Amemiya, K.; Ozaki, H. Observation of Hole States at Perylene/Au(110) and Au(111) Interfaces. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 15971–15979.
- (58) Winkler, S.; Amsalem, P.; Frisch, J.; Oehzelt, M.; Heimel, G.; Koch, N. Probing the Energy Levels in Hole-Doped Molecular Semiconductors. *Mater. Horiz.* **2015**, *2*, 427–433.
- (59) Hollerer, M.; Lüftner, D.; Hurdax, P.; Ules, T.; Soubatch, S.; Tautz, F. S.; Koller, G.; Puschnig, P.; Sterrer, M.; Ramsey, M. G. Charge Transfer and Orbital Level Alignment at Inorganic/Organic Interfaces: The Role of Dielectric Interlayers. *ACS Nano* **2017**, *11*, 6252–6260.
- (60) Chen, Y.; Liu, X.; Braun, S.; Wang, Y.; Fahlman, M. Image-Force Effects on Energy Level Alignment at Electron Transport Material/Cathode Interfaces. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 173–179.
- (61) Hitchcock, A. P.; DeWitte, R. S.; Van Esbroeck, J. M.; Aebi, P.; Frenc, C. L.; Oakley, R. T.; Westwood, N. P. C. A Valence- and Inner-Shell Electronic and Photoelectron Spectroscopic Study of the Frontier Orbitals of 2,1,3-Benzothiadiazole, C₆H₄Sn₂, 1,3,2,4-Benzodithiadiazine, C₆H₄S₂N₂, and 1,3,5,2,4-Benzotrihiazepine, C₆H₄S₃N₂. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1991**, *57*, 165–187.
- (62) Hitchcock, A. P.; Horsley, J. A.; Stöhr, J. Inner Shell Excitation of Thiophene and Thiolane: Gas, Solid, and Monolayer States. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4835–4848.
- (63) Garcia-Basabe, Y.; Marchiori, C. F. N.; Borges, B. G. A. L.; Yamamoto, N. A. D.; Macedo, A. G.; Koehler, M.; Roman, L. S.; Rocco, M. L. M. Electronic Structure, Molecular Orientation, Charge Transfer Dynamics and Solar Cells Performance in Donor/Acceptor Copolymers and Fullerene: Experimental and Theoretical Approaches. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 134901.
- (64) Araújo, G.; Arantes, C.; Roman, L. S.; Zarbin, A. J. G.; Rocco, M. L. M. Photoabsorption and Desorption Studies on Poly-3-Hexylthiophene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite Films. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 647–652.
- (65) Xue, B.; Vaughan, B.; Poh, C.-H.; Burke, K. B.; Thomsen, L.; Stapleton, A.; Zhou, X.; Bryant, G. W.; Belcher, W.; Dastoor, P. C. Vertical Stratification and Interfacial Structure in P3ht:Pcbm Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15797–15805.
- (66) Germack, D. S.; Chan, C. K.; Kline, R. J.; Fischer, D. A.; Gundlach, D. J.; Toney, M. F.; Richter, L. J.; DeLongchamp, D. M. Interfacial Segregation in Polymer/Fullerene Blend Films for Photovoltaic Devices. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3828–3836.
- (67) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617–1622.
- (68) Motaung, D.; Malgas, G.; Arendse, C.; Mavundla, S.; Oliphant, C.; Knoesen, D. The Influence of Thermal Annealing on the Morphology and Structural Properties of a Conjugated Polymer in Blends with an Organic Acceptor Material. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 3192–3197.
- (69) Wu, W.-R.; Jeng, U. S.; Su, C.-J.; Wei, K.-H.; Su, M.-S.; Chiu, M.-Y.; Chen, C.-Y.; Su, W.-B.; Su, C.-H.; Su, A.-C. Competition between Fullerene Aggregation and Poly(3-Hexylthiophene) Crystallization Upon Annealing of Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6233–6243.
- (70) Zhu, W. G.; Spencer, A. P.; Mukherjee, S.; Alzola, J. M.; Sangwan, V. K.; Amsterdam, S. H.; Swick, S. M.; Jones, L. O.; Heiber, M. C.; Herzog, A. A.; Li, G. P.; Stern, C. L.; DeLongchamp, D. M.; Kohlstedt, K. L.; Hersam, M. C.; Schatz, G. C.; Wasielewski, M. R.; Chen, L. X.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Crystallography, Morphology, Electronic Structure, and Transport in Non-Fullerene/Non-Indacenodithienothiophene Polymer:Y6 Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14532–14547.
- (71) Lee, J. S.; Prabu, A. A.; Kim, K. J. Annealing Effect Upon Chain Orientation, Crystalline Morphology, and Polarizability of Ultra-Thin P(Vdf-Trife) Film for Nonvolatile Polymer Memory Device. *Polymer* **2010**, *51*, 6319–6333.
- (72) Bolognesi, A.; Botta, C.; Mercogliano, C.; Marinelli, M.; Porzio, W.; Angiolini, L.; Salatelli, E. Oriented Thin Films from Soluble Polythiophenes. *Polym. Adv. Technol.* **2003**, *14*, 537–543.
- (73) Stöhr, J.; Outka, D. A. Determination of Molecular Orientations on Surfaces from the Angular Dependence of near-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectra. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1987**, *36*, 7891–7905.
- (74) Peisert, H.; Biswas, I.; Knupfer, M.; Chassé, T. Orientation and Electronic Properties of Phthalocyanines on Polycrystalline Substrates. *Phys. Status Solidi B* **2009**, *246*, 1529–1545.
- (75) Pearce, H. A.; Sheppard, N. Possible Importance of a Metal-Surface Selection Rule in Interpretation of Infrared-Spectra of Molecules Adsorbed on Particulate Metals - Infrared-Spectra from

Ethylene Chemisorbed on Silica-Supported Metal-Catalysts. *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 205–217.

(76) Greenler, R. G. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310–315.

(77) Umemura, J. Reflection–Absorption Spectroscopy of Thin Films on Metallic Substrates. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons, 2001.

(78) Früh, A.; Rutkowski, S.; Akimchenko, I. O.; Tverdokhlebov, S. I.; Frueh, J. Orientation Analysis of Polymer Thin Films on Metal Surfaces Via Ir Absorbance of the Relative Transition Dipole Moments. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *594*, 153476.

Recommended by ACS

Solution Aggregate Structures of Donor Polymers Determine the Morphology and Processing Resiliency of Non-Fullerene Organic Solar Cells

Azzaya Khasbaatar, Ying Diao, *et al.*

MARCH 27, 2023

CHEMISTRY OF MATERIALS

READ 

Contributions of Polymer Chain Length, Aggregation and Crystallinity Degrees in a Model of Charge Carrier Transport in Ultrathin Polymer Films

Krzysztof Janus, Adam Kiersnowski, *et al.*

JANUARY 27, 2023

MACROMOLECULES

READ 

Linking Polaron Signatures to Charge Transport in Doped Thiophene Polymers

Anas Abutaha, Kedar Hippalgaonkar, *et al.*

MARCH 27, 2023

ACS APPLIED ENERGY MATERIALS

READ 

Adhesive Properties of Semiconducting Polymers: Poly(3-alkylthiophene) as an Ersatz Glue

Alexander X. Chen, Darren J. Lipomi, *et al.*

APRIL 04, 2023

CHEMISTRY OF MATERIALS

READ 

Get More Suggestions >

SUPPORTING INFORMATION

Influence of the side chain structure on the electronic structure and self-organization properties of low band gap polymers

Sven Bölke,^a David Batchelor,^b Andreas Früh,^a Benedikt Lassalle-Kaiser,^d Tina Keller,^c Florian Trilling,^c Michael Forster,^c Ullrich Scherf,^c Thomas Chassé,^a Heiko Peisert^{a,}*

^a Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

^b Karlsruher Institut für Technologie, Institute for Photon Science and Synchrotron Radiation (IPS), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

^c Makromolekulare Chemie (*buwMakro*) und Wuppertal Center for Smart Materials and Systems (CM@S), Bergische Universität Wuppertal, Gausstraße 20, 42119 Wuppertal, Germany

^d Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Départementale 128, 91190 Saint-Aubin

*Email of corresponding author: heiko.peisert@uni-tuebingen.de

Content

- UPS He I spectra
- UV/vis spectra of polymers in thin films and in solution
- Energy level alignment diagrams
- XAS of ITO substrate measured in FY and TEY mode
- EDX of ITO substrate
- S K edge XAS spectra: Zoom into the low photon energy region
- Additional peak fits of S K edge XAS spectra
- Separated PMIRRAS spectra, shown in **Figure 7**
- B3LYP/6-31G* calculated IR spectra and assignment
- Stoichiometric composition in polymer thin films as obtained from XPS
- Vibrational frequencies and assigned vibrations
- Synthesis of the polymers (general procedure).

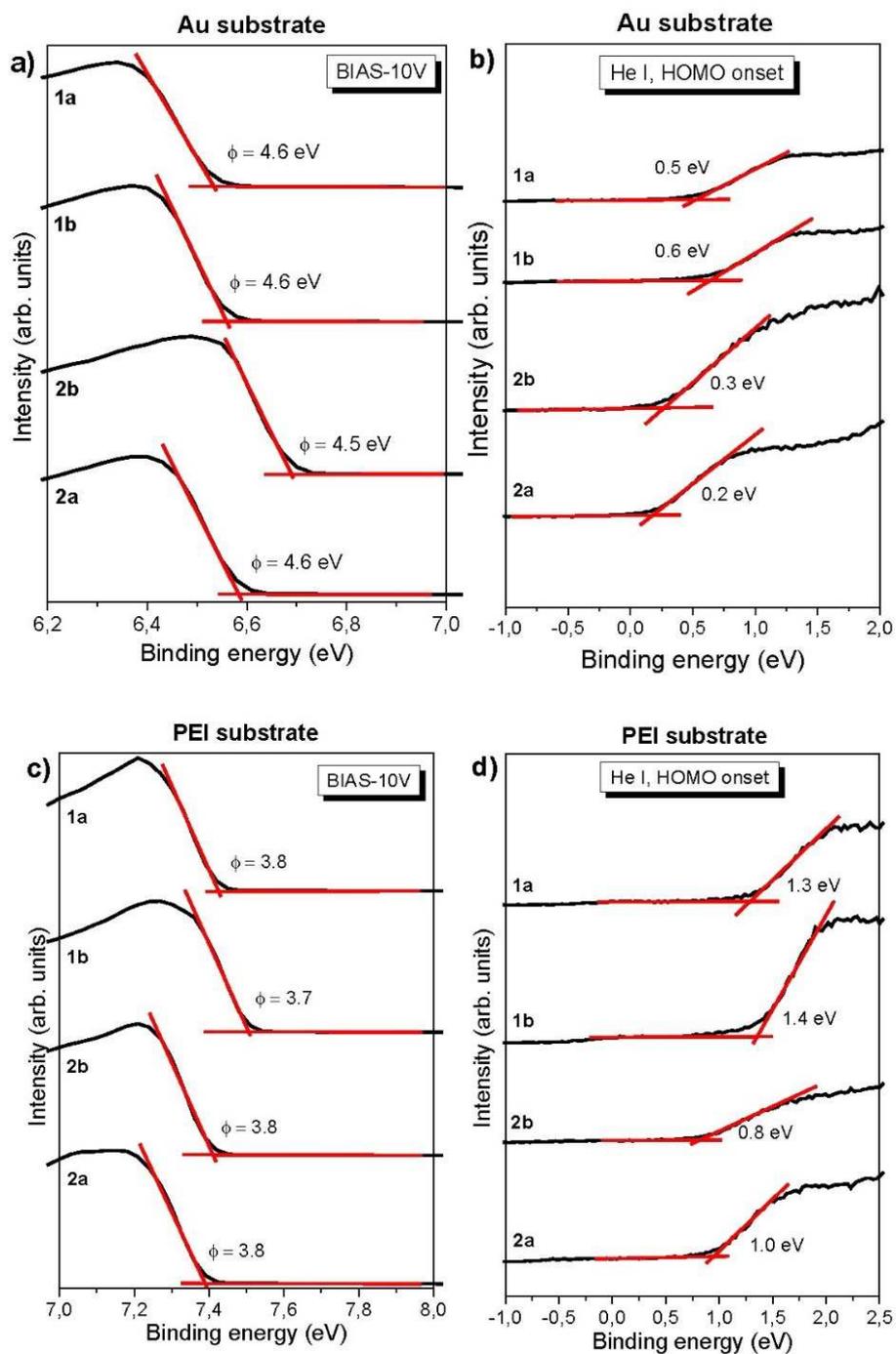


Figure S1. UPS He I spectra for determination of work function and HOMO onset. **a)** and **b)** are on gold substrate with $\Phi = 5.2$ eV and **c)** and **d)** on PEI ($\Phi = 3.3$).

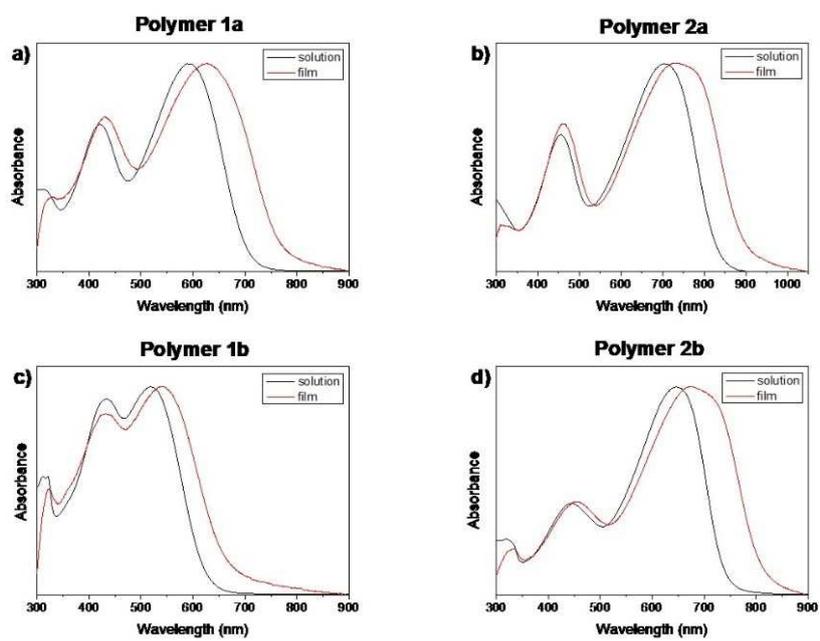


Figure S2. UV/vis spectra of polymers in chloroform solution (black) and as thin films on CaF₂ (red).

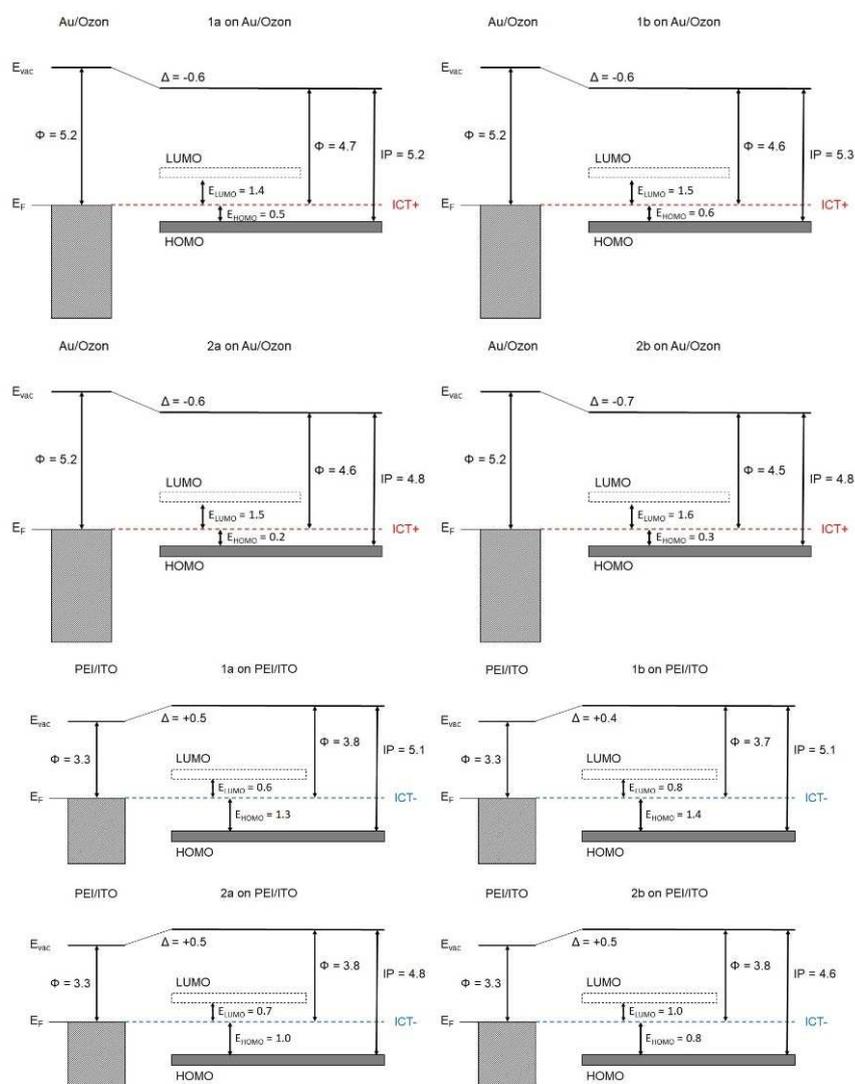


Figure S3. Energy level diagrams for visualization of the ICT model and energy level alignment.

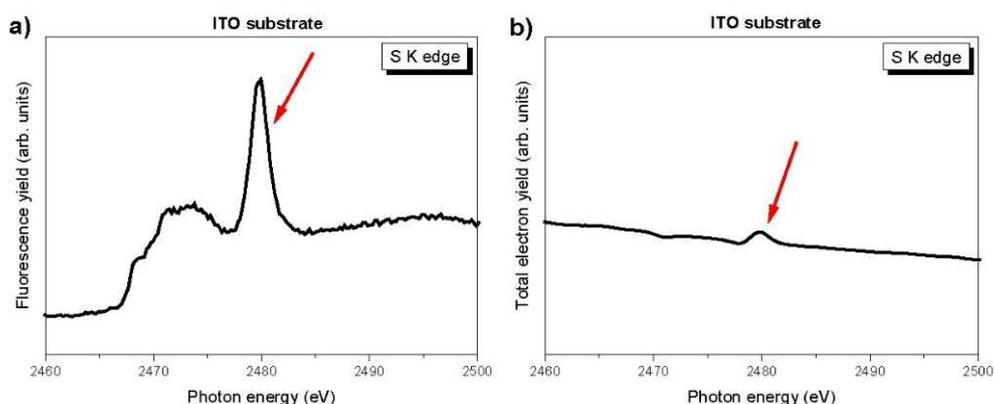


Figure S4. *S1s* excitation spectra of ITO substrate (raw data) measured in **a)** fluorescence yield and **b)** total electron yield mode. For the FY mode, the “bump” at 2480 eV, ascribed to sulfur species in the glass, is clearly visible, not so for TEY. The sulfur species from the XAS energies is close to a sulfate or sulfite species (see also following web reference data link: <https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Experiments/XNP/ID21/php.html>).

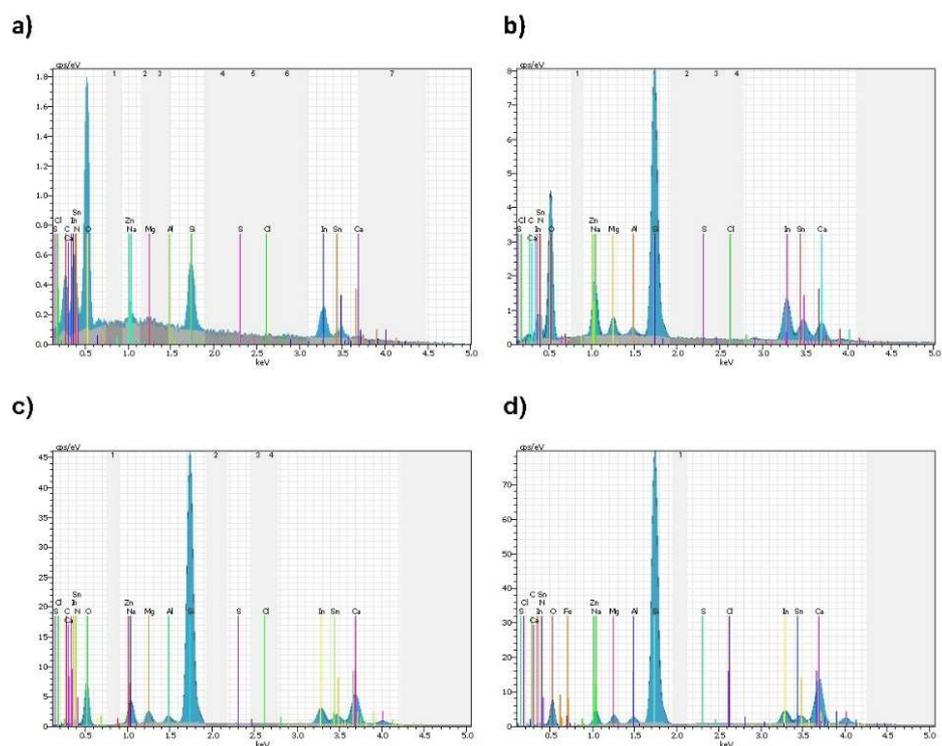


Figure S5. Energy dispersive X-Ray (EDX) spectra of pure ITO substrate at **a)** 5kV, **b)** 10 kV, **c)** 20 kV and **d)** 30 kV. We observe an increase of the amount of sulfur with increasing accelerating voltage, from 0 to 0.14 at.%. This shows that sulfur is in the bulk of our substrate, most likely in the glass on which ITO is deposited. Therefore, the signal at 2480 eV in sulfur K edge XAS spectra in fluorescence yield mode XAS spectra can be assigned to the ITO substrate.

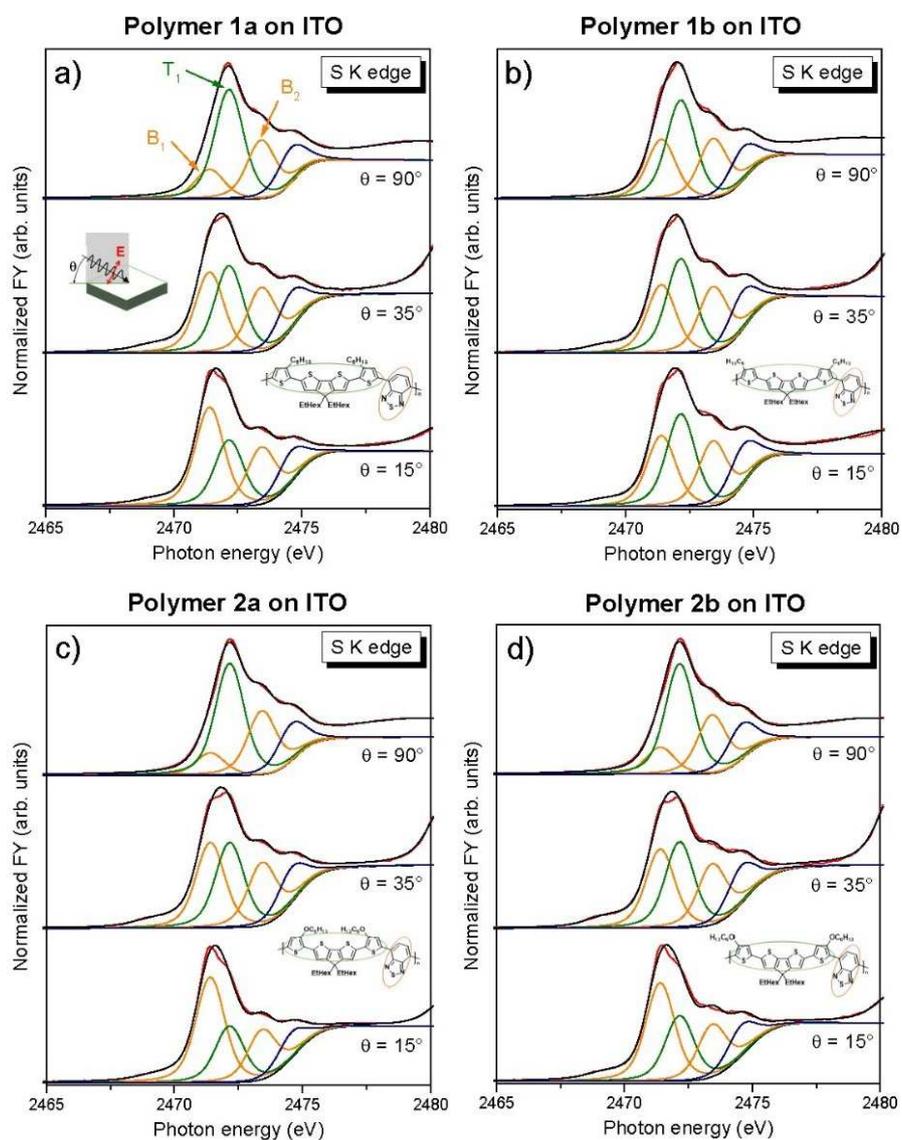
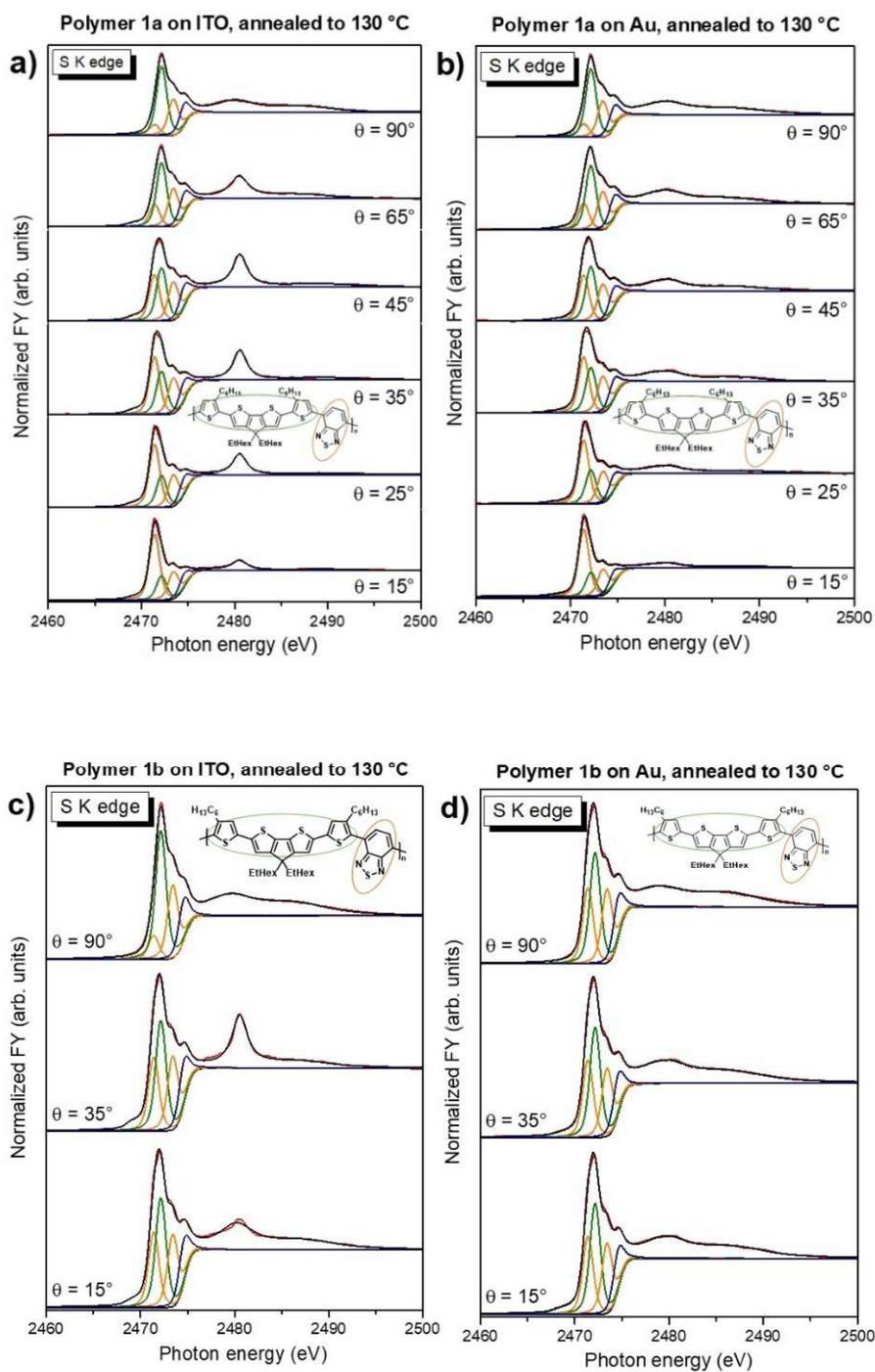


Figure S6. Zoom into the low photon energy region of S K edge XAS spectra on ITO shown in **Figure 4**. Intensity variations for B_1 and T , depending on the angle of incoming light, are clearly visible for **polymers 1a, 2a and 2b**.



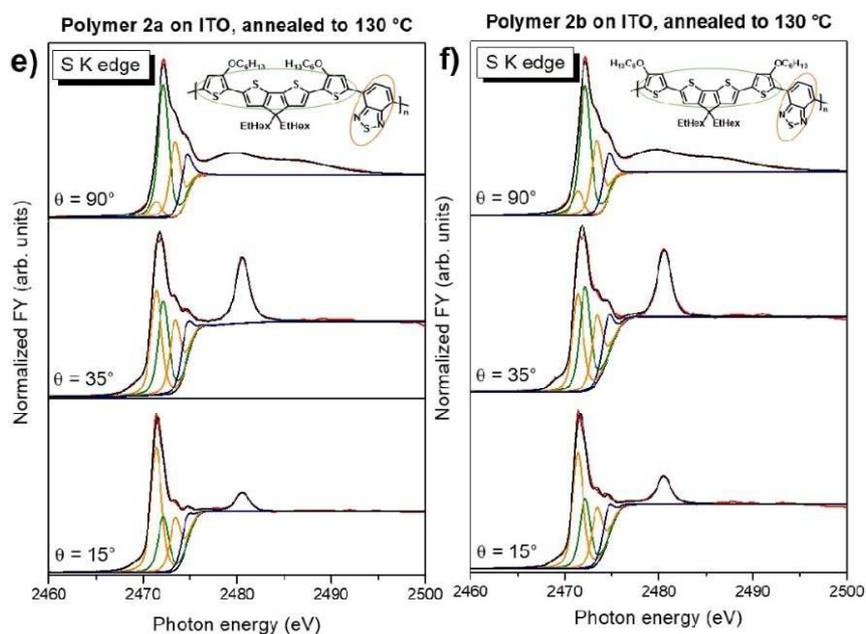


Figure S7. Peak fits of S1s excitation spectra of the four investigated LBG polymers annealed to 130 °C at different angles between the sample surface normal and direction of the (*p*-polarized) synchrotron light, measured in fluorescence yield (FY) mode. All four polymers on ITO (**a**), **c**), **e**) and **f**)) show an increase of orientation with post-deposition annealing. Polymer **1b** by far shows the strongest effect of post-deposition annealing of all four LBG polymers. After annealing there is a markable orientation but before annealing there was no angle dependence and therefore no orientation at all (cf. **Figure 4 b**)). **b**) and **d**) show spectra of annealed polymer films on gold substrate for selected angles Θ . There is only very little influence of substrate on the orientation of the polymer thin films.

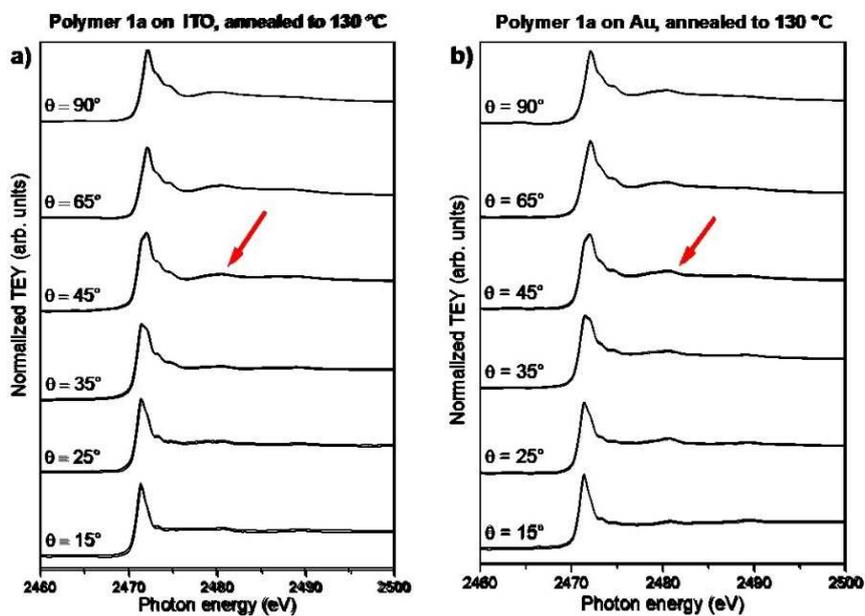


Figure S8. XAS spectra of polymer **1a** on ITO **a)** and gold **b)**, both detected in total electron yield (TEY) mode. A feature at 2480 eV in the surface sensitive TEY is not visible, confirming the assignment of this signal in the more bulk sensitive fluorescence spectra (**Figures 4, S5**) to sulfur species located in the glass substrate. The conclusion is supported by energy dispersive X-ray spectra (**Figure S4**).

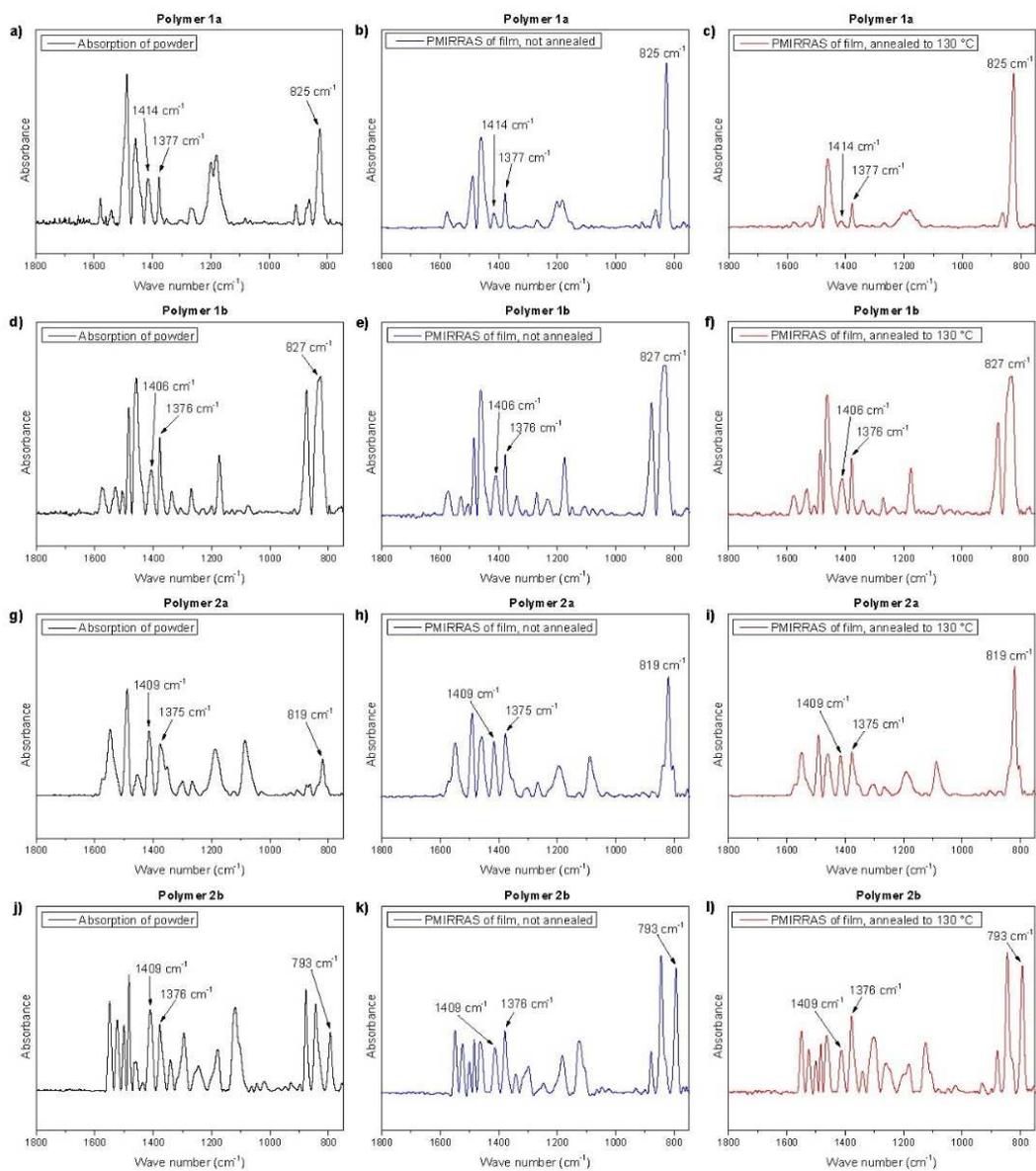


Figure S9. Separated PMIRRAS spectra, shown in Figure 7.

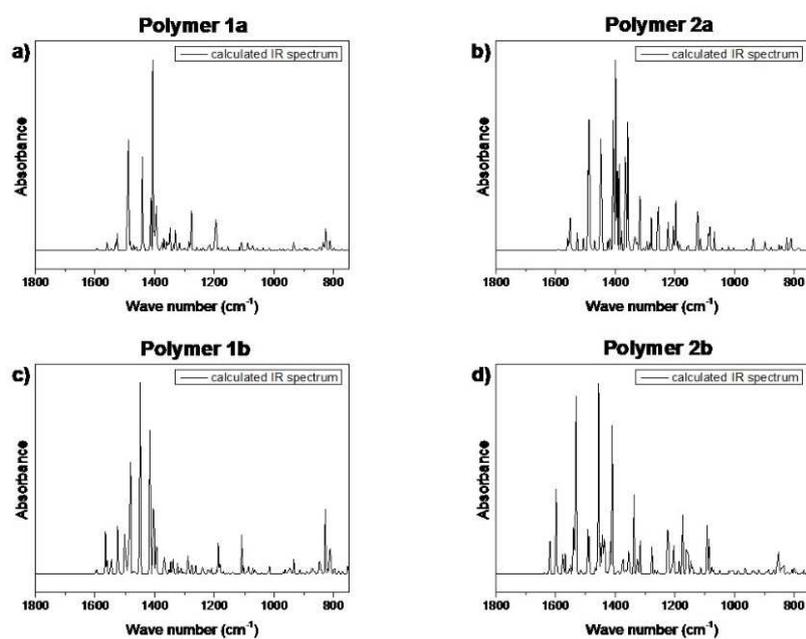


Figure S10. B3LYP/6-31G* calculated spectra of the four LBG polymers. Alkyl chains were shortened to propyl and calculations follow a trimer.

Table S1. Overview of the expected and measured stoichiometric composition in atomic percent.

Polymer		1a	1b		2a	2b
Element	stoichiometry	stoichiometry		stoichiometry		
C	87.9	88.0	87.8	85.0	84.7	84.3
N	3.4	3.1	3.2	3.3	2.9	3.0
S	8.6	8.9	9.0	8.3	8.6	8.8
O	-	-	-	3.3	3.8	3.9

Table S2. Vibrational frequencies (cm^{-1}) and their assigned vibrations for the four LBG polymers.

1a	1b	2a	2b	assignments
825	827	819	793	CH oop
-	-	-	843	CH oop/N=S=N str
873	874	875	877	CH ₂ /CH ₃ rocking
-	-	1085	1046/1119	C-O-C str antisym
1200/1181	1174	1187	1178	CH ip/CH ₂ rocking
1260	1268	1265	1294	CH ₂ twisting
-	-	1299	1245	C-C str (BT)
1352	1338	-	1340	CH ₂ wagging
1377	1376	1375	1376	C=C str sym
				(cyclopentadiene)
1414	1406	1414	1409	C=C str antisym
				(cyclopentadiene)
1457	1457	1454	1463	C-C/C=C str sym (T)
1487	1483	-	1482	CH ₂ bending
-	1505	-	1499	C-C/C=C str (T and BT)
1539	1531	1488	1522	C-C str (BT)
1576	1575	1546	1548	C-C/C=C str (T and BT)

Synthesis of the studied polymers

4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene **CPDT**, 4,7-bis(5-bromo-4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole **M1a**, 4,7-bis(5-bromo-3-hexylthiophen-2-yl)-benzo-[2,1,3]-thiadiazole **M1b**, 4,7-bis(5-bromo-4-(hexyloxy)thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole **M2a** and 4,7-bis(5-bromo-3-(hexyloxy)thiophen-2-yl)-benzo-[c][1,2,5]thiadiazole **M2b** were synthesized according to literature procedures or modifications of them.¹⁻⁵ All reactions were carried out under an argon atmosphere by use of standard Schlenk techniques. 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo-[c][1,2,5]thiadiazole and reagents were purchased from TCI Europe Research Chemicals, Thermo Fisher Scientific and used as received.

The NMR spectra were recorded on Bruker Avance 400 or Avance III 600 spectrometer. Molecular weights were determined by gel permeation chromatographic analysis (GPC) with a PSS/SECcurity GPC System utilized PS-columns (two columns, 5 μm gel, pore widths mixed bed linear) connected with UV/Vis and RI detection. All GPC analyses were performed on

solutions of the polymers in THF at 30 °C (concentration of the polymer: approx. 1.0 g/L). The calibration was based on polystyrene standards with narrow molecular weight distribution. The HOMO energy levels of the polymers were determined by photoelectron spectroscopy at atmospheric conditions using a Riken Keiki photoelectron spectrometer (AC-2).

General procedure for polymerization: In a flame-dried microwave vessel with stirring bar and septum, bis(tributylstannyl)-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene) **CPDT** (0.596 g, 0.607 mmol), 4,7-bis(5-bromo-4-(hexyl)thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole **M1a** (0.38 g, 0.607 mmol), 4,7-bis(5-bromo-3-(hexyl)thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole **M1b** (0.38 g, 0.607 mmol), 4,7-bis(5-bromo-4-(hexyloxy)thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole **M2a** (0.40 g, 0.607 mmol) or 4,7-bis(5-bromo-3-(hexyloxy)thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole **M2b** (0.40 g, 0.607 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine) Pd (0) (0.025 g, 0.022 mmol) were dissolved in 15 ml of dry chlorobenzene under inert gas atmosphere and reacted for 72 h at 130 °C in the absence of light. For work-up, the mixture was diluted with chloroform at room temperature, and washed twice with water and once with aqueous NaCl solution. The polymers were redissolved in chloroform, precipitated into cold methanol and fractionated by Soxhlet extraction. Methanol, acetone, ethyl acetate, hexane as well as chloroform are successively used as solvents. The hexane and chloroform fractions were again precipitated into cold methanol. The dark blue polymers were obtained in a yield of ca. 33%. The ¹H NMR spectrum of polymer **1a** is shown as a representative example (**Figure S12**).

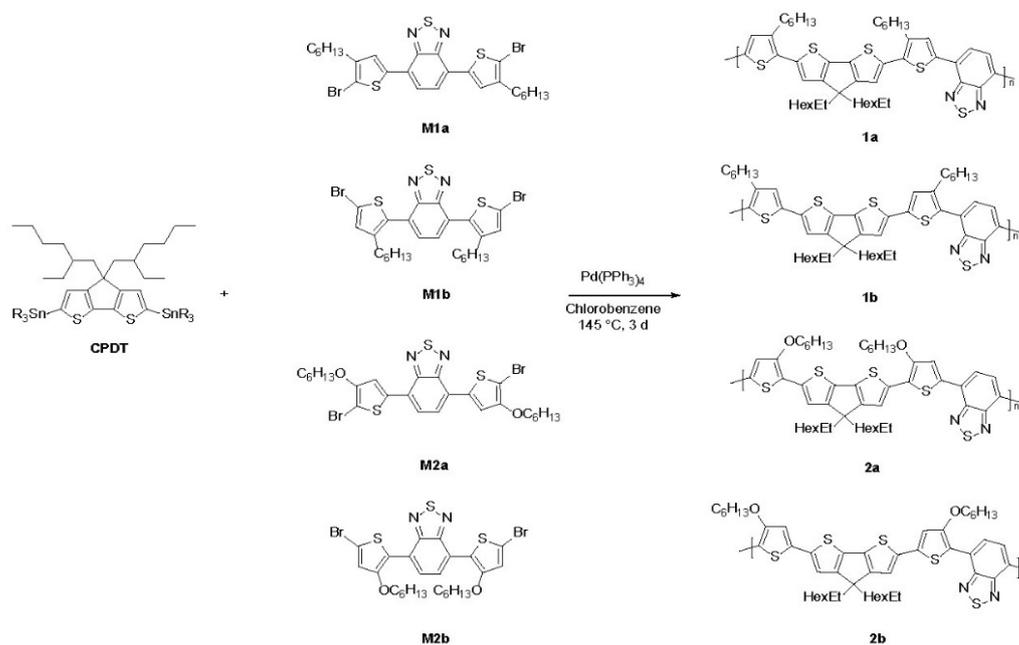


Figure S11. Synthesis of the four LGB polymers.

1a: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7.98, (s, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.10 (s, 2H), 2.88 (s, 4H), 2.05-1.00 (m, 38H), 0.91-0.61 (m, 18H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz; $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 158.3, 153.0, 140.6, 137.7, 137.0, 134.1, 131.1, 125.8, 125.4, 121.9. GPC (THF): M_n [g/mol] = 12,600, M_w [g/mol] = 14,400, PDI = 1.1. UV/Vis (chloroform) $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 420, (594). PL (chloroform) $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 360 nm) = 775. UV/Vis (film) $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 428, (622). PL (film) $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 360 nm) = 777. PESA (AC2): E_{HOMO} : -5.02 eV, E_{LUMO} :-3.10 eV.

2a: GPC (THF): M_n [g/mol] = 7,200, M_w [g/mol] = 10,200, PDI = 1.5. UV/Vis (chloroform) $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 465, (712). PL (chloroform) $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 360 nm) = 918. UV/Vis (film) $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 461, (731). PESA (AC2): E_{HOMO} : -4.96 eV, E_{LUMO} :-3.30 eV.

1b GPC (THF): M_n [g/mol] = 9,700, M_w [g/mol] = 15,400, PDI = 1.6. UV/Vis (chloroform) $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 420, (594). PL (chloroform) $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 360 nm) = 775. UV/Vis (film) $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 428, (622). PL (film) $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 360 nm) = 777. PESA (AC2): E_{HOMO} : -5.11 eV, E_{LUMO} :-2.97 eV.

2b: GPC (THF): M_n [g/mol] = 8,000, M_w [g/mol] = 10,000, PDI = 1.3. UV/Vis (chloroform) $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 420, (594). PL (chloroform) $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 360 nm) = 775. UV/Vis (film) $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 428, (622). PL (film) $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 360 nm) = 777. PESA (AC2): E_{HOMO} : -4.87 eV, E_{LUMO} :-3.02eV.

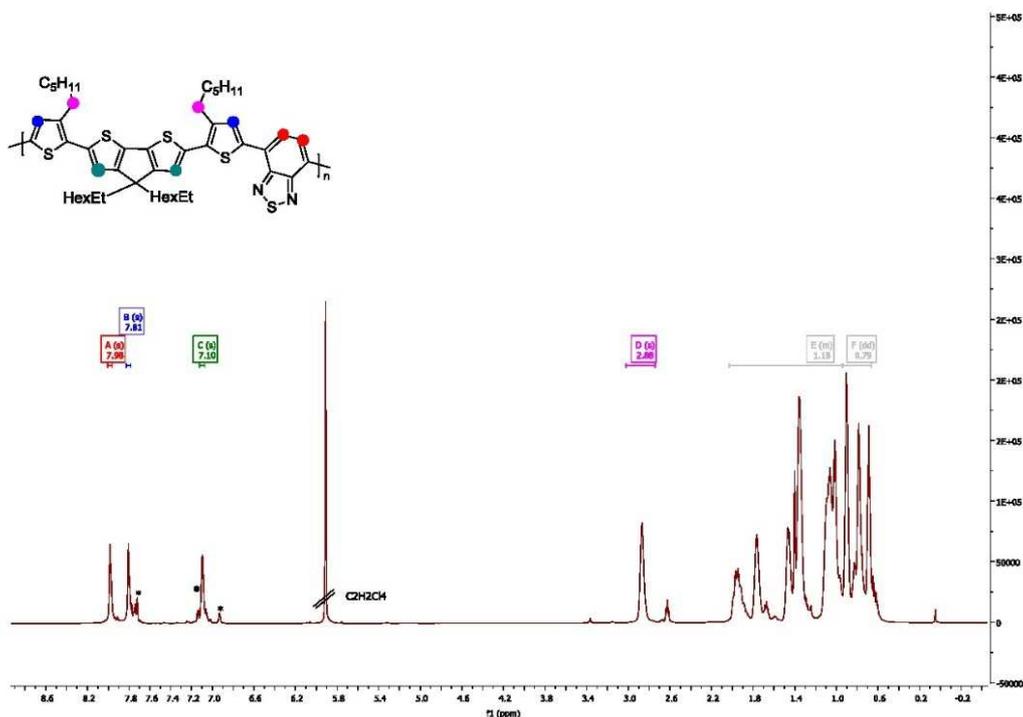


Figure S12. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polymer **1a** measured in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (600 MHz, * represents end group signals).

- [1] Zhu Z.; Waller D.; Gaudiana R.; Morana M.; Mühlbacher D.; Scharber M.; Brabec C., Panchromatic Conjugated Polymers Containing Alternating Donor/Acceptor Units for Photovoltaic Applications. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1981-1986.
- [2] Heckler I. M.; Kesters J.; Defour M.; Penxten H.; van Mele B.; Maes W.; Bundgaard E., A Stability Study of Polymer Solar Cells using Conjugated Polymers with Different Donor or Acceptor Side Chain Patterns. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 16677–16689.
- [3] Biniek L.; Christos L.; Chochos C. L.; Hadziioannou G.; Leclerc N.; Lévêque P.; Heiser T., Electronic Properties and Photovoltaic Performances of a Series of Oligothiophene Copolymers Incorporating both Thieno[3,2-b]thiophene and 2,1,3-Benzothiadiazole Moieties. *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, 651-656.
- [4] Yassin A.; Mallet R.; Leriche P.; Roncali J., Production of Nanostructured Conjugated Polymers by Electropolymerization of Tailored Tetrahedral Precursors. *ChemElectroChem*, **2014**, *1*, 1219 –1225.
- [5] Xu, B.; Noh, S.; Thompson, B. C., Fine Tuning of Polymer Properties by Incorporating Strongly Electron-Donating 3-Hexyloxythiophene Units into Random and Semi-random Copolymers, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 5029-5039.

Article

The Influence of the Side Chain Structure on the Photostability of Low Band Gap Polymers

Sven Bölke ¹, Tina Keller ², Florian Trilling ², Michael Forster ², Ullrich Scherf ² , Thomas Chassé ¹ 
and Heiko Peisert ^{1,*} 

¹ Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

² Makromolekulare Chemie (*bwwMakro*) und Wuppertal Center for Smart Materials and Systems (CM@S), Bergische Universität Wuppertal, Gausstrasse 20, 42119 Wuppertal, Germany

* Correspondence: heiko.peisert@uni-tuebingen.de

Abstract: Side chains play an important role in the photo-oxidation process of low band gap (LBG) polymers. For example, it has been shown that their photostability can be increased by the introduction of aromatic-oxy-alkyl links. We studied the photostability of prototypical LBG polymers with alkyl and oxyalkyl side chains during irradiation with white light (AM 1.5 conditions) in dry air using UV/vis and IR spectroscopy. Though its degradation kinetics were distinctly affected by the presence or absence of oxygen in the structure of the side chains, in particular cases, the stability was more affected by the presence of linear or branched side chains. Moreover, we showed that the exact position of the alkyl/oxyalkyl side chain at the polymer backbone could be crucial. Although minor effects of chemical modifications on the electronic parameters (ionization potential and gap) were observed, the molecular orientation, determined by polarization modulation-infrared reflection-absorption spectroscopy (PMIRRAS), could be affected. The aggregation and crystallinity of these polymers may distinctly affect their stability.

Keywords: organic solar cells; low band gap polymers; photodegradation; UV/vis; FTIR; PMIRRAS; benzodithiophene; benzothiadiazole



Citation: Bölke, S.; Keller, T.; Trilling, F.; Forster, M.; Scherf, U.; Chassé, T.; Peisert, H. The Influence of the Side Chain Structure on the Photostability of Low Band Gap Polymers. *Molecules* **2023**, *28*, 3858. <https://doi.org/10.3390/molecules28093858>

Academic Editor: Mihai Brebu

Received: 23 March 2023

Revised: 17 April 2023

Accepted: 27 April 2023

Published: 3 May 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Low band gap (LBG) polymers have attracted huge attention for their applications in the field of polymer-based organic solar cells (OSCs) and other opto-electronic devices [1–5]. In this context, the photostability of conjugated polymers has been increasingly studied over the past years [1,6–13]. In view of these applications, a balance of efficiency, cost, and stability is needed [14,15].

For example, through intensive study of the photooxidation mechanism of poly-3-hexylthiophen (P3HT), two different pathways have been intensely discussed: photosensitization (most likely including the formation of singlet oxygen) and a radical chain mechanism [12,16–18]. The rate of this radical mechanism strongly increases towards UV light [19]. In solution, it was shown that singlet oxygen can attack the π -electron system of the P3HT backbone via cycloaddition [20,21], and superoxide radical anions were detected [22]. However, such a mechanism may depend distinctly on the detailed chemical structure of the polymer [7]. Less often, the role of side chains in the photooxidation process of polymers has been discussed [23–25]. For example, it has been predicted that the introduction of aromatic-oxy-alkyl links makes materials more resistant to photooxidative degradation by reducing hydrogen abstraction [26,27]. Additionally, the branching point of the side chains can play an important role, affecting the crosslinking under oxygen-free conditions [28]. Thus, side chains seem to play an important role in the understanding of the structure–property relationships impacting the photostability of conjugated materials.

In the present study, we investigate the photostability of prototypical low band gap polymers with different side chains. The studied polymers are shown in Figure 1. Due to their structural relations, they might be separated into two groups: the first group contains copolymers consisting of a backbone with cyclopentadithiophene–benzothiadiazole and thiophene moieties; its side chains are alkyl (1a/1b) or alkoxy (2a/2b) at varying positions (cf. 1a/2a or 1b/2b). The backbone of the second group consists of benzodithiophene (BDT) and fluorinated benzothiadiazole (BT) moieties, connected via thiophene units with branched (3a/3b) or linear (3c) side chains. Either branched alkyl (3a) or alkoxy (3b/3c) side chains are attached at the BDT moieties.

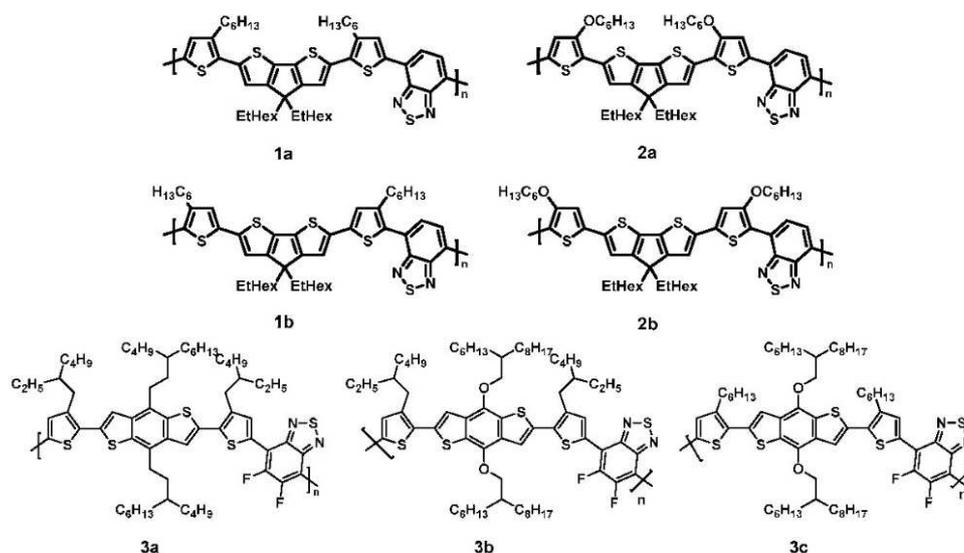


Figure 1. Chemical structure of the investigated LBG polymers with different side chains and positions.

2. Results and Discussion

2.1. Electronic Structure and Molecular Orientation

Both the electronic structure, molecular ordering, and orientation of polymers may distinctly affect their stability. For example, it has been reported that a lowering of the highest occupied molecular orbital (HOMO) increases their resistance towards chemical oxidation [13]. Their molecular packing and arrangement significantly affect their photooxidative stability; [29] probably the best known example for the influence of ordering and morphology on their stability is the regioregularity of P3HT [16,30]. Moreover, these properties distinctly affect the device properties.

In this chapter, we will focus on the basic electronic parameters and orientations of polymers 3 (cf. Figure 1), and for the corresponding results for the other polymers, we refer to Ref. [31]. For the investigation into the electronic (interface) properties of a few nm thick films, two substrates with different work functions were chosen (PEI $\Phi = 3.3$ eV and gold $\Phi = 5.2 \pm 0.1$ eV). The work function of the organic thin films on these substrates (Φ_{org}), the interface dipoles Δ , and the ionization potential IP ($\Phi_{\text{org}} + \text{onset of the HOMO}$) are summarized in Table 1. We note that, in the case of a pinning regime, Φ_{org} can be interpreted as the “integer charge transfer level” (see, e.g., Refs. [31,32] for polymers 1 and 2). Most importantly, the structural variations in the three polymers have only a small effect on the investigated electronic (interface) properties. Additionally, the changes in the optical gap (E_g^{opt}) in Table 1, determined by ultraviolet–visible (UV/vis) spectroscopy and a Tauc plot, are rather minor. All the experimental data from the ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and UV/vis are shown in Figures S1 and S2 (Supplementary Materials). Thus, the

influence of these electronic properties is most likely negligible regarding the photostability of polymers **3**. In the cases of polymers **1** and **2**, the changes are mostly related to the optical gap (1.43–1.94 eV), which will be discussed in context of the degradation behavior below.

Table 1. Summary of electronic parameters of polymers **3a**, **3b**, and **3c** prepared on PEI and gold as obtained from UPS and UV/vis. All values are given in eV.

Polymer	IP			Φ_{org}/Δ	
	PEI	Au	E_g^{opt}	PEI	Au
3a	5.2	5.2	2.01	3.7/+0.4	4.5/−0.7
3b	5.1	5.1	2.01	3.7/+0.4	4.4/−0.8
3c	4.9	4.9	1.90	3.7/+0.4	4.3/−0.9

A measure of the aggregation of the polymers in thin films might be the orientation of the molecular backbone with respect to the substrate surface. We determined the molecular orientation of polymers **3** using polarization modulation-infrared reflection-absorption spectroscopy (PMIRRAS, spectra are shown in Figure S3 in the Supplementary Materials). The data analysis was performed following the approach of Debe [33]. The method was based on the utilization of the surface selection rules of particular vibration bands near to a metal surface (e.g., Refs. [34–37]). For details on the application of this method to the polymer films, we referred to the literature [31,37]. For the analysis of the orientation vibrations at 1486, 1361 (1379 for **3a**) and 854 cm^{-1} were used. The assignment of the vibrations using DFT is summarized in Table S1 (Supplementary Materials). The angles between the polymer backbone and the sample surface were obtained from the Euler angles of the molecule's internal cartesian coordinates, with respect to the surface normal, calculated according to Equations (S1) and (S2) (Supplementary Materials). The data in Table 2 reveal that the backbones of polymers **3** were preferably oriented parallel to the substrate surface, and the largest average tilt angle was observed for polymer **3c**. Changes in the orientation due to subsequent annealing, as is often performed to increase the degree of ordering, were almost negligible. Very similar average tilt angles (about 20°) were recently observed for polymers **1** and **2** [31]. Only for polymer **1b** was the average tilt angle significantly increased (34°) [31], which may point to a higher degree of disorder.

Table 2. Average angles between the polymer backbone and the (gold) substrate surface. In all cases a preferred parallel orientation is observed.

Polymer	3a	3b	3c
room temperature	15°	14°	22°
annealed (130 °C)	15°	16°	24°

Comparing polymers **3** only, the orientation of the backbone was almost identical for **3a** and **3b**, and somewhat different for **3c**. This indicated a different molecular arrangement in the thin films, which may affect their photooxidation behavior. We note, however, that we have only considered the orientation of the polymer backbone. A possible influence of the conformation of the side chains will be discussed in the next section.

2.2. Photostability of the Investigated Low Band Gap Polymers

First, the photooxidation kinetics of all the polymer films were monitored using UV/vis absorption spectroscopy. As a consequence of the irreversible degradation of the π -conjugated system, a loss of absorbance in the UV/vis was observed. Since environmental factors (e.g., humidity and air) may have a significant influence on these degradation kinetics [10,16], all the experiments were performed in dry synthetic air under AM 1.5 conditions.

The developments of the UV/vis spectra as functions of the illumination time are summarized in Figure S4 (Supplementary Materials) for all the polymers. The UV/vis spectra of polymers 3 before degradation showed a distinct broadening with respect to the solution spectra (Figures S2 and S4, both Supplementary Materials), which can be attributed to the occurrence of aggregation bands, as also observed for related (co)polymers [7,38]. The different aggregation properties of polymer 3c might be also affected by its distinctly higher molecular weight compared to the other polymers (cf. section Materials and Methods). Therefore, the decay kinetics were not evaluated from the lowest lying features, but from the development of the absorbance maxima. The photon dose was calculated from the time trace by multiplying the intensity of the solar simulator, calibrated with a reference solar cell, by the time of irradiation. The trends of the absorbance as functions of the photon dose are summarized in Figure 2. Clearly visible, the radically different decay kinetic for polymers 1a and 1b compared to 2a and 2b are shown in Figure 2a. The differences in the average decay rates, extracted from the linear fits of the data, were huge (7.9×10^{-3} and 8.6×10^{-3} (mol photons m^{-3}) $^{-1}$ for 1a and 1b, and 2.4×10^{-4} and 2.1×10^{-4} (mol photons m^{-3}) $^{-1}$ for 2a and 2b). This trend followed the expected behavior very nicely, which predicted an increased photostability for the low band gap polymers with alkoxy side groups [26]. Additionally, for polymers 3a, 3b, and 3c, different decay kinetics are observed in Figure 2b. However, in these cases, the introduction of oxygen to the side chain structure did not increase the photostability significantly, and polymers 3a (alkyl) and 3b (alkoxy) showed similar decay rates. The reaction rates, obtained from the linear fits (Figure S5, Supplementary Materials), were 2.9×10^{-3} and 2.1×10^{-3} (mol photons m^{-3}) $^{-1}$ for polymers 3a and 3b, respectively. In contrast, the average decay rate of polymer 3c, which deviated from 3b via the linear side chain at the thiophene moiety, was about three times slower compared to 3a and 3b (reaction rate 6.8×10^{-4} (mol photons m^{-3}) $^{-1}$). The reasons for the apparently surprising behavior of polymers 3 are discussed in the following sections. We also note that the electronic parameters mentioned above were not essential for the large observed differences in the degradation behavior.

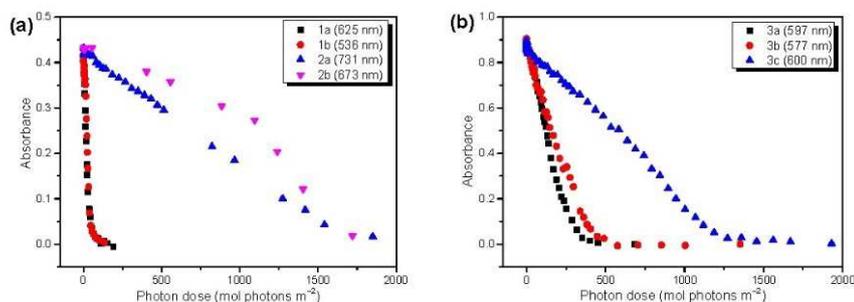


Figure 2. UV/vis absorbance at wavelength given in brackets as a function of the photon dose (solar simulator AM1.5). (a) For polymers 1 and 2, oxygen introduction in the side chain structure has a huge impact on the photostability of the LBG polymers. (b) Polymers 3 do not show such an effect. For those structures, linear instead of branched side chains on the thiophene units increase their photostability.

Valuable information about the degradation mechanism can be gained from the infrared (IR) spectroscopy. First, we will compare the development of the (non-volatile) reaction products in the carbonyl region as a function of the irradiation time. In Figure 3, we show the typical IR spectra for the three polymers (3a, 3b, 3c) at medium degradation times.

The spectra in Figure 3 can be described by four components. For the peak fit, a Lorentzian line profile was assumed. The absorbances of these carbonyl components at the different stages of photooxidation are summarized in Figure S6 (Supplementary Materials). All the spectra exhibit main (most intense) bands at $1726\text{--}1729\text{ cm}^{-1}$ (blue curves) and $1696\text{--}1703\text{ cm}^{-1}$ (green curves). At these wavenumbers, a broad variety of

different carbonyl and aldehyde species is found [19,39]. Additionally, in the region of the red component in Figure 3 ($1654\text{--}1662\text{ cm}^{-1}$), carbonyl species were expected [19]. The component at the highest wavenumber ($\sim 1776\text{ cm}^{-1}$, cyan curve) might be assigned to a peracid, perester [40], or anhydride [12] species. This component was strongest for polymer 3a and less pronounced for 3b and 3c, with alkoxy groups at the BDT unit. This may indicate that a mechanism including an organic peroxide group was mainly present for polymer 3a (where a formation of peroxy compounds at the BDT might be possible), whereas alternative mechanisms determined the photooxidation of polymers 3b and 3c. For the BDT moieties with alkyl chains (like polymer 3a), a mechanism via peroxide formation at the aromatic ring was proposed in the literature [41]. Another striking difference in the composition of the carbonyl species for polymer 3a and polymers 3b and 3c was the appearance of the component at the lowest wavenumbers (red curve in Figure 3). In former studies on P3HT photooxidation, a component at similar wavenumbers was assigned to a carbonyl species attached directly to the thiophene ring, formed after chain scission [40,42]. One might speculate that such a mechanism is especially important for the photooxidation of polymers 3b and 3c.

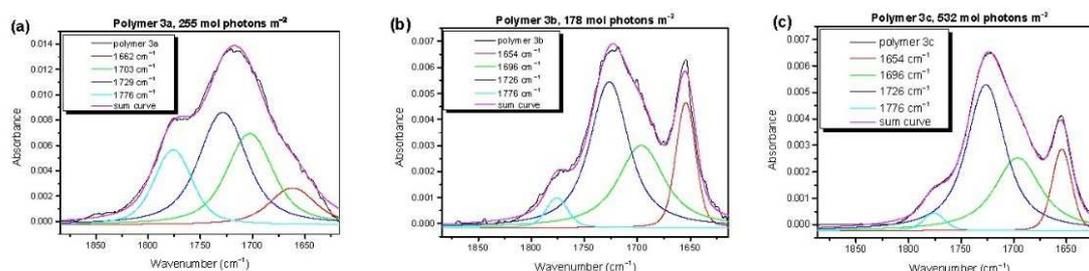


Figure 3. IR spectra in the carbonyl region ($1900\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) described by four components, which can be ascribed to different chemical species. The ones around 1660 cm^{-1} and 1776 cm^{-1} , related to main degradation product at 1728 cm^{-1} , show completely different behavior for polymer 3a (a) compared to 3b (b) and 3c (c), which indicates different degradation mechanisms due to different side chains.

We note that the reaction products of polymers 1 and 2 also exhibited different compositions, dependent on the presence of alkyl- or alkoxy- groups (Figure S7, Supplementary Materials, for intermediate degradation times). The species at the lowest wave numbers (red) were the main features in the carbonyl spectra of polymers 1, but were minor for polymers 2. In this case, the different photooxidation reaction rates of polymers 1 and 2 could be related to the different degradation products and thus degradation mechanisms. In contrast, upon comparing polymers 3b and 3c, their different reaction rates were not associated with the different compositions of the reaction products, indicating that the mechanism did not determine the photooxidation rate in this case.

The different behavior of polymer 3a on the one hand and 3b,c on the other hand is even better for a visible analysis of the ratio of the different reaction products during the different stages of the photooxidation. In Figure 4, we compare the absorbance of the components at the lowest and highest wavenumbers (red and cyan curves in Figure 3), relative to the main component at $1726\text{--}1729\text{ cm}^{-1}$ (blue curves in Figure 3) for polymers 3a,b,c. Although a continuous decrease in the relative absorbance for both components with an increasing degradation time was observed for polymer 3a (black curves in Figure 4), the behavior was radically different for the cases of polymers 3b,c. In the latter case, these components formed an essential part in the composition of the reaction products at the advanced stages of the photooxidation. These observations confirm that the mechanism of photooxidation was significantly different for polymer 3a compared to 3b and 3c.

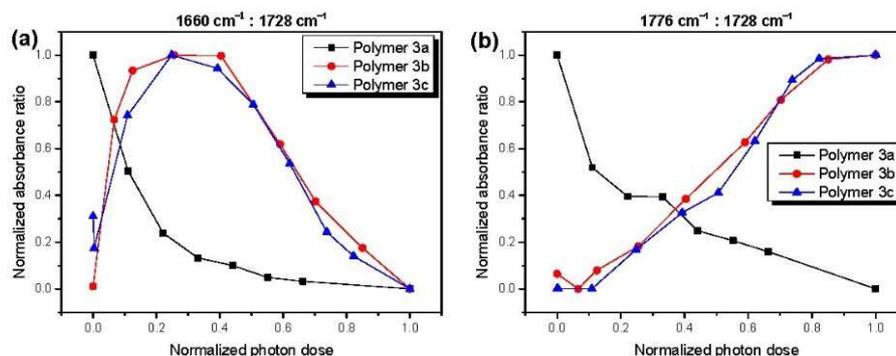


Figure 4. Absorbance of selected carbonyl species at 1660 cm^{-1} (a) and 1776 cm^{-1} (b) relative to the main component at $1726\text{--}1729\text{ cm}^{-1}$ (for better comparison values were normalized to 0 and 1). The composition of carbonyl species is significantly different for polymer 3a compared to polymers 3b and 3c.

The different photooxidation behaviors of the alkyl chains and backbones of polymers 3a and 3b,c should also be reflected in the trends of the absorbance of the specific vibrations. In Figure 5, we have evaluated the vibrational bands representing the backbones (1486 cm^{-1} , cf. Table S1, Supplementary Materials) and asymmetric CH_2 vibrations (2925 cm^{-1}). In addition, the integrated absorbance in the carbonyl region and the UV/vis absorbance at the maximum was added.

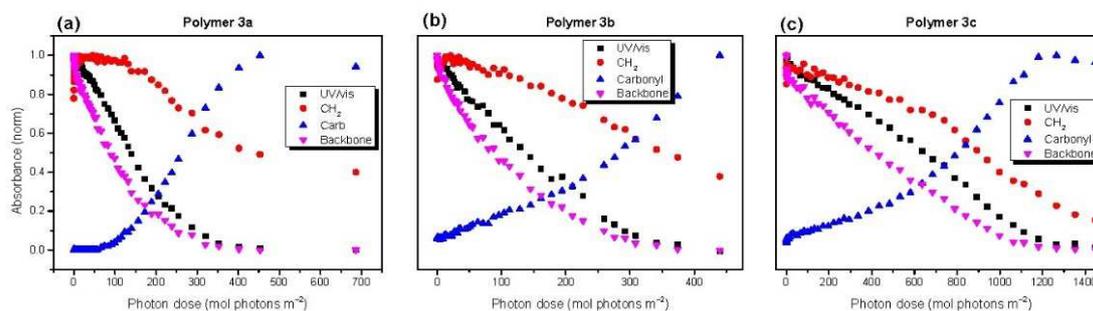


Figure 5. Normalized IR and UV/vis absorbance of educts and reaction products of polymers 3a (a), 3b (b) and 3c (c) as a function of the photon dose (irradiated in dry synthetic air with a solar simulator under AM1.5 conditions). UV/vis and IR bands attributed to the polymer backbone show very similar trends.

The trend of the backbone-related vibration absorbance followed well the trend of the UV/vis absorbance for all three polymers. This could be expected, since an attack on the backbone could cause the destruction of the π -conjugated system, upon which the orbitals involved in the UV/vis transitions were located. The most significant difference in the behavior of the three polymer was the apparent delay of the decrease in the absorbance of the CH_2 -related vibrations with respect to the backbone. This delay was strongest for polymers 3a and 3b and less pronounced for polymer 3c. Vice versa, the backbone of polymer 3c was more stable, although the chemical structure of the backbone was the same for all three polymers.

Surprisingly, an increase of 10–20% in the CH_2 absorbance in the initial steps of the degradation is observed in Figure 5. A zoom into this region and the corresponding IR spectra are shown in Figure S8 (Supplementary Materials) and Figure 6a–c. Such an increase may have arisen if: (i) new compounds were formed containing C–H bonds (preferably with a high oscillator strength), or (ii) the orientation of the C–H bonds with respect to

the electric field vector of the incoming IR light changed. Although significantly different intensities of the CH vibrations were observed (comparing, e.g., olefin-like species to aliphatic ones [43]), the oscillator strength of the aliphatic vibrations was rather high and the formation of additional C-H bonds seemed to be unlikely. Therefore, we are left with the scenario of a change in the orientation of the CH₂ groups during the initial step of photooxidation. Distinct changes in the absorbance of the CH₂ (but not CH₃) vibrations due to conformation changes have also been observed in the literature [44]. Indeed, in our case too, the absorbance changes in the CH₃-related vibrations were hardly visible during the initial steps of degradation (Figure 6).

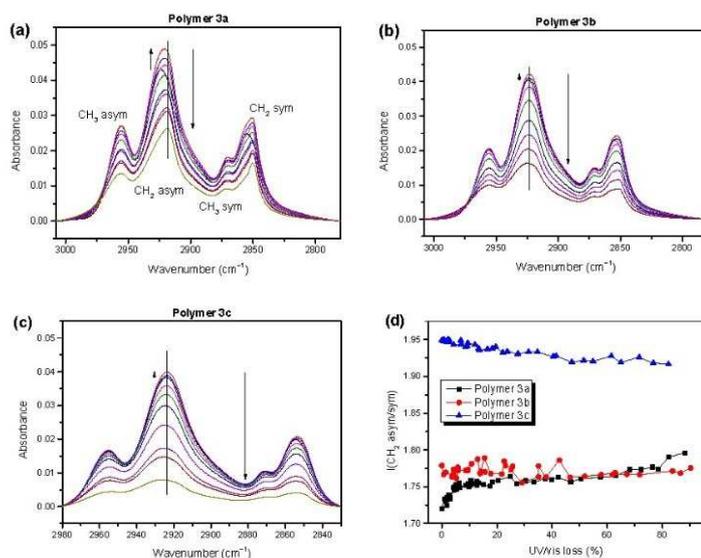


Figure 6. (a–c) IR spectra of polymers **3** of the alkyl region at different stages of degradation. (d) Ratios of IR intensities of asymmetric to symmetric CH₂ vibrations for polymers **3** as an indicator for conformational changes in the alkyl side chains.

The observed initial intensity increase, indicated by the small upward-pointing arrows in Figure 6, was strongest for polymer **3a** (>20% increase in the absorbance) but still significant for polymers **3b** and **3c**. For polymer **3a**, the increase in the absorbance of alkyl was accompanied by an energetic shift of about 6 cm⁻¹ to lower wavenumbers (Figures 6 and S9, Supplementary Materials), which may have been caused by chemical modifications. For example, a hydrogen abstraction on the alpha carbon would lead to the formation of double bonds and a shift in the C-H vibration to lower wavenumbers [42,43]. On the other hand, a change in the side chain conformation could also cause an energetic shift [44].

In addition, the detailed arrangement and coupling of the side chains could affect the intensity ratios of the asymmetric and symmetric CH₂ vibrational bands (asym/sym) [45]. Thus, these ratios can be regarded as sensitive indicators for changes in the conformation and aggregation of a system [46,47]. The development of these ratios is summarized in Figure 6d for polymers **3a**, **3b**, and **3c**. For polymer **3a**, a clear increase during the initial steps of photooxidation was observed, pointing not only to a change in the orientation, but also to a decrease in the degree of the ordering of the side chains. Most importantly, the asym/sym ratios were generally lower for **3a** and **3b** (less than 1.8) compared to polymer **3c** (1.95). This indicates that the ordering and conformation of the side chains of polymers **3a** and **3b** were distinctly different compared to **3c**, which may explain the deviations in the molecular orientations obtained from PMIRRAS, as discussed above.

For thiophenes, a photooxidation mechanism is often proposed based on an energetically preferred attack on the side chain [12,24]. Therefore, the chemical structure of the side chain may determine the photostability of a polymer. The difference between polymer **3b** and the more stable polymer **3c** was the branched and linear side chains at their thiophene moieties, respectively. A radical might be stabilized at the tertiary carbon atom of a branched side chain, causing the lower stability of **3b** [48,49]. The mechanism might be also different for polymers with branched or linear alkyl side chains [50]. However, in the case of polymers **3**, the different orientations and aggregations, concluded from PMIRRAS and the intensity ratios of the CH₂ bands, may significantly affect their photostability.

2.3. Wavelength Dependence of Degradation Mechanism of Polymer **3a**

Further information about the photooxidation mechanism can be obtained by wavelength-dependent photooxidation studies. Since the photosensitization depends directly on the number of absorbed photons, we are able to distinguish between absorbance-dependent (possibly including the formation of singlet oxygen and/or peroxides) and energy-dependent (radical chain) mechanisms. For P3HT, it has been demonstrated that the rate of its radical mechanism strongly increases towards UV light [19]. Since we obtained some hints for the formation of peroxides during the photooxidation of polymer **3a** (see above), we chose this polymer for our wavelength-dependent studies.

In Figure 7a, we show the development of the absorbance at the maxima of the UV/vis spectra, which is a function of the number of incident photons for seven different irradiation wavelengths between 369 and 700 nm. An almost linear behavior is observed; wavelength-dependent rate constants were obtained from the linear fits to the data. The rate constants are summarized in Figure 7b, together with the UV/vis absorption spectrum before degradation. We note that this data evaluation can be carried out based on the absorbed photons (Figure S10, Supplementary Materials), which leads to similar results in our case. The reaction rates in Figure 7b did not explicitly depend on the absorbance or energy of the incident photons. However, the fastest degradation rate was observed for the energy-rich UV light, indicating the domination of a radical mechanism under these conditions. Although a clear correlation of the reaction rates with the absorbance, which would indicate the occupation of long-living excited states, is hardly visible in Figure 7b, the contribution of such a photooxidation mechanism cannot be ruled out.

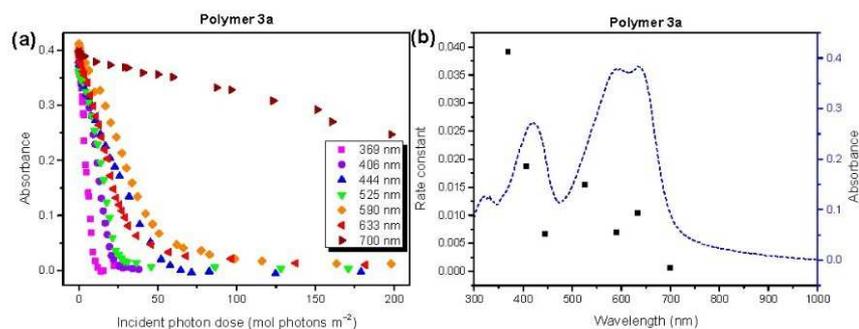


Figure 7. (a) Wavelength-dependent absorbance, and (b) average rate constants for the photooxidation of polymer **3a** compared to the UV/vis absorbance. Photons in the UV region lead to the fastest polymer degradation.

In the next step, we will compare the compositions of the reaction products in the carbonyl region for the photooxidation under UV (369 nm) and visible (525 and 633 nm) light. The corresponding spectra are shown in Figure 8 for the different stages of degradation.

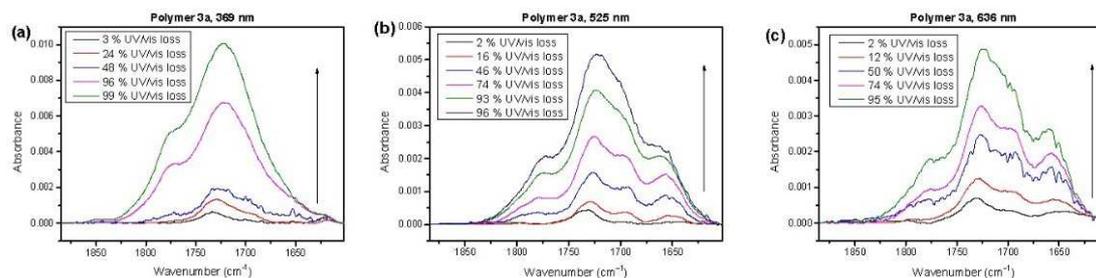


Figure 8. IR spectra of polymer **3a** in the carbonyl region for photooxidation at different irradiation wavelengths. (a) UV (369 nm) leads to a different shape, worth mentioning the very little structure around 1650 cm^{-1} compared to 525 nm (b) and 633 nm (c).

The shape of the spectra in Figure 8 clearly depended on the wavelength of the irradiating light, and only minor changes in the degradation times were visible. For the irradiation with UV light (Figure 8a), the spectral shapes were very similar to the degradation under AM 1.5 conditions (cf. Figure 3a). This suggests that a radical mechanism dominated the degradation under white light. The species at around 1660 cm^{-1} for polymer **3a**, which could possibly be attributed to a peroxide, was negligible in the UV region.

In contrast, the photooxidation under visible light (Figure 8b,c) resulted in spectral shapes that were comparable with the spectra for polymers **3b** and **3c** (Figure 3b,c) under AM 1.5 conditions. The shoulder at the lowest wavenumbers was increased (red peak in Figure 3b,c), whereas the shoulder at the highest wavenumbers was decreased (cyan peak in Figure 3b,c). This indicates that, in the visible light region, the degradation mechanism of polymer **3a** was very similar to that for polymers **3b** and **3c** in white light. In other words, the mechanisms were not completely different for polymers **3a** and **3b,c**, but the dominating mechanism under white light conditions depended on the details of the chemical structure.

A possible radical mechanism in the UV range might particularly attack the side chains of the polymers. In Figure 9, we compare the development of the IR spectra in the alkyl region after photooxidation at different irradiation wavelengths. Clearly visible, the absorbance of the CH_3 and CH_2 vibrations decreased significantly faster in the UV region compared to visible light. This indicates that the radical chain mechanism for polymer **3a** (possibly related to a H abstraction on alpha C) was strongly dependent on the wavelength and could be suppressed by a UV filter. Additionally, the shift in the wave numbers and increase in the intensity at the initial degradation steps, attributed to conformational changes, only occurred with ultraviolet light. Comparably high energy would possibly be needed to enable such effects.

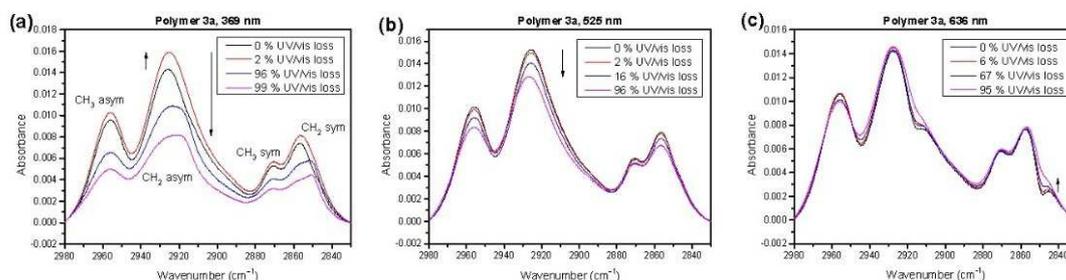


Figure 9. IR spectra of polymer **3a** in the alkyl region for photooxidation at different irradiation wavelengths of 369 nm (a), 525 nm (b) and 636 nm (c). Increase and decrease, as well as wavenumber shift, strongly depend on the wavelength.

3. Materials and Methods

3.1. Materials and Sample Preparation

The polymer synthesis was adopted from previously established protocols [31,51,52] and is described in detail for polymers 3b and 3c in the Supplementary Materials (see also Refs. [31,51–57]). The molecular weight distributions of the investigated polymers are summarized in Table 3.

Table 3. Molecular weight distributions of the synthesized low band gap (LBG) polymers.

Polymer	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	M_w/M_n	DP
1a *	12.6	14.4	1.14	14
1b *	9.7	15.4	1.59	11
2a *	7.2	10.2	1.42	10
2b *	8.0	10.0	1.25	12
3a #	10.3	13.4	1.30	9
3b #	17.1	23.9	1.40	14
3c #	16.7	58.5	3.50	14

* measured in THF; # measured in chloroform; (polymer concentration: 1.0 g/L).

For the photodegradation experiments with a solar simulator, the polymer thin films were doctor-blade casted in a nitrogen atmosphere with 0.5% (*w/w*) solutions in chloroform for polymers 1 and 2 and with 2.0% (*w/w*) solutions for polymers 3. A 1.0% (*w/w*) solution was used for the thin films irradiated with individual wavelengths. For the films investigated with IR, CaF₂ substrates (Korth Kristalle, Altenholz, Germany) were used. The films for the wavelength-dependent investigations at 406, 444, 590, and 700 nm were casted on a glass substrate (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, United States). All the substrates were cleaned using chloroform and iso-propanol and underwent a subsequent UV/ozone treatment (SEN LIGHTS Corp., Osaka, Japan, Photo Surface Processor PL16-110B-1) for 15 min before the film deposition.

The gold substrates for the UPS measurements were treated with UV/ozone for 1 h. ITO (Hoya Corporation, Tokyo, Japan, sheet resistance $R = 10 \Omega/\square$) was treated like CaF₂, with a subsequent doctor-blade casting of polyethylenimine (PEI) with a 0.1% (*w/w*) solution in isobutanol at 80 °C and annealing to 110 °C for 10 min. The LBG polymer films were subsequently doctor-blade casted with a 0.2% (*w/w*) chloroform solution in a nitrogen atmosphere. For the orientation measurements via PMIRRAS, 0.5% (*w/w*) chloroform solutions and 15 min UV/ozone-treated gold substrates were used. The annealing of the films to 130 °C for 30 min was followed by a cool-down ramp of 10 °C/15 min.

3.2. Methods

The UPS measurements were performed in a multichamber ultra-high vacuum system (5×10^{-10} mbar base pressure), equipped with an Omicron hemispherical analyzer (EA 125) and a helium discharge lamp (Leybold-Heraeus, Köln, Germany, UVS10/35) using He I radiation (21.22 eV).

For the UV/vis and IR measurements, the sample was removed from the solar simulator and placed into the UV/vis spectrometer, keeping it in a dry synthetic air atmosphere. The IR measurements were performed in an evacuated chamber.

For the IR transmission and PMIRRAS measurements, a Vertex 70v spectrometer (Bruker, Billerica, MA, United States) with a PMA50 module was used. The DFT calculations for the trimers and shortened (propyl) side chains were carried out to assign experimental IR bands to the vibrational modes, using Gaussian 16 [58] at the B3LYP/6-31G* level of theory and a scaling factor of 0.97.

The UV/vis transmission measurements were performed using a Maya2000 Pro detector (Ocean Optics, Ostfildern, Germany) and a DH-2000-BAL (Mikropack, Ostfildern,

Germany) light source. A DH-2000-CAL (Mikropack) light source with a cosine corrector was used for the absolute light intensity calibration in the range from 200 nm to 1050 nm.

The photooxidation experiments were carried out in custom-made degradation chambers under a continuous gas flow of dry synthetic air (Westfalen, hydrocarbon free), using a LOT LS0106 solar simulator (AM 1.5; 1000 Wm⁻²) equipped with a Xenon short-arc lamp (Osram, München, Germany, XBO).

For the calibration, a reference solar cell (ReRa Systems) was used. The wavelength-dependent degradation was performed using an array of high-power LEDs (Philips, Amsterdam, Netherlands, Luxeon Rebel).

4. Conclusions

We studied the influence of side chains on the photooxidation of selected low band gap polymers. As expected, the presence of alkoxy side chains instead of an alkyl side chain at a thiophene moiety increases the stability significantly. The situation is more complex for side chains at the benzodithiophene (BDT) moiety (polymers **3a**, **3b**, **3c**). Comparing polymer **3a** to polymer **3b**, the rate constants of their photooxidations are comparable, despite the different alkyl or alkoxy side chains. From the composition of the reaction products, a different dominating mechanism for the photooxidation under AM 1.5 conditions for polymer **3a** compared to **3b** and **3c** was concluded. On the other hand, the photooxidations under different wavelengths reveal that several mechanisms contribute to the degradation of the three polymers **3a**, **3b**, **3c**. However, the highest stability of polymer **3c** (alkyl group at the thiophene moiety) is most likely caused by a different aggregation in the thin films. The interplay between the molecular weights and solid-state properties (especially the photostability) of the studied copolymers is beyond the scope of this study and might be the focus of further investigations. The resulting molecular weights of the copolymers under investigation are, of course, influenced by the substitution pattern of the monomers. All the copolymers have been purified by a Soxhlet extraction before use and showed a number of average molecular weight values M_n of $>10 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules28093858/s1>, Figure S1–S15: UPS HeI spectra, UV/vis absorption spectra without degradation, PMIRRAS spectra, vibrational frequencies and assigned vibrations, PMIRRAS calculations, UV/vis spectra at different steps of degradation, linear fits of UV/vis absorbance, absorbance of carbonyl components, IR spectra of the carbonyl region, zoom into Figure 5, alkyl wavenumber shift vs. degradation, absorbed photon dose, reagents and methods [31,48,52–57].

Author Contributions: The manuscript was written through contributions of all authors. Conceptualization H.P.; data curation, investigation, S.B., T.K., F.T.; formal analysis, validation and visualization, S.B.; project administration, H.P., T.C., M.F. and U.S.; supervision, H.P., T.C. and U.S.; writing—original draft, S.B. and H.P.; writing—review and editing, S.B., M.F., T.K., F.T., U.S., T.C. and H.P.; funding acquisition, H.P., T.C. and U.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The work was supported by the German Research Council (PE 546/10-3, CH 132/24-3 and SCHE 410/24-3). The authors acknowledge support by the state of Baden-Württemberg through bwHPC and the German Research Foundation (DFG) through grant no INST 40/467-1 FUGG (JUSTUS cluster).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Additional data are available on request.

Acknowledgments: We are grateful to Elisa Krug, Vincent Fischer, geb. Lamparter, Sarah Klysch, Wafa Alnasser, Thomas Fischer and Carolin Schüle (all University of Tübingen) for the support of the experiments and valuable discussions.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Liu, C.H.; Xiao, C.Y.; Xie, C.C.; Li, W.W. Flexible organic solar cells: Materials, large-area fabrication techniques and potential applications. *Nano Energy* **2021**, *89*, 26. [CrossRef]
2. Bonnassieux, Y.; Brabec, C.J.; Cao, Y.; Carmichael, T.B.; Chabinyk, M.L.; Cheng, K.T.; Cho, G.; Chung, A.; Cobb, C.L.; Distler, A.; et al. The 2021 flexible and printed electronics roadmap. *Flex. Print. Electron.* **2022**, *6*, 023001. [CrossRef]
3. Armin, A.; Li, W.; Sandberg, O.J.; Xiao, Z.; Ding, L.M.; Nelson, J.; Neher, D.; Vandewal, K.; Shoaee, S.; Wang, T.; et al. A History and Perspective of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 42. [CrossRef]
4. Held, M.; Zakharko, Y.; Wang, M.; Jakubka, F.; Gannott, F.; Rumer, J.W.; Ashraf, R.S.; McCulloch, I.; Zaumseil, J. Photo- and electroluminescence of ambipolar, high-mobility, donor-acceptor polymers. *Org. Electron.* **2016**, *32*, 220–227. [CrossRef]
5. Bürgi, L.; Turbiez, M.; Pfeiffer, R.; Bienewald, F.; Kirner, H.-J.; Winnewisser, C. High-Mobility Ambipolar Near-Infrared Light-Emitting Polymer Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2217–2224. [CrossRef]
6. Cheng, P.; Zhan, X.W. Stability of organic solar cells: Challenges and strategies. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2544–2582. [CrossRef]
7. Aygül, U.; Egelhaaf, H.J.; Nagel, P.; Merz, M.; Schuppler, S.; Eichele, K.; Peisert, H.; Chassé, T. Photodegradation of C-PCPDTBT and Si-PCPDTBT: Influence of the Bridging Atom on the Stability of a Low-Band-Gap Polymer for Solar Cell Application. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 428–435. [CrossRef]
8. Tournebize, A.; Bussiere, P.O.; Rivaton, A.; Gardette, J.L.; Medlej, H.; Hiorns, R.C.; Dagron-Lartigau, C.; Krebs, F.C.; Norrman, K. New Insights into the Mechanisms of Photodegradation/Stabilization of P3HT:PCBM Active Layers Using Poly(3-hexyl-d(13)-Thiophene). *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4522–4528. [CrossRef]
9. Manceau, M.; Bundgaard, E.; Carlé, J.E.; Hagemann, O.; Helgesen, M.; Søndergaard, R.; Jørgensen, M.; Krebs, F.C. Photochemical stability of π -conjugated polymers for polymer solar cells: A rule of thumb. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4132–4141. [CrossRef]
10. Hintz, H.; Egelhaaf, H.J.; Peisert, H.; Chassé, T. Photo-oxidation and ozonization of poly(3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy. *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, *95*, 818–825. [CrossRef]
11. Rivaton, A.; Chambon, S.; Manceau, M.; Gardette, J.-L.; Lemaitre, N.; Guillerez, S. Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells. *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, *95*, 278–284. [CrossRef]
12. Manceau, M.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Guillerez, S.; Lemaitre, N. The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered. *Polym. Degrad. Stabil.* **2009**, *94*, 898–907. [CrossRef]
13. Martynov, I.V.; Inasaridze, L.N.; Troshin, P.A. Resist or Oxidize: Identifying Molecular Structure-Photostability Relationships for Conjugated Polymers Used in Organic Solar Cells. *ChemSuschem* **2022**, *15*, e202101336. [CrossRef] [PubMed]
14. Brabec, C.J. Organic photovoltaics: Technology and market. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *83*, 273–292. [CrossRef]
15. Yang, W.; Wang, W.; Wang, Y.; Sun, R.; Guo, J.; Li, H.; Shi, M.; Guo, J.; Wu, Y.; Wang, T.; et al. Balancing the efficiency, stability, and cost potential for organic solar cells via a new figure of merit. *Joule* **2021**, *5*, 1209–1230. [CrossRef]
16. Hintz, H.; Egelhaaf, H.J.; Luer, L.; Hauch, J.; Peisert, H.; Chassé, T. Photodegradation of P3HT-A Systematic Study of Environmental Factors. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 145–154. [CrossRef]
17. Manceau, M.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L. Involvement of Singlet Oxygen in the Solid-State Photochemistry of P3HT. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1823–1827. [CrossRef]
18. Jørgensen, M.; Norrman, K.; Gevorgyan, S.A.; Tromholt, T.; Andreasen, B.; Krebs, F.C. Stability of Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 580–612. [CrossRef]
19. Rabek, J.F. *Polymer Photodegradation*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1995.
20. Abdou, M.S.A.; Holdcroft, S. Mechanisms of photodegradation of poly(3-alkylthiophenes) in solution. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2954–2962. [CrossRef]
21. Liu, X.; Zhao, Y.; Zhang, X.; Zhou, G.; Zhang, S. Microstructures and interaction analyses of phosphonium-based ionic liquids: A simulation study. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4934–4942. [CrossRef]
22. Chen, L.; Mizukado, J.; Suzuki, Y.; Kutsuna, S.; Aoyama, Y.; Yoshida, Y.; Suda, H. An ESR study on superoxide radical anion generation and its involvement in the photooxidative degradation of poly-3-hexylthiophene in chlorobenzene solution. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *605–606*, 98–102. [CrossRef]
23. Morse, G.E.; Tournebize, A.; Rivaton, A.; Chassé, T.; Taviot-Gueho, C.; Blouin, N.; Lozman, O.R.; Tierney, S. The effect of polymer solubilizing side-chains on solar cell stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 11884–11897. [CrossRef] [PubMed]
24. Sai, N.; Leung, K.; Zadord, J.; Henkelman, G. First principles study of photo-oxidation degradation mechanisms in P3HT for organic solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8092–8099. [CrossRef]
25. Manceau, M.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Guillerez, S.; Lemaitre, N. Light-induced degradation of the P3HT-based solar cells active layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1315–1325. [CrossRef]
26. Silva, H.S.; Tournebize, A.; Begue, D.; Peisert, H.; Chasse, T.; Gardette, J.L.; Therias, S.; Rivaton, A.; Hiorns, R.C. A universal route to improving conjugated macromolecule photostability. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 54919–54923. [CrossRef]
27. Tournebize, A.; Dominguez, I.F.; Morse, G.E.; Taviot-Gueho, C.; Rivaton, A.; Peisert, H.; Chasse, T. Side chain structure and dispersity impact the photostability of low band gap polymers. *Polym. Degrad. Stabil.* **2017**, *146*, 155–160. [CrossRef]
28. Shen, D.E.; Lang, A.W.; Collier, G.S.; Osterholm, A.M.; Smith, E.M.; Tomlinson, A.L.; Reynolds, J.R. Enhancement of Photostability through Side Chain Tuning in Dioxothiophene-Based Conjugated Polymers. *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 1041–1051. [CrossRef]

29. Mateker, W.R.; Heumueller, T.; Cheacharoen, R.; Sachs-Quintana, I.T.; McGehee, M.D.; Wanan, J.; Beaujuge, P.M.; Liu, X.; Bazan, G.C. Molecular Packing and Arrangement Govern the Photo-Oxidative Stability of Organic Photovoltaic Materials. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6345–6353. [[CrossRef](#)]
30. Dupuis, A.; Wong-Wah-Chung, P.; Rivaton, A.; Gardette, J.L. Influence of the microstructure on the photooxidative degradation of poly(3-hexylthiophene). *Polym. Degrad. Stabil.* **2012**, *97*, 366–374. [[CrossRef](#)]
31. Bölke, S.; Batchelor, D.; Früh, A.; Lassalle-Kaiser, B.; Keller, T.; Trilling, F.; Forster, M.; Scherf, U.; Chassé, T.; Peisert, H. Influence of the Side Chain Structure on the Electronic Structure and Self-Organization Properties of Low Band Gap Polymers. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 15290–15301. [[CrossRef](#)]
32. Braun, S.; Salaneck, W.R.; Fahlman, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1450–1472. [[CrossRef](#)]
33. Debe, M.K. Extracting physical structure information from thin organic films with reflection absorption infrared spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 3354–3366. [[CrossRef](#)]
34. Pearce, H.A.; Sheppard, N. Possible importance of a metal-surface selection rule in interpretation of infrared-spectra of molecules adsorbed on particulate metals—Infrared-spectra from ethylene chemisorbed on silica-supported metal-catalysts. *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 205–217. [[CrossRef](#)]
35. Greenler, R.G. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310–315. [[CrossRef](#)]
36. Umemura, J. Reflection–Absorption Spectroscopy of Thin Films on Metallic Substrates. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2001.
37. Früh, A.; Rutkowski, S.; Akimchenko, I.O.; Tverdokhlebov, S.I.; Frueh, J. Orientation analysis of polymer thin films on metal surfaces via IR absorbance of the relative transition dipole moments. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *594*, 153476. [[CrossRef](#)]
38. Scharber, M.C.; Koppe, M.; Gao, J.; Cordella, F.; Loi, M.A.; Denk, P.; Morana, M.; Egelhaaf, H.-J.; Forberich, K.; Dennler, G.; et al. Influence of the Bridging Atom on the Performance of a Low-Bandgap Bulk Heterojunction Solar Cell. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 367. [[CrossRef](#)]
39. Adams, J.H. Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1970**, *8*, 1077–1090. [[CrossRef](#)]
40. Ljungqvist, N.; Hjertberg, T. Oxidative degradation of poly (3-octylthiophene). *Macromolecules* **1995**, *28*, 5993–5999. [[CrossRef](#)]
41. Alem, S.; Wakim, S.; Lu, J.; Robertson, G.; Ding, J.; Tao, Y. Degradation Mechanism of Benzodithiophene-Based Conjugated Polymers when Exposed to Light in Air. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2993–2998. [[CrossRef](#)]
42. Holdcroft, S. Photochain scission of the soluble electronically conducting polymer: Poly (3-hexylthiophene). *Macromolecules* **1991**, *24*, 2119–2121. [[CrossRef](#)]
43. Wexler, A.S. Infrared determination of structural units in organic compounds by integrated intensity measurements: Alkanes, alkenes and monosubstituted alkyl benzenes. *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 1725–1742. [[CrossRef](#)]
44. Dettinger, U.; Egelhaaf, H.-J.; Brabec, C.J.; Latteyer, F.; Peisert, H.; Chasse, T. FTIR Study of the Impact of PC[60]BM on the Photodegradation of the Low Band Gap Polymer PCPDTBT under O₂ Environment. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2299–2308. [[CrossRef](#)]
45. Gaber, B.P.; Petricolas, W.L. On the quantitative interpretation of biomembrane structure by Raman spectroscopy. *Biochim. Et Biophys. Acta (BBA)-Biomembr.* **1977**, *465*, 260–274. [[CrossRef](#)]
46. Snyder, R.G. Group Moment Interpretation of the Infrared Intensities of Crystalline n-Paraffins. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1744–1763. [[CrossRef](#)]
47. Snyder, R.G.; Hsu, S.L.; Krimm, S. Vibrational spectra in the C-H stretching region and the structure of the polymethylene chain. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1978**, *34*, 395–406. [[CrossRef](#)]
48. Zhou, W.; Zhu, S. ESR Study on Peroxide Modification of Polypropylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1130–1135. [[CrossRef](#)]
49. Cnudde, P.; De Wispelaere, K.; Vanduyfhuys, L.; Demuynck, R.; Van der Mynsbrugge, J.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V. How Chain Length and Branching Influence the Alkene Cracking Reactivity on H-ZSM-5. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9579–9595. [[CrossRef](#)]
50. Ratkiewicz, A.; Truong, T.N. Kinetics of the C–C bond beta scission reactions in alkyl radical reaction class. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 6643–6654. [[CrossRef](#)]
51. Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A.C.; Price, S.C.; Liu, S.; You, W. Development of Fluorinated Benzothiadiazole as a Structural Unit for a Polymer Solar Cell of 7% Efficiency. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2995–2998. [[CrossRef](#)]
52. Carlé, J.E.; Helgesen, M.; Zawacka, N.K.; Madsen, M.V.; Bundgaard, E.; Krebs, F.C. A comparative study of fluorine substituents for enhanced stability of flexible and ITO-free high-performance polymer solar cells. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2014**, *52*, 893–899. [[CrossRef](#)]
53. Bura, T.; Beaupre, S.; Legare, M.A.; Quinn, J.; Rochette, E.; Blaskovits, J.T.; Fontaine, F.G.; Pron, A.; Li, Y.N.; Leclerc, M. Direct heteroarylation polymerization: Guidelines for defect-free conjugated polymers. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3913–3925. [[CrossRef](#)]
54. Kim, J.; Yum, M.H.; Kim, G.H.; Lee, J.; Lee, S.M.; Ko, S.J.; Kim, Y.; Dutta, G.K.; Moon, M.; Park, S.Y.; et al. Synthesis of PCDTBT-Based Fluorinated Polymers for High Open-Circuit Voltage in Organic Photovoltaics: Towards an Understanding of Relationships between Polymer Energy Levels Engineering and Ideal Morphology Control. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7523–7534. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

55. Wang, Q.F.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F. Palladium-Catalyzed Dehydrohalogenative Polycondensation of 2-Bromo-3-hexylthiophene: An Efficient Approach to Head-to-Tail Poly(3-hexylthiophene). *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420–11421. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
56. Campeau, L.C.; Parisien, M.; Leblanc, M.; Fagnou, K. Biaryl synthesis via direct arylation: Establishment of an efficient catalyst for intramolecular processes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9186–9187. [[CrossRef](#)]
57. Keller, T.; Gahlmann, T.; Riedl, T.; Scherf, U. Direct Arylation Polycondensation (DAP) Synthesis of Alternating Quaterthiophene-Benzothiadiazole Copolymers for Organic Solar Cell Applications. *Chempluschem* **2019**, *84*, 1249–1252. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
58. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 16 Rev. C.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

SUPPLEMENTARY MATERIALS

The Influence of the Side Chain Structure on the Photostability of Low Band Gap Polymers

Sven Bölke¹, **Tina Keller**², **Florian Trilling**², **Michael Forster**², **Ullrich Scherf**²,
Thomas Chassé¹ and **Heiko Peisert**^{1,*}

¹ Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität
Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

² Makromolekulare Chemie (*buwMakro*) und Wuppertal Center for Smart Materials
and Systems (CM@S), Bergische Universität Wuppertal, Gausstrasse 20,
42119 Wuppertal, Germany

* Correspondence: heiko.peisert@uni-tuebingen.de

Content

- UPS HeI spectra
- UV/vis absorption spectra without degradation
- PMIRRAS spectra
- vibrational frequencies and assigned vibrations
- PMIRRAS calculations
- UV/vis spectra at different steps of degradation
- linear fits of UV/vis absorbance
- absorbance of carbonyl components
- IR spectra of the carbonyl region
- zoom into Figure 5
- alkyl wavenumber shift vs. degradation
- absorbed photon dose
- reagents and methods.

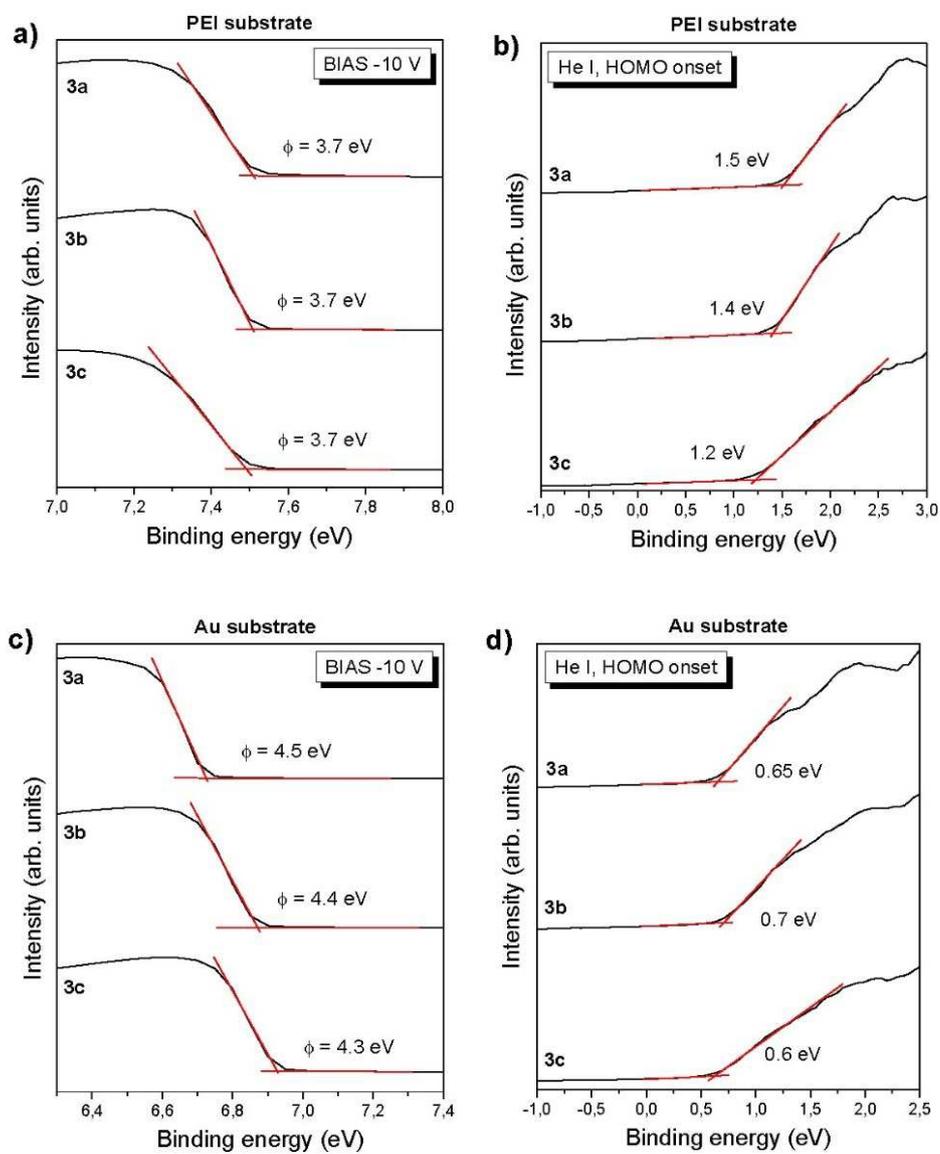


Figure S1. UPS He I spectra for determination of work function and HOMO onset on Au ($\Phi = 5.2 \pm 0.1$ eV) and PEI ($\Phi = 3.3$ eV) substrate.

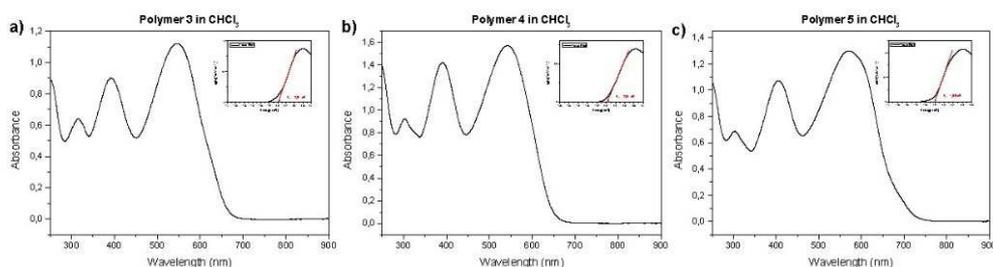


Figure S2. UV/vis spectra of polymers in chloroform and Tauc plot for determination of E_g^{opt} as inset.

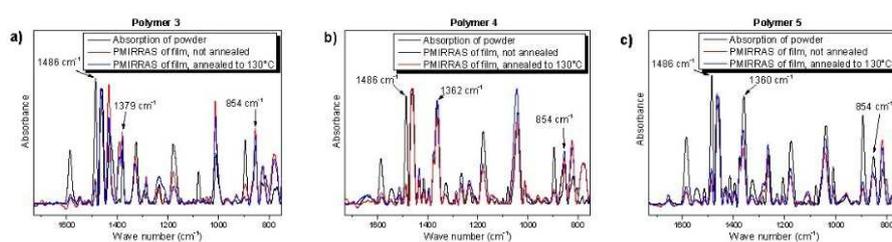


Figure S3. PMIRRAS spectra of KBr pellets and (annealed) thin films with wavenumbers of bands used for orientation determination.

Table S1. Vibrational frequencies (cm^{-1}) and their assigned vibrations obtained from DFT calculations.

3a	3b	3c	assignments
780	780	779	N=S=N/C-C/C=C/C-S str
814	804	804	N=S=N/C-C/C=C/C-F str sym (BT)
-	820	818	N=S=N/C-C/C=C/C-F str sym (BT), C-H bending ip (T)
827	-	-	N=S=N/C-C/C=C/C-S str, C-H bending oop (T/BDT)
854	854	854	N=S=N/C-C/C=C str as (BT), C-H bending oop (T/BDT)
894	894	894	C-C/C=C/C-S str as (T/BDT), CH ₂ rocking
1012	1012	1011	N=S=N/C-C/C=C/C-F str sym (BT)
-	1041	1041	C-C/C=C/C-O str (BDT)

1060	1060 (shoulder)	1060 (shoulder)	CH bending ip, C-C/C=C/C-F/C-S str (T/BT)
1081	1080	1079	CH ₂ twisting, C-C/C=C str (T)
1178	1182	1178	C-H bending ip (T/BDT), C-C/C=C/C-F/C-S str (T/BT)
1211	1212	1207	C-H bending ip/str (T/BDT)
1236	1234	1231	CH ₂ twisting, C-H bending ip
1285	1285	1285	CH ₂ wagging, C-C/C=C str (BT)
1324	1326	1328	C-C/C=C str (T/BT/BDT), C=N str (BT)
1362	1362	1360	CH ₂ wagging, C-C/C=C str (BDT)
1379	1377	1378	C-C/C=C str (T/BT)
1393	1395	1395	CH ₃ umbrella
1419	1416	1416	C-C/C=C str (T/BT/BDT), C-H bending ip (T/BDT)
1432	1433	1434	C-C/C=C str (T/BT/BDT); CH ₂ twisting/wagging (only polymer 3b and 3c)
1459	1460	1458	C-C/C=C str (T/BT/BDT)
1486	1486	1486	C=N str as (BT), C-C/C=C str (T/BDT)
1542	1544	1540	C-C/C=C str as (T/BT/BDT), C-H bending ip (T)
1585	1586	1585	C-C/C=C str as (T/BT)

For determination of the molecular orientation with PMIRRAS, the Euler angles Ψ (angle of x rotated around the surface normal) and θ (angle between z and the surface normal) of the

molecule's internal cartesian coordinates with respect to the surface normal were calculated according to equations (1) and (2) with the intensity ratio r :

$$\sin^2\psi = \frac{1}{1+r(zx)} \quad (1)$$

$$\sin^2\theta = \frac{1+r(zx)}{1+r(yx)+r(zx)} \quad (2)$$

x is the intensity of the IR signal at 1486 cm^{-1} , y at 854 cm^{-1} and z at 1361 cm^{-1} (1379 cm^{-1} for 3a).

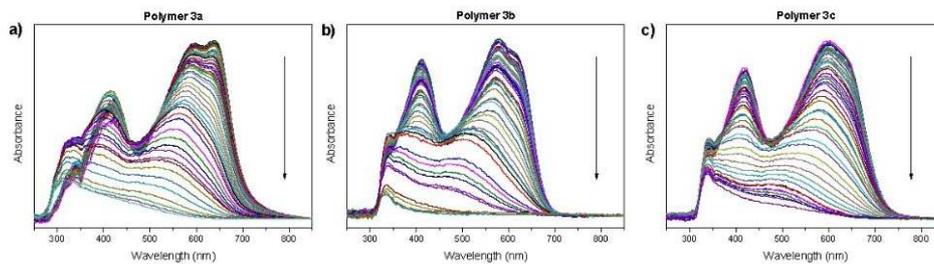


Figure 54. UV/vis spectra of polymer group 3 without degradation (spectrum with highest absorbance, respectively) and at different steps of degradation, whereas the arrow indicates the progress of degradation(time).

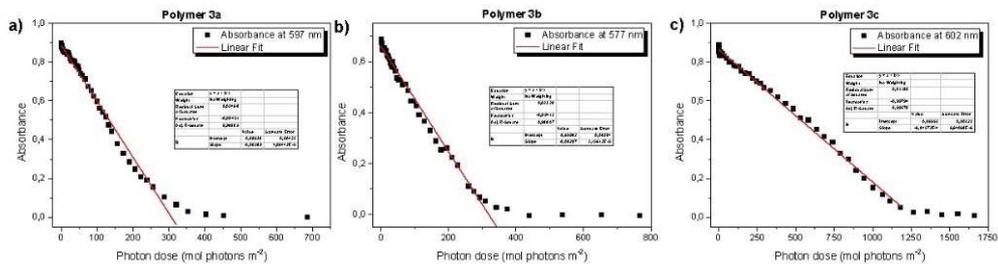


Figure 55. Linear fits of UV/vis absorbance intensities decreasing while irradiation with white light.

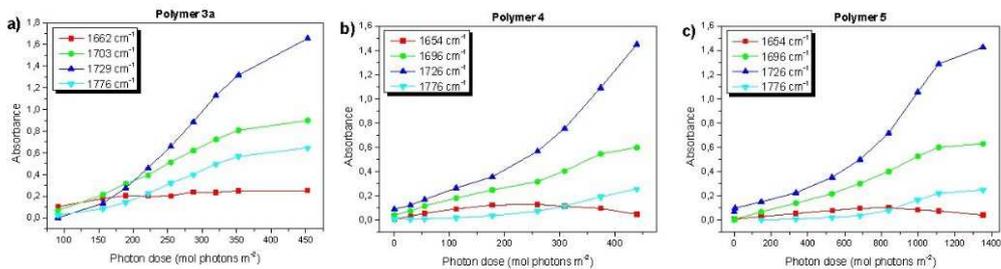


Figure 56. Absorbance of carbonyl components as fitted in Figure 3 of the manuscript at different stages of photooxidation.

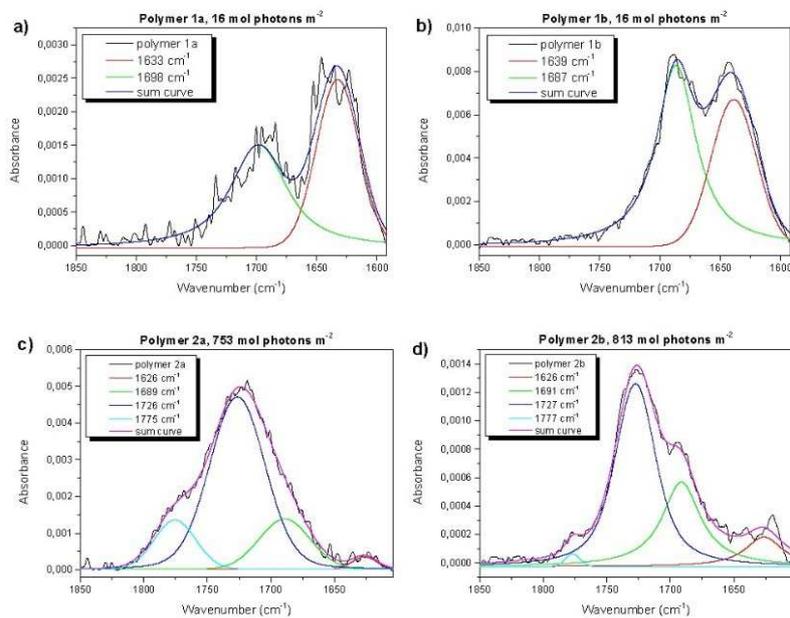


Figure S7. IR spectra of the carbonyl region of polymers 1 and 2 at medium degradation times.

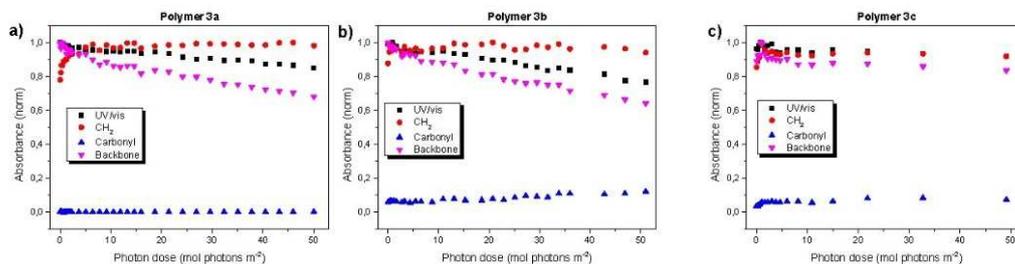


Figure S8. Zoom into Figure 5.

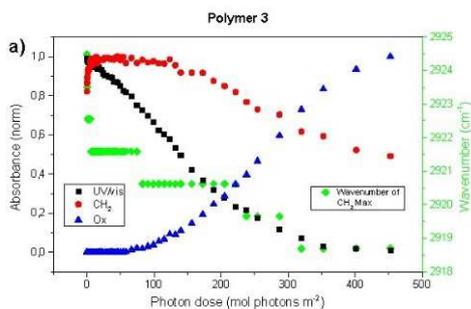


Figure S9. Correlation of alkyl wavenumber shift and degradation/conformation change for polymer 3a.

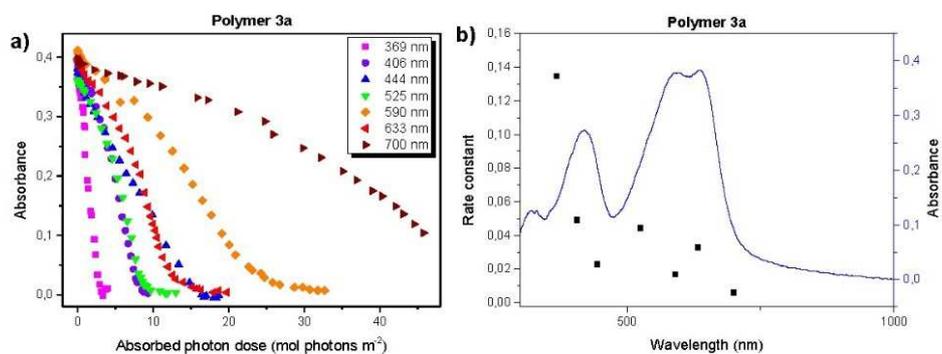


Figure S10. a) Wavelength dependent absorbance applied against absorbed photon dose calculated after equation 1 and b) rate constants obtained from linear fits of a) compared to the UV/vis absorbance.

$$N_{abs} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_{inc}(\lambda) \cdot (1 - 10^{-A_\lambda}) d\lambda \text{ (eq. 1)}$$

- N_{abs} = amount of absorbed photons
- N_{inc} = amount of incident photons
- A_λ = Absorbance at wavelength λ

Synthesis of the studied polymers

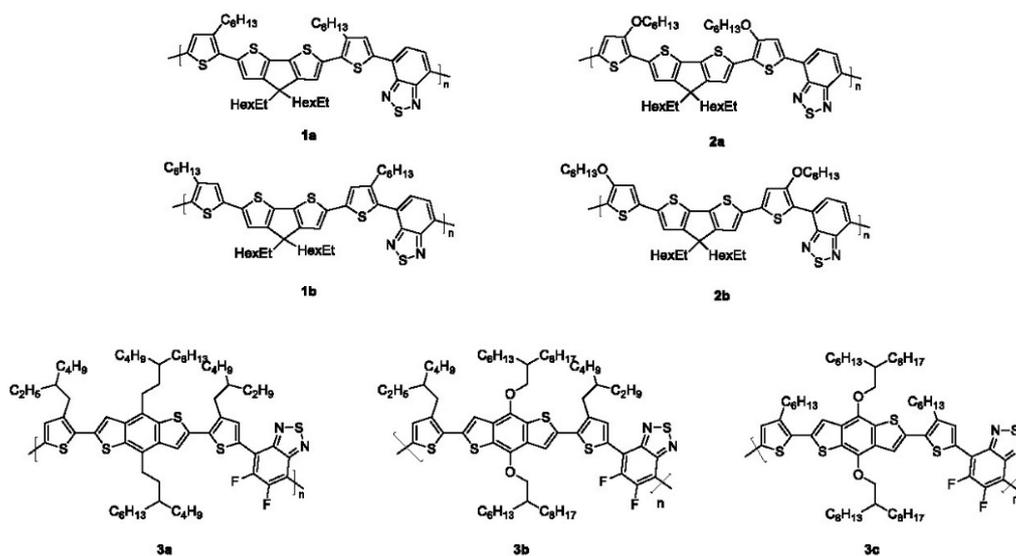


Figure S11. Overview of the synthesized low bandgap (LBG) polymers.

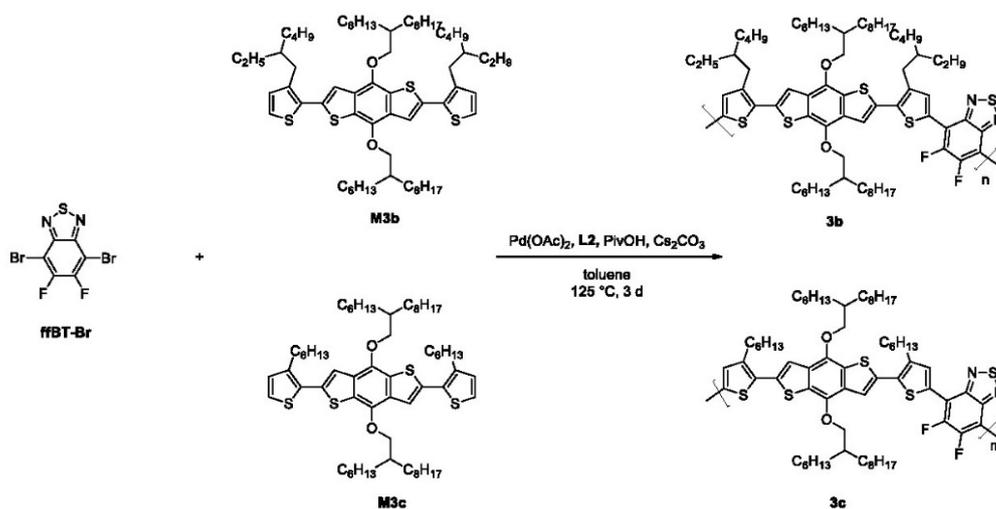


Figure S12. Synthesis of LBG polymers **3b** and **3c** via a direct arylation protocol⁴, **L2** = Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenylene] phosphine.

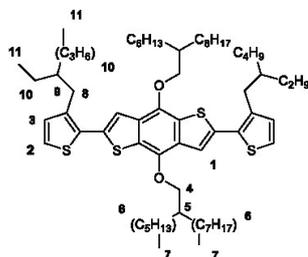
Reagents and Methods

The polymers **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a**^{31,48,52} as well as 4,7-dibromo-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole⁵⁴, and tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphine⁵³ were synthesized according to literature procedures or modifications of them.

The polymers **3b** and **3c** were generated in a direct arylation polycondensation (DAP) with 4,7-dibromo-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole and 4,8-bis[(2-hexyldecyl)-oxy]-2,6-bis-[3-(2-ethylhexylthiophen-2-yl)]-benzo-[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (M3b), or 4,8-bis[(2-hexyl-decyl)oxy]-2,6-bis-[3-(hexylthiophen-2-yl)]-benzo-[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (M3c), respectively.^{55,56,57}

2-Bromo-3-hexylthiophene, 2-bromo-3-(2-ethylhexyl)thiophene, palladium acetate, tetrakis-(triphenylphosphine) palladium(0), pivalic acid, and cesium carbonate and all solvents were purchased from TCI Europe Research Chemicals, Thermo Fisher Scientific and used as received. The reactions were carried out under an argon atmosphere by use of standard Schlenk techniques. The NMR spectra were recorded on Bruker Avance 400 or Avance III 600 spectrometers. Molecular weights were determined by gel permeation chromatographic analysis (GPC) with a PSS/SECcurity GPC System utilized PS-columns (two columns, 5 μm gel, pore widths mixed bed linear) connected with UV/Vis and RI detection. All GPC analyses were performed on solutions of the polymers in THF or chloroform at 30 °C (concentration of the polymer: approx. 1.0 g/L). The calibration was based on polystyrene standards with narrow molecular weight distribution. The HOMO energy levels of the polymers were determined by photoelectron spectroscopy under atmospheric conditions using a Riken Keiki photoelectron spectrometer (AC-2).

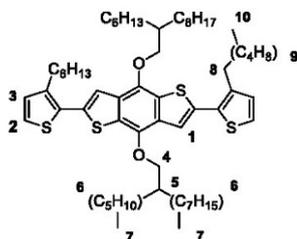
Synthesis of 4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis-[3-(2-ethylhexylthiophen-2-yl)]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (M3b)



Under inert gas atmosphere and exclusion of light 2,6-bis(trimethylstannyl)-4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (2.0 g, 2.0 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in 25 mL of dry toluene, and 2-bromo-3-(2-ethylhexyl)thiophene (1.41 g, 5.0 mmol, 2.5 eq.) was added. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.19 g, 0.2 mmol, 0.04 eq.) was dissolved in 10 mL of dry toluene under exclusion of light and added to the reaction mixture. The reaction mixture was heated under reflux at 135 °C for 12 h. Subsequently, the solvent was removed. After purification by column chromatography over silica gel using *n*-hexane as eluent, the product was obtained as a yellow oil in a yield of 42% (0.89 g, 0.8 mmol).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7.43 (s, 2H, H₁), 7.28 (d, J = 5.2 Hz, 2H, H₃), 6.98 (d, J = 5.2 Hz, 2H, H₂), 4.19 (d, J = 6.6 Hz, 4H, H₄), 2.63 (d, J = 7.1 Hz, 4H, H₈), 1.77-1.71 (m, 4H, H_{5/9}), 1.57-1.25 (m, 68H, H_{6/10}), 0.92-0.84 (m, 24H, H_{7/11}). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 144.1, 140.1, 136.3, 132.0, 131.4, 131.2, 130.1, 125.1, 119.0, 76.7, 40.7, 39.5, 32.2, 31.6, 30.4, 30.1, 30.0, 29.7, 29.0, 27.3, 27.3, 23.4, 23.0, 14.5, 14.5, 11.2. MS (APCI): m/z [M+H]⁺ = 953.6444 (calc. m/z [M+H]⁺ = 953.6427) [C₅₈H₉₆O₂S₄+H].

Synthesis of 4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis-(3-hexylthiophene-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene (M3c)



Under inert gas atmosphere and exclusion of light, 2,6-bis(trimethylstannyl)-4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (0.99 g, 1.0 mmol, 1.0 eq.) and 2-bromo-3-hexylthiophene (0.61 g, 2.5 mmol, 2.5 eq.) were dissolved in 12 mL of dry toluene. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.09 g, 0.1 mmol, 0.1 eq.) was dissolved in 5 mL of dry toluene under exclusion of light and added. The reaction mixture was stirred for 12 h at 135 °C. After cooling to room temperature, the solvent was removed. Column chromatographic purification was carried out over silica gel with *n*-hexane as eluent. The product was obtained as a yellow oil in a yield of 40% (0.40 g, 0.4 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 7.44 (s, 2H, H_1), 7.28 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H, H_3), 7.01 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H, H_2), 4.20 (d, $J = 5.2$ Hz, 4H, H_4), 2.91-2.87 (m, 4H, H_8), 1.86-1.85 (m, 2H, H_5), 1.69-1.27 (m, 64H, $\text{H}_{6/9}$), 0.89-0.86 (m, 18H, $\text{H}_{7/10}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 144.0, 143.8, 141.3, 133.0, 132.1, 130.8, 130.8, 124.8, 118.5, 76.5, 39.4, 32.2, 32.0, 31.7, 30.0, 29.7, 29.6, 27.3, 23.1, 23.0, 23.0, 14.5, 14.5. MS (APCI): m/z [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ = 1003.6535 (calc. m/z [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ = 1003.6522) [$\text{C}_{62}\text{H}_{98}\text{O}_2\text{S}_4+\text{H}$].

Synthesis of polymer 3b

In a flame-dried microwave vessel with stirring bar and septum 4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis[3-(2-ethylhexylthien-2-yl)]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (400.0 mg, 376 μmol , 1.0 eq.), 4,7-dibrom-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazole (124.0 mg, 376 μmol , 1.0 eq.), tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphine (45.0 mg, 75 μmol , 0.2 eq.), palladium acetate (4.2 mg, 19 μmol , 0.05 eq.), pivalic acid (38.4 mg, 376 μmol , 1.0 eq.) and cesium carbonate (358.4 mg, 1.1 mmol, 3.0 eq.) were dissolved in 3,5 ml of dry toluene and stirred for 72 h at 125 °C. After cooling to room temperature, the solvent was removed. Then it was taken up in a few ml chloroform. The crude polymer was precipitated into cold methanol and then filtered off. Via Soxhlet extraction, the polymer was fractionated successively with methanol, acetone, ethyl acetate, *n*-hexane, dichloromethane, chloroform and chlorobenzene. The polymer was obtained in the form of a purple colored solid in a yield of 79 % **3b** (364.7 mg, 296 μmol , in the *n*-hexane fraction).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8.24-8.18 (m, 2H), 7.68-7.62 (m, 2H), 4.34-4.16 (m, 4H), 2.95-2.85 (m, 4H), 1.93-1.24 (m, 72 H), 0.94-0.82 (m, 24H) [Homocoupling defect signals: BT-BT: 8.8, 8.3 ppm, BDT-DT: 7.8-6.7 ppm]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 144.5, 140.9, 138.5, 138.1, 137.1, 135.6, 132.2, 130.8, 130.2, 128.9, 126.6, 119.9, 77.5, 40.8, 39.8, 34.3, 33.2, 32.1, 31.9, 30.3, 30.1, 29.8, 29.4, 29.1, 27.7, 27.3, 26.8, 23.3, 23.0, 22.8, 14.2. GPC (chloroform): M_n [g/mol] = 17,100, M_w [g/mol] = 23,900, PDI = 1.4. UV/Vis (o-DCB): $\lambda_{\text{max.abs}}$ [nm] = 393, 541. PL (o-DCB) $\lambda_{\text{max.em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 560$ nm) = 698. UV/Vis (film) $\lambda_{\text{max.abs.}}$ [nm] = 418, 587, 623. PL: ($\lambda_{\text{exc.}} = 560$ nm): $\lambda_{\text{max.em.}}$ [nm] = 705 (film). PESA (AC2): E_{HOMO} = -5.11 eV; E_{LUMO} = -3.0 eV.

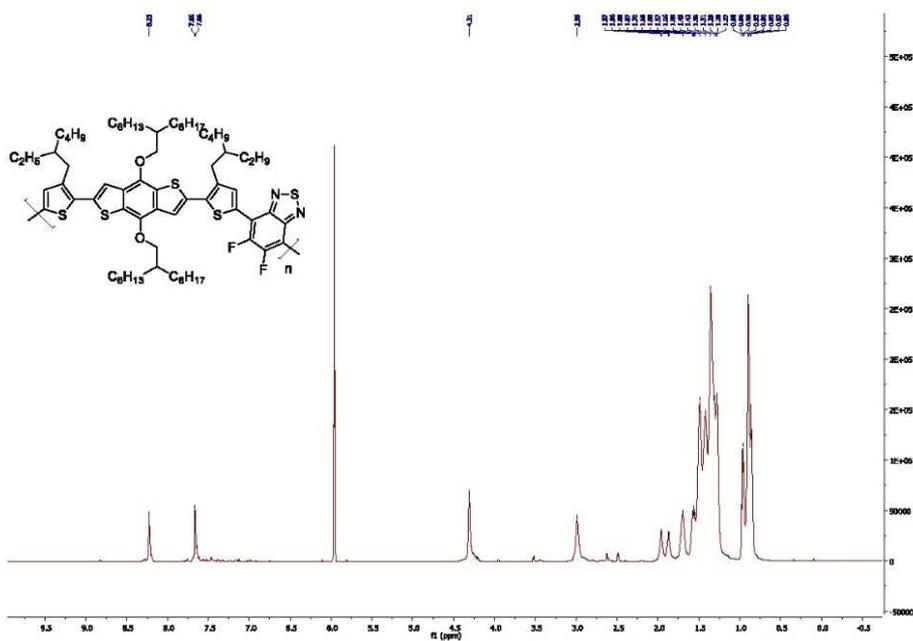


Figure S13. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polymer **3b** measured in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (600MHz).

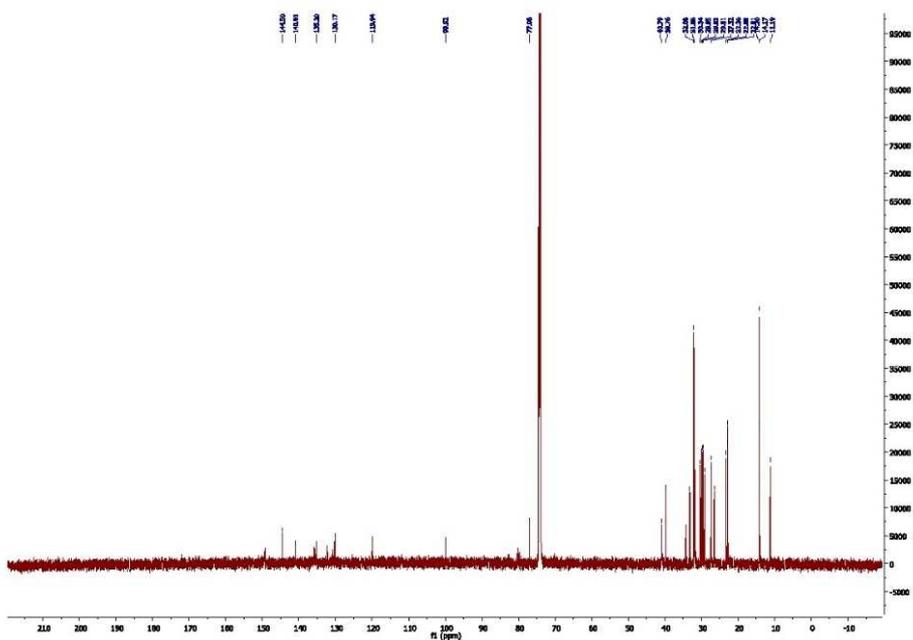


Figure S14. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of polymer **3b** measured in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (151MHz).

Synthesis of polymer **3c**

In a flame-dried microwave vessel with stirring bar and septum 4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis(3-hexylthien-2-yl)]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (389.9 mg, 388 μmol , 1.0 eq.), 4,7-dibrom-5,6-

difluor-2,1,3-benzothiadiazole (128.0 mg, 388 μmol , 1.0 eq.), tris[2-(cyclohexyl-methoxy)phenyl]-phosphine (46.5 mg, 78 μmol , 0.2 eq.), palladium acetate (4.4 mg, 19 μmol , 0.05 eq.), pivalic acid (39.6 mg, 388 μmol , 1.0 eq.) and cesium carbonate (391.0 mg, 1.2 mmol, 3.0 eq.) were dissolved in 4 ml of dry toluene and stirred for 72 h at 125 $^{\circ}\text{C}$. After cooling to room temperature, the solvent was removed. Then it was taken up in a few ml chloroform. The crude polymer was precipitated in to cold methanol and then filtered off. By Soxhlet extraction, the polymer was fractionated successively with methanol, acetone, ethyl acetate, n-hexane, dichloromethane, chloroform and chlorobenzene. The polymer was obtained in the form of a purple colored solid in a yield of 49 % for **3c** (222.1 mg, 189 μmol , in the chloroform fraction).

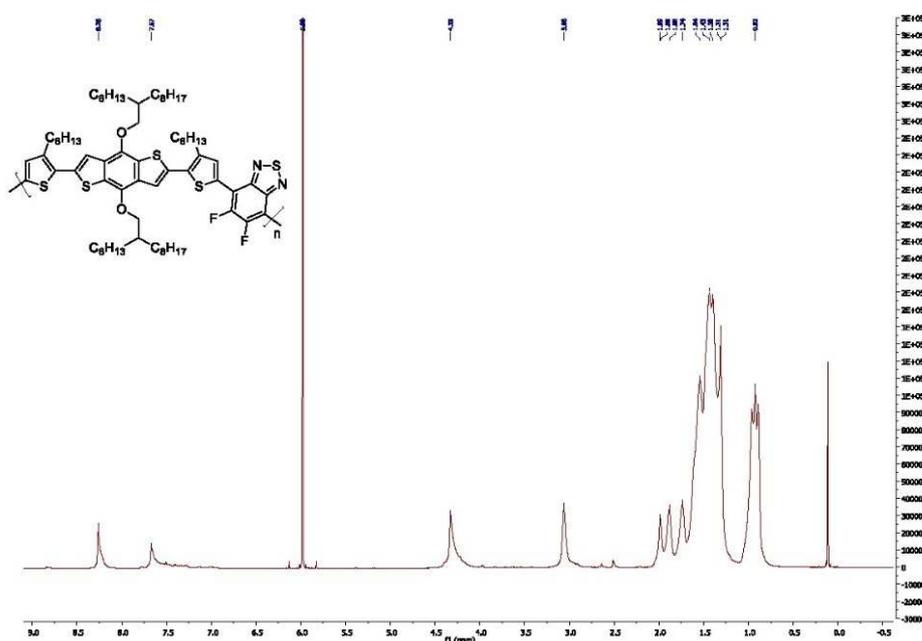


Figure S15. ^1H -NMR spectrum of polymer **3c** measured in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (600MHz). (^{13}C -NMR spectrum of suitable could not be recorded due to solubility limitations).

^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8.30-8.10 (m, 2H), 7.71-7.53 (m, 2H), 4.37-4.15 (m, 4H), 3.04-2.86 (m, 4H), 1.96-1.29 (m, 66H), 0.94-0.87 (m, 18H) [Homocoupling defect signals: BT-BT: 8.82, 8.32 ppm, BDT-DT: 7.51-6.90 ppm]. GPC (chloroform): M_n [g/mol] = 16,700, M_w [g/mol] = 58,500, PDI = 3.5. UV/Vis (o-DCB): $\lambda_{\text{max.abs}}$ [nm] = 405, 562. PL (o-DCB) $\lambda_{\text{max.em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 380 nm) = 706. UV/Vis (film) $\lambda_{\text{max.abs.}}$ [nm] = 423, 607, 643. PL: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 580 nm): $\lambda_{\text{max.em.}}$ [nm] = 737 (film). PESA (AC2): E_{HOMO} = -4.95 eV; E_{LUMO} = -2.95 eV.

References (numbers refer to the main manuscript):

31. Bölke, S.; Batchelor, D.; Früh, A.; Lassalle-Kaiser, B.; Keller, T.; Trilling, F.; Forster, M.; Scherf, U.; Chassé, T.; Peisert, H., Influence of the Side Chain Structure on the Electronic Structure and Self-Organization Properties of Low Band Gap Polymers. *ACS Applied Energy Materials* **2022**, *5*, (12), 15290-15301.
48. Zhou, H. X.; Yang, L. Q.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S. B.; You, W., Development of Fluorinated Benzothiadiazole as a Structural Unit for a Polymer Solar Cell of 7% Efficiency. *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, (13), 2995-2998.

52. Carlé, J. E.; Helgesen, M.; Zawacka, N. K.; Madsen, M. V.; Bundgaard, E.; Krebs, F. C., A comparative study of fluorine substituents for enhanced stability of flexible and ITO-free high-performance polymer solar cells. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2014**, *52*, (13), 893-899.
53. Bura, T.; Beaupre, S.; Legare, M. A.; Quinn, J.; Rochette, E.; Blaskovits, J. T.; Fontaine, F. G.; Pron, A.; Li, Y. N.; Leclerc, M., Direct heteroarylation polymerization: guidelines for defect-free conjugated polymers. *Chemical Science* **2017**, *8*, (5), 3913-3925.
54. Kim, J.; Yun, M. H.; Kim, G. H.; Lee, J.; Lee, S. M.; Ko, S. J.; Kim, Y.; Dutta, G. K.; Moon, M.; Park, S. Y.; Kim, D. S.; Kim, J. Y.; Yang, C., Synthesis of PCDTBT-Based Fluorinated Polymers for High Open-Circuit Voltage in Organic Photovoltaics: Towards an Understanding of Relationships between Polymer Energy Levels Engineering and Ideal Morphology Control. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, (10), 7523-7534.
55. Wang, Q. F.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F., Palladium-Catalyzed Dehydrohalogenative Polycondensation of 2-Bromo-3-hexylthiophene: An Efficient Approach to Head-to-Tail Poly(3-hexylthiophene). *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, (33), 11420-11421.
56. Campeau, L. C.; Parisien, M.; Leblanc, M.; Fagnou, K., Biaryl synthesis via direct arylation: Establishment of an efficient catalyst for intramolecular processes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, (30), 9186-9187.
57. Keller, T.; Gahlmann, T.; Riedl, T.; Scherf, U., Direct Arylation Polycondensation (DAP) Synthesis of Alternating Quaterthiophene-Benzothiadiazole Copolymers for Organic Solar Cell Applications. *Chempluschem* **2019**, *84*, (9), 1249-1252.

Article

Influence of Backbone Ladderization and Side Chain Variation on the Orientation of Diketopyrrolopyrrole-Based Donor-Acceptor Copolymers

Sven Bölke ¹, Andreas Früh ¹ , Florian Trilling ² , Michael Forster ², Ullrich Scherf ² , Thomas Chassé ¹ 
and Heiko Peisert ^{1,*} 

- ¹ Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany; frueh.andreas@gmail.com (A.F.)
² Makromolekulare Chemie (*buwMakro*) und Wuppertal Center for Smart Materials and Systems (CM@S), Bergische Universität Wuppertal, Gausstrasse 20, 42119 Wuppertal, Germany; mforster@uni-wuppertal.de (M.F.)
 * Correspondence: heiko.peisert@uni-tuebingen.de

Abstract: Ladder polymers with poly(diketopyrrolopyrrole) (DPP) moieties have recently attracted enormous interest for a large variety of opto-electronic applications. Since the rigidity of the backbone increases with ladderization, a strong influence on the self-organization of thin films is expected. We study the molecular orientation of DPP-based ladder polymers in about 50 nm thin films using polarization modulation-infrared reflection-absorption spectroscopy (PM-IRRAS). Exemplarily, for one polymer, the orientation in thicker films is qualitatively investigated by infrared spectroscopy in transmission. Further, this method allows us to rule out the effects of a possible azimuthal ordering, which would affect the analysis of the orientation by PM-IRRAS. For all polymers, the long axis of the polymer backbone is preferentially oriented parallel to the substrate surface, pointing to a high degree of ordering. It is suggested that the choice of the side chains might be a promising way to tune for face-on and edge-on orientations. The exemplarily performed investigation of interface properties on substrates with different work functions suggests that the choice of the side chains has a minor effect on the interfacial electronic interface structure.

Keywords: low band gap polymers; orientation; UV/vis; FTIR; PM-IRRAS; benzodithiophene; benzothiadiazole



Citation: Bölke, S.; Früh, A.; Trilling, F.; Forster, M.; Scherf, U.; Chassé, T.; Peisert, H. Influence of Backbone Ladderization and Side Chain Variation on the Orientation of Diketopyrrolopyrrole-Based Donor-Acceptor Copolymers. *Molecules* **2023**, *28*, 6435. <https://doi.org/10.3390/molecules28186435>

Academic Editor: Domenico Lombardo

Received: 7 August 2023
 Revised: 29 August 2023
 Accepted: 31 August 2023
 Published: 5 September 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Poly(diketopyrrolopyrrole) (DPP)-based ladder polymers (LPs) have attracted enormous interest in a broad field of applications. For cancer therapy and imaging, properties such as high thermal and photochemical stability, efficient generation of reactive oxygen species, easy functionalization, and tunable photophysical properties are of particular interest [1]. The large variety of opto-electronic applications includes solar cells, field-effect transistors, and thermoelectric devices [2–7]. Cyano-substituted benzochalcogenadiazole and DPP allow the development of high-efficiency n-type organic thermoelectrics [8]. An exceptionally high charge mobility for high-performance electronics was recently observed [9]. In addition, they have the potential to reduce the energy consumption and costs of industrial chemical separations [10] and can be highly enantioselective [11]. Even polymer lasers and all-optical devices based on the principle of strong light–matter coupling are possible and under investigation [12].

It is well known that the properties of low band gap (LBG) polymers in devices are strongly influenced by their morphology and ability for self-organization in thin films. In the case of LP, beside the kind and position of side chains, the degree of ladderization can also strongly affect the aggregation in thin films [13–15]. The crystallinity and the

detailed molecular orientation of thin films can substantially affect the field-effect electron mobility [16]. The tuning of aggregation properties allows the increase of the open circuit voltage and short-circuit current density in organic solar cells, resulting in an enhancement of the power conversion efficiency [7].

We study the molecular orientation of DPP-based donor-acceptor copolymers, denoted as 1a, 1b, 2a, 2b, and 2c (the number refers to the DPP-unit size and the letter refers to the type of the thiophene-extended unit) (Figure 1). We use infrared (IR) spectroscopy for the determination of the molecular orientation in thin films. Principally, the method can be applied through reflection or transmission. Since IR spectroscopy is available in many laboratories, this method might be increasingly applied in the future for orientation studies. In the case of infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS, also called RAIRS: reflection-absorption infrared spectroscopy), the surface sensitivity and signal/noise ratio can be distinctly increased if polarized IR radiation is modulated between parallel (p-) and perpendicular (s-) polarization with respect to the incident reflection plane [17]. This method is called polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy (PM-IRRAS). For the determination of the molecular orientation in (ultra) thin films, IRRAS utilizes the surface selection rule, causing a drastic suppression of molecular vibrations with an oscillating dipole moment parallel to the (metallic) surface (e.g., Refs. [18–21]). The angle of incidence of the IR radiation is typically close to grazing incidence (ca. $\sim 80^\circ$), which also delivers the maximal intensity. PM-IRRAS is used in the present study for the determination of the orientation of the molecular backbone of polymers shown in Figure 1. Additional investigations were performed by IR spectroscopy in transmission.

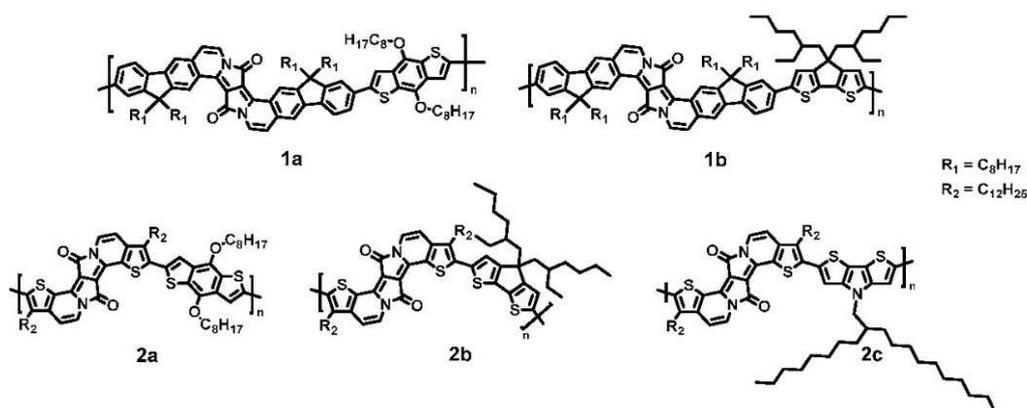


Figure 1. Chemical structures of investigated DPP-based step-ladder copolymers with different backbones (1 vs. 2) and side chains (a vs. b vs. c). Note, that also due to the different backbone structure, side chains a and b are not exactly the same.

2. Results and Discussion

2.1. Choice of Polymers and Characterization

The DPP polymers 2a, 2b, and 2c (Figure 1) possess an extended π -system (with thiophen), so-called π -expanded DPPs (EDPPT); polymers 1a and 1b are structurally based on fluorene-extended EDPP derivatives. Side chains (-alkyl and -alkoxy) were varied. The choice of these structures was motivated by the crucial role of ladderization in the ability of self-organization in thin films as well as the reduced energy gaps between the highest occupied orbital (HOMO) and the lowest unoccupied orbital (LUMO) in the case of thiophene-extended units [22]. The optical band gap (E_g) is about 2.1 eV for polymers 1 and 1b and 1.6–1.7 eV for polymers 2 [22]. Exemplarily for polymers 2a and 2c, interface properties on the high work function (Φ) material gold ($\Phi = 5.2 \pm 0.1$ eV) and the low work function material polyethylenimine (PEI, $\Phi = 3.3$ eV) were investigated by ultraviolet

photoelectron spectroscopy (UPS). The resulting energy level alignment diagrams are shown in Figure 2, and the related UPS spectra in Figure S1 (Supplementary Materials). The ionization potential (IP), i.e., the energy separation between the vacuum level and the HOMO onset, is 4.7 ± 0.1 eV and thus typical for p-type materials (cf. Refs. [23–25]). Clearly visible in Figure 2, the energy level alignment at the studied interfaces does not follow a vacuum level alignment regime; dipoles are formed in all cases, and a so-called “pinning” of energy levels is observed. For gold, the pinning level on gold is found at 0.6 eV (Figure 2) and on PEI at 1.1 and 0.9 eV for polymers 2a and 2c, respectively. In the frame of the integer charge transfer (ICT) model [26–28], such pinning positions can be interpreted as the pinning at geometrically fully relaxed positive (negative) polaron levels. In the case of a high work function material (gold), an electron is transferred from the HOMO to the substrate, and a level is formed called the positive integer charge transfer level ICT^+ . In contrast, in the case of a low-work-function material, a charge transfer in the opposite direction takes place, and the negative ICT^- is formed. These charge transfer levels are relevant for transport properties. They are similar for polymers 2a and 2c, indicating that the variation of the side chain has only small effects on the electronic (interface) properties.

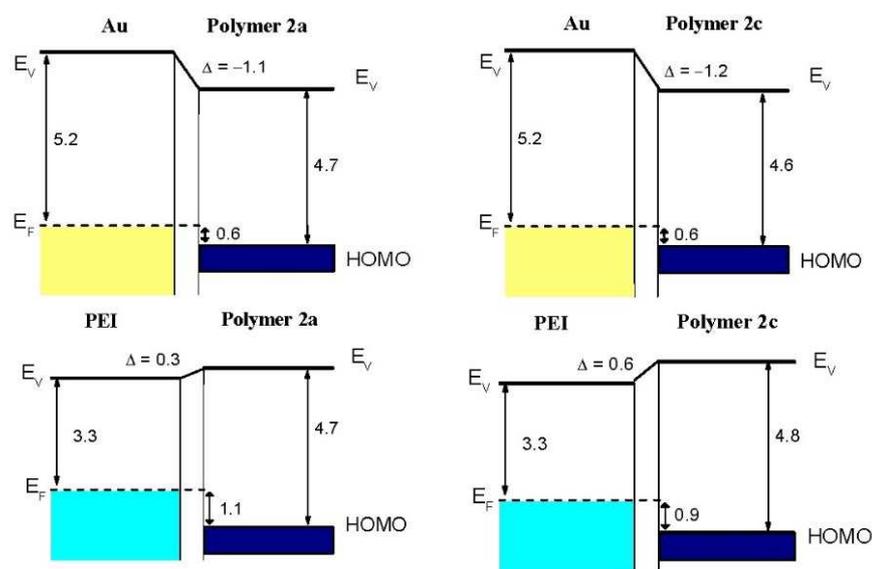


Figure 2. Schematic energy level diagrams of polymers 2a and 2c on Au and PEI. All values given in eV. The pinning positions (difference between the HOMO energy and the Fermi level E_F of the substrate) are similar for both polymers on high- or low-work-function materials. Such pinning positions can be related to positive or negative polaron levels.

2.2. Molecular Orientation of Polymers in Thin Films Determined by PM-IRRAS

Infrared spectroscopy in reflection, and in particular PM-IRRAS, is meanwhile well-established for the determination of the molecular orientation, especially for ultrathin films ranging from monolayer coverages to 50–100 nm (e.g., Refs. [20,29–33]). For thicker films, the film thickness has to be considered for a quantitative evaluation of the data [34]. For the relative data analysis method (as used here), a reference with random orientation (i.e., an average of all possible orientations) is used. In our case, a well-ground polymer powder was pressed into KBr.

First, we define the two coordinate systems used in the following discussion of molecular orientation (Figure 3). The first one is a three-dimensional XYZ-system related to the molecule, where in the XY-plane the polymer backbone is situated. The Z-vector is orthogonal to this plane (see Figure 3a, capital letters). We note that a small bending in the

molecular structure is not considered. The second xyz-coordinate system (lowercase letters) is related to the substrate; the xy-plane corresponds to the substrate surface (Figure 3b). The angle between X and the xy plane is defined as α and the angle between Z and the surface normal z as β .

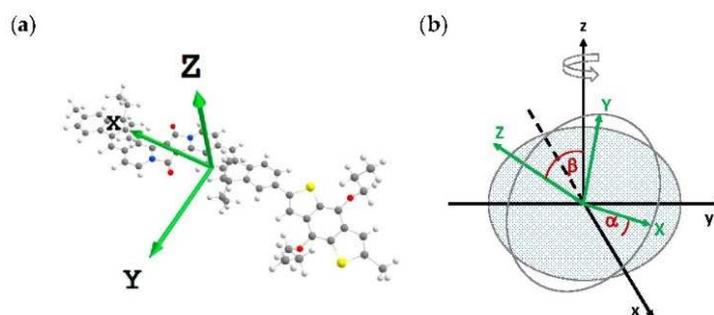


Figure 3. Definition of (a) the molecules' internal coordinate system XYZ (green) and (b) the orientation of XYZ in a three-dimensional room xyz described with the angles α and β , where xy can be regarded as substrate plane.

For the data analysis, an accurate assignment of the vibration bands is essential. The results of density-functional theory (DFT) calculations are summarized in Table 1. For the data analysis, we use qualified vibration bands with dipole moments lying in the molecular plane XY as well as pointing out of this plane (Z): (1) the C=O stretching vibration at about 1680 cm^{-1} (Y), (2) the CN/CC stretching vibration at 1626 cm^{-1} (X) and (3) the CH out-of-plan vibration at $822/780\text{ cm}^{-1}$ (Z). The direction of dipole moments of these vibrations derived from DFT calculations (green arrows in Figure 3a) is in good agreement with the cartesian coordinates (deviations less than 5°).

Table 1. Vibrational frequencies (cm^{-1}) together with their assigned vibrations determined from DFT calculations (oop: out of plane, str.: stretching, as.: asymmetric, sym.: symmetric).

1a	1b	2a	2b	2c	Assignment
785	785	781	783	782	CH oop
822	823	822	-	-	CH oop
879	879	-	-	-	CH oop
-	1047	1064	1064	1067	C=C str.
1039	-	1041	-	-	C-O-C str.
1158	1096	1175	1109	1110	CH ₂ rocking
-	1159	-	1160	1160	CH oop
1257	1259	-	-	-	CH str.
-	-	1267	-	-	CH ₂ twisting
-	1180	-	1405	1502	CS, CC as. str.
1360	-	1367	1364	-	CH ₂ wagging
-	1361	-	-	1412	CN, CC as. str.
1437	1441	-	-	-	CC as. str.
-	-	1465	1458	1464	CH ₂ bending
1535	1536	-	-	-	CC as. str.
1567	1569	1564	1557	1556	CN, CC sym. str.
1624	1628	1627	1626	1625	CN, CC sym. str.
1677	1678	1689	1685	1682	C=O str.

In Figure 4, PM-IRRAS spectra for all five polymers on gold are shown (red curves) together with reference spectra (powder in KBr). The film thickness was less than 100 nm in all cases. The red spectra in Figure 4 were normalized to the band of powder at 822 cm^{-1} and 782 cm^{-1} , respectively.

Very strong intensity deviations between the red and black curves are clearly visible in Figure 4, indicating a preferred orientation of the polymer in film. From the lower intensities for the film compared to the powder for the band at around 1626 cm^{-1} (considering the selection rules and the direction of the dipole moment of this band parallel to the X-axis), one can already conclude a preferred parallel orientation of the polymer backbone with respect to the substrate surface (“face-on” or “edge-on”).

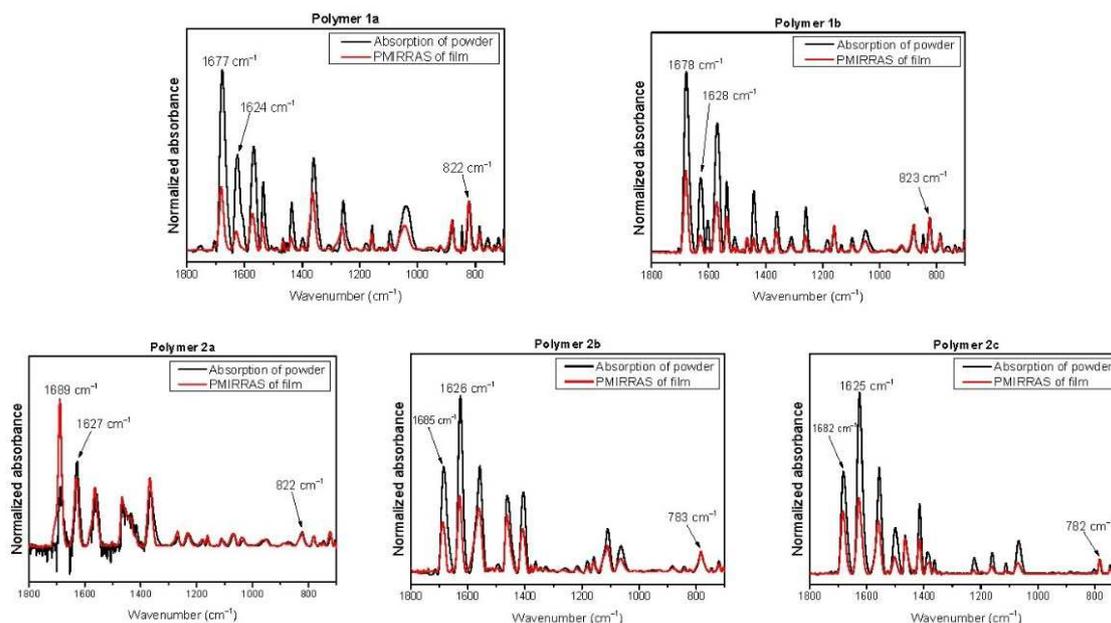


Figure 4. PM-IRRAS spectra of KBr pellets (black) and thin films (red) of polymers 1 and 2 with wavenumbers of bands used for determination of the molecular orientation.

Following the approach of Debe [35], we calculated the Euler angles according to $\sin^2\Psi = \frac{1}{1+r(zx)}$ and $\sin^2\Theta = \frac{1+r(zx)}{1+r(yx)+r(zx)}$ where x , y and z are the intensities of the above-defined IR signals and r is the ratio between these intensities with respect to the reference (pellet). The angles α and β between the polymer backbone and the sample surface were obtained by using a rotation matrix (cf. Ref. [21]). We note that this approximation includes an azimuthal averaging of molecular orientations.

The angles α and β are summarized in Table 2 for all studied polymers. We note that these angles denote “average angles”, i.e., the angular distribution or the presence of partly disordered regions is neglected. The angle α is found for all polymers in the range between 21° and 28° . In other words, all investigated polymers show a clear trend toward a parallel orientation of the “long axis” (X) of the backbone with respect to the substrate surface. Such a preferred molecular orientation indicates a high degree of ordering and self-organization and depends crucially on the chemical structure and preparation conditions (e.g., Refs. [36–38]). Remarkably, α is distinctly smaller for polymers 1 compared to polymers 2. Thus, it seems that the higher degree of ladderization supports such a preferred parallel orientation of the backbone relative to the substrate, independent of the different side chains of polymers 1a and 1b. The angle β describes the orientation of the “short axis” (Y) of the polymer backbone with respect to the substrate surface. In this manner, an “edge-on” orientation ($\beta = 90^\circ$) can be distinguished from “face-on” ($\beta = 0^\circ$). The angle β is very similar for all polymers except 2a (Table 2). Values between 29° and 33° indicate a preferred face-on orientation. The higher value of $\beta = 50^\circ$ for polymer 2a might be caused by the nature of the side chain. For related LPs, it was reported that polymers

with linear alkoxy side chains tend to arrange in an edge-on geometry [13] or a mixture of face-on and edge-on [14]—in contrast to polymers with bulky branched alkyl chains (like 2b and 2c). Thus, the tuning of the side chains might be a promising way to control face-on and edge-on orientations.

Table 2. Molecular orientation of the investigated polymers related to the substrate surface, described by angles α and β .

Polymer	1a	1b	2a	2b	2c
α	21°	21°	26°	28°	27°
β	29°	31°	50°	30°	33°

2.3. Azimuthal Orientation and Thickness-Dependence Studied Using IR Spectroscopy in Transmission

IR spectroscopy in transmission can be principally applied for the determination of the orientation of thin films since the selection rules are mutual (orthogonal) compared to IRRAS. For a transmission experiment, the electric field vector of the IR light is parallel to the substrate surface and perpendicular in the case of IRRAS. However, the quantitative analysis of transmission spectra includes the consideration of many optical parameters involving complex refractive index as a function of wavenumber and thickness [39,40]. Most difficulties can be overcome by measurements in a selected angle region, depending on the considered sample (multiple-angle incidence resolution spectrometry, MAIRS) [39,40]. Alternatively, thicker films (in the μm range) were measured at different angles of the incoming IR light [41]. In the following, we will discuss results from IR experiments in transmission (qualitatively only).

Since the applied preparation method for the thin films was doctor blade casting (i.e., a blade is moved in a well-defined manner over the substrate surface), a preferred azimuthal orientation of the polymer backbones parallel to the moving direction of the blade might be expected. On the other hand, azimuthal averaging is a precondition for the analysis of PM-IRRAS data, as performed in Section 2.1. Therefore, IR experiments in transmission with linearly polarized light were performed, as exemplarily shown for polymer 1a in Figure 5. The azimuthal angle of the incoming IR light was varied from 0° to 90° to monitor possible changes in the molecular orientation, which would cause a variation in the IR intensities. The azimuth angle of 90° corresponds to the electric field vector parallel to the moving direction of the doctor's blade. In Figure 5, we focus on the three wavelength regions of vibration bands used for the determination of the orientation in Section 2.1, spectra for the other polymers are shown in the Supplementary Materials (Figures S2–S5). For all three regions in Figure 5, the spectra taken at different azimuth angles are almost superimposable; differences in the (absolute) absorbance are less than 1%. In other words, the existence of a preferred azimuthal orientation can be excluded. We note that for the other polymers, differences in the absorbance were less than 3%, confirming a uniaxial distribution along the z-axis (Figures S2–S5, Supplementary Materials).

Further, the question may arise whether or not the molecular orientation of the polymers determined by PM-IRRAS (Section 2.1) is changed if the film thickness increases. The absence of any thickness dependence may indicate that the orientation in the 50 nm thin films is not noticeably affected by the substrate surface but rather driven by the self-organization in the film. Since the relative method of the IRRAS technique is limited to thicknesses of about 100 nm [21], we used IR spectroscopy in transmission to qualitatively evaluate the orientation of thicker films. To avoid the aforementioned complications of transmission measurements at different incidence angles of the incoming IR light, all measurements were performed at normal incidence.

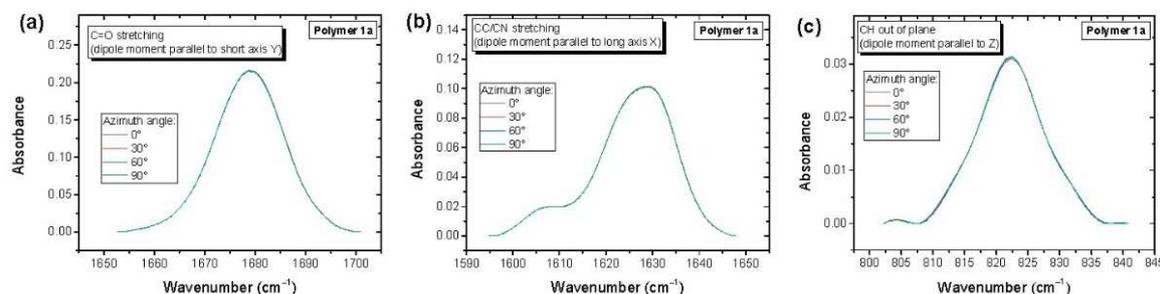


Figure 5. IR spectra in transmission (polar angle 0°) of an approx. 1200 nm thick film of polymer 1a. (a) C=O stretching vibration; (b) CN/CC stretching vibration (c) CH out-of-plane vibration. The absolute absorbance does not depend on the polarization (azimuth) of the linearly polarized light, indicating the uniaxial distribution of molecular orientation.

In Figure 6a, we compare the IR spectrum of a 50 nm thick film of polymer 1a measured in transmission geometry with the powder spectrum in KBr (reference with random orientation). Clearly visible, vibrations with transition dipole moments in the X and Y directions (molecule coordinates) are more intense in the film with respect to the random reference (KBr pellet) when normalized to the out-of-plane CH vibration at 822 cm^{-1} . Due to the orthogonal selection rules, vibrations in the plane of the substrate surface in transmission geometry are selectively excited and not attenuated as observed in PM-IRRAS (cf. Figure 4). Thus, qualitatively, a preferred face-on orientation parallel to the substrate surface can be concluded for a 50 nm thick film of polymer 1a.

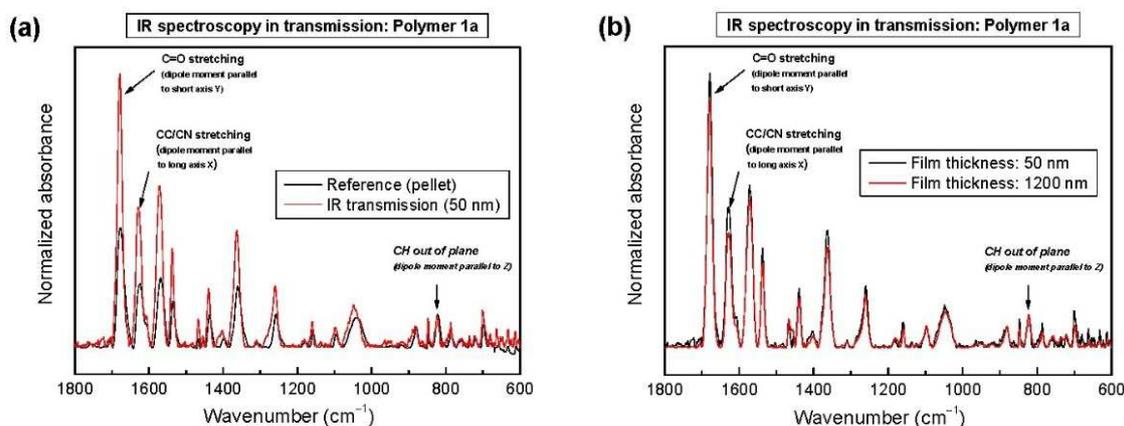


Figure 6. IR spectra in transmission (normal incidence, polymer 1a). (a) Comparison of the transmission spectrum to the reference of a randomly ordered sample (powder pressed in KBr). (b) Comparison of transmission spectra for two significantly different thicknesses (50 nm and 1200 nm). All spectra are normalized to the out-of-plane CH vibration at 822 cm^{-1} .

Also, for a film thickness of 1200 nm, an enhancement of in-plane vibrations with respect to the reference is observed, resulting in a preferred face-on orientation. A direct comparison of transmission spectra for different thicknesses in Figure 6b reveals only a small decrease of the in-plane vibrations (C=O and CC/CN with respect to CH oop) of about 15% (maximum of the intensity) for the very thick 1200 nm film compared to a film thickness of 50 nm. Thus, the dependence of the orientation on the thickness is very weak for polymer 1a. We note that the orientation of thicker films of polymers 1b, 2a, 2b, and

2c, as qualitatively determined from transmission experiments, is in good agreement with PM-IRRAS data of 50 nm films (Supplementary Materials, Figures S6–S9).

3. Materials and Methods

3.1. Materials and Sample Preparation

The polymers were synthesized as recently reported [22]. The measured molecular weight distributions are summarized in Table 3.

Table 3. Molecular weight distributions of the synthesized low band gap (LBG) polymers (M_n : number average molecular weight, M_w : weight average molecular weight, DP: degree of polymerization). All polymers were purified via Soxhlet extractions, and the molecular weights of the chloroform fractions were analyzed by gel permeation chromatography (GPC) with tetrahydrofuran (THF) as eluent.

Polymer	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	M_w/M_n	DP
1a	23.4	111.0	4.74	17
1b	16.2	21.7	1.34	12
2a	6.6	13.5	2.05	6
2b	12.0	20.4	1.71	11
2c	7.4	10.3	1.38	6

Polymer thin films were prepared at room temperature by doctor-blade casting in a nitrogen atmosphere from 0.5% to 2% (wt) solutions in chloroform. The blade distance to the substrate surface was 350 μm for all samples. The coating thicknesses were further controlled by the speed of the blade in the range between 10 mm/s and 40 mm/s. As substrates, gold-covered silicon wafers and KBr (Korth Kristalle, Altenholz, Germany) were used for PM-IRRAS and IR transmission, respectively. All substrates were cleaned using iso-propanol and chloroform, followed by a UV/ozone treatment (SEN LIGHTS Corp., Osaka, Japan, Photo Surface Processor PL16-110B-1) for 5–15 min. The gold substrates for the UPS measurements were treated with UV/ozone for 1 h. PEI substrates were obtained by doctor-blade casting of polyethylenimine (0.1% (*w/w*) solution polyethylenimine in isobutanol) in indium-tin-oxide (ITO, Hoya Corporation, Tokyo, Japan, sheet resistance $R = 10 \Omega/\square$) at 80 $^\circ\text{C}$ and subsequent annealing to 110 $^\circ\text{C}$ for 10 min.

3.2. Methods

For the IR transmission and PM-IRRAS measurements, a Vertex 70v spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA) with a PMA50 module was used. A polarizer (K276, Optometrics Corp., Littleton, CO, USA) was used for the investigations using polarized light (azimuthal orientation, IR in transmission). The UPS measurements were performed in a multichamber ultra-high vacuum system equipped with an Omicron hemispherical analyzer (Omicron Vakuumphysik, Taunusstein, Germany, EA 125) and a helium discharge lamp (Leybold–Heraeus, Köln, Germany, UVS10/35) using He I radiation (21.22 eV).

The DFT calculations for the trimers and shortened (ethyl) side chains were carried out to assign experimental IR bands to the vibrational modes, using Gaussian 16 [42] at the B3LYP/6-31G* level of theory and a scaling factor of 0.97. Methyl groups were added at the end of each polymer backbone.

4. Conclusions

We studied the molecular orientation of DPP-based low-bandgap polymers in thin films using PM-IRRAS. The investigation of interface properties on substrates with different work functions for polymers 2a and 2c suggests that the choice of the side chains has a minor effect on the interfacial electronic interface structure. Exemplarily, for one

polymer, the thickness dependence of the orientation was investigated by IR spectroscopy in transmission. In addition, the absence of a preferred azimuthal orientation could be verified by IR spectroscopy in transmission—a precondition for the orientation analysis by PM-IRRAS. For all polymers, the long axis of the polymer backbone is preferentially oriented parallel to the substrate surface, pointing to a high degree of ordering. In most cases, a preferred face-on orientation was found. The tilt angle of the short axis of the backbone was distinctly higher for a polymer with alkoxy side chains. Thus, the choice of the side chains might be a promising way to tune for face-on and edge-on orientations. This finding demonstrates the crucial role of the side chains for the aggregation properties of DPP-based low band gap polymers, which is in excellent agreement with recent studies with a focus on applications [1,6–8]. For example, the high power conversion efficiency in an organic field effect transition is driven to a large extent by the choice of the side chains of the polymers (alkyl or alkoxy) [7].

However, the structure of the backbone also has a significant influence on molecular orientation. The higher degree of ladderization of polymers 1 compared to polymers 2 supports a preferred parallel orientation of the backbone relative to the substrate surface.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules28186435/s1>, Figure S1: Ultraviolet photoelectron spectra for the determination of the ionization potential of polymers 2a and 2c; Figures S2–S5: IR spectra of thin films in transmission as a function of the azimuthal angle for polymers 1b, 2a, 2b, and 2c; Figures S6–S9: IR spectra in transmission of film and pellet for polymers 1b, 2a, 2b, and 2c.

Author Contributions: The manuscript was written with the contributions of all authors. Conceptualization H.P.; data curation, investigation, S.B., A.F. and F.T.; formal analysis, validation, and visualization, S.B. and A.F.; project administration, H.P., T.C., M.F. and U.S.; supervision, H.P., T.C. and U.S.; writing—original draft, S.B., A.F. and H.P.; writing—review and editing, S.B., A.F., M.F., F.T., U.S., T.C. and H.P.; funding acquisition, H.P., T.C. and U.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The work was supported by the German Research Foundation (PE 546/10-3, CH 132/24-3, and SCHE 410/24-3). The authors acknowledge support by the state of Baden-Württemberg through bwHPC and the German Research Foundation (DFG) through grant no. INST 40/467-1 FUGG (JUSTUS cluster).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: We are grateful to Lennart Rieger (University of Tübingen), McKenna Troje (California Polytechnic State University), and Brianna Dobson (Reed College Portland) for the support of the experiments and valuable discussions.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Sample Availability: Not applicable.

References

1. Wang, L.Y.; Lai, B.H.; Ran, X.G.; Tang, H.; Cao, D.R. Recent Advances of Diketopyrrolopyrrole Derivatives in Cancer Therapy and Imaging Applications. *Molecules* **2023**, *28*, 4097. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Bijleveld, J.C.; Zoombelt, A.P.; Mathijssen, S.G.J.; Wienk, M.M.; Turbiez, M.; de Leeuw, D.M.; Janssen, R.A.J. Poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene) for Ambipolar Logic and Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16616. [[CrossRef](#)]
3. Hendriks, K.H.; Li, W.W.; Wienk, M.M.; Janssen, R.A.J. Band Gap Control in Diketopyrrolopyrrole-Based Polymer Solar Cells Using Electron Donating Side Chains. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 674–679. [[CrossRef](#)]
4. Li, W.W.; Hendriks, K.H.; Wienk, M.M.; Janssen, R.A.J. Diketopyrrolopyrrole Polymers for Organic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 78–85. [[CrossRef](#)]
5. He, Q.; Tam, T.L.D.; Koh, X.Q.; Tham, N.N.; Meng, H.; Huang, W.; Xu, J. P- and N-dopable ambipolar bulk heterojunction thermoelectrics based on ladder-type conjugated polymers. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 204–210. [[CrossRef](#)]

6. Otep, S.; Lin, Y.C.; Matsumoto, H.; Mori, T.; Wei, K.H.; Michinobu, T. Diketopyrrolopyrrole-thiophene-methoxythiophene based random copolymers for organic field effect transistor applications. *Org. Electron.* **2020**, *87*, 105986. [CrossRef]
7. Lin, Y.C.; Chen, C.H.; Tsai, B.S.; Hsueh, T.F.; Tsao, C.S.; Tan, S.; Chang, B.; Chang, Y.N.; Chu, T.Y.; Tsai, C.E.; et al. Alkoxy- and Alkyl-Side-Chain-Functionalized Terpolymer Acceptors for All-Polymer Photovoltaics Delivering High Open-Circuit Voltages and Efficiencies. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2215095. [CrossRef]
8. Wang, J.W.; Feng, K.; Jeong, S.Y.; Liu, B.; Wang, Y.M.; Wu, W.C.; Hou, Y.X.; Woo, H.Y.; Guo, X.G. Acceptor-acceptor type polymers based on cyano-substituted benzochalcogenadiazole and diketopyrrolopyrrole for high-efficiency n-type organic thermoelectrics. *Polym. J.* **2023**, *55*, 507–515. [CrossRef]
9. Wang, M.; Fu, S.; Petkov, P.; Fu, Y.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Ma, J.; Chen, G.; Gali, S.M.; Gao, L.; et al. Exceptionally high charge mobility in phthalocyanine-based poly(benzimidazobenzophenanthroline)-ladder-type two-dimensional conjugated polymers. *Nat. Mater.* **2023**, *22*, 880–887. [CrossRef] [PubMed]
10. Lai, H.W.H.; Benedetti, F.M.; Ahn, J.M.; Robinson, A.M.; Wang, Y.; Pinnau, I.; Smith, Z.P.; Xia, Y. Hydrocarbon ladder polymers with ultrahigh permselectivity for membrane gas separations. *Science* **2022**, *375*, 1390–1392. [CrossRef]
11. Zheng, W.; Oki, K.; Saha, R.; Hijikata, Y.; Yashima, E.; Ikai, T. One-Handed Helical Tubular Ladder Polymers for Chromatographic Enantioseparation**. *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202218297. [CrossRef]
12. Lupton, J.M.; Scherf, U. Conjugated, Aromatic Ladder Polymers: From Precision Synthesis to Single Chain Spectroscopy and Strong Light-Matter Coupling. In *Ladder Polymers*; Wiley Online Library: Hoboken, NJ, USA, 2023; pp. 13–58. [CrossRef]
13. Ma, Y.; Zhang, M.; Wan, S.; Yin, P.; Wang, P.; Cai, D.; Liu, F.; Zheng, Q. Efficient Organic Solar Cells from Molecular Orientation Control of M-Series Acceptors. *Joule* **2021**, *5*, 197–209. [CrossRef]
14. Feng, S.; Zhang, C.e.; Bi, Z.; Liu, Y.; Jiang, P.; Ming, S.; Xu, X.; Ma, W.; Bo, Z. Controlling Molecular Packing and Orientation via Constructing a Ladder-Type Electron Acceptor with Asymmetric Substituents for Thick-Film Nonfullerene Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 3098–3106. [CrossRef]
15. Wang, P.; Ma, Y.; Yin, P.; Cai, D.; Wang, S.; Zheng, Q. Molecular orientation, anisotropic electron transport and photovoltaic properties of ladder-type heteroheptacene-based semiconductors. *Chem. Eng. J.* **2021**, *418*, 129497. [CrossRef]
16. West, S.M.; Tran, D.K.; Guo, J.; Chen, S.E.; Ginger, D.S.; Jenekhe, S.A. Phenazine-Substituted Poly(benzimidazobenzophenanthroline)dione: Electronic Structure, Thin Film Morphology, Electron Transport, and Mechanical Properties of an n-Type Semiconducting Ladder Polymer. *Macromolecules* **2023**, *56*, 2081–2091. [CrossRef]
17. Buffeteau, T.; Desbat, B.; Turllet, J.M. Polarization Modulation FT-IR Spectroscopy of Surfaces and Ultra-Thin Films—Experimental Procedure and Quantitative-Analysis. *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 380–389. [CrossRef]
18. Pearce, H.A.; Sheppard, N. Possible Importance of a Metal-Surface Selection Rule in Interpretation of Infrared-Spectra of Molecules Adsorbed on Particulate Metals—Infrared-Spectra from Ethylene Chemisorbed on Silica-Supported Metal-Catalysts. *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 205–217. [CrossRef]
19. Greenler, R.G. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310–315. [CrossRef]
20. Umemura, J. Reflection–Absorption Spectroscopy of Thin Films on Metallic Substrates. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Wiley Online Library: Hoboken, NJ, USA, 2001. [CrossRef]
21. Früh, A.; Rutkowski, S.; Akimchenko, I.O.; Tverdokhlebov, S.I.; Frueh, J. Orientation analysis of polymer thin films on metal surfaces via IR absorbance of the relative transition dipole moments. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *594*, 153476. [CrossRef]
22. Trilling, F.; Sachnik, O.; Scherf, U. pi-Expanded diketopyrrolopyrroles as acceptor building blocks for the formation of novel donor-acceptor copolymers. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 627–632. [CrossRef]
23. Micaroni, L.; Nart, F.; Hümmelgen, I. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *7*, 55–59. [CrossRef]
24. Hwang, Y.-J.; Murari, N.M.; Jenekhe, S.A. New n-type polymer semiconductors based on naphthalene diimide and selenophene derivatives for organic field-effect transistors. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3187–3195. [CrossRef]
25. Zhu, P.; Fan, B.; Ying, L.; Huang, F.; Cao, Y. Recent Progress in All-Polymer Solar Cells Based on Wide-Bandgap p-Type Polymers. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 3109–3118. [CrossRef]
26. Braun, S.; Salaneck, W.R.; Fahlman, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1450–1472. [CrossRef]
27. Brocks, G.; Çakır, D.; Bokdam, M.; de Jong, M.P.; Fahlman, M. Charge equilibration and potential steps in organic semiconductor multilayers. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 1793–1801. [CrossRef]
28. Bao, Q.; Sandberg, O.; Dagnelund, D.; Sandén, S.; Braun, S.; Aarnio, H.; Liu, X.; Chen, W.M.; Österbacka, R.; Fahlman, M. Trap-Assisted Recombination via Integer Charge Transfer States in Organic Bulk Heterojunction Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6309–6316. [CrossRef]
29. Gliboff, M.; Sang, L.; Knesting, K.M.; Schalnau, M.C.; Mudalige, A.; Ratcliff, E.L.; Li, H.; Sigdel, A.K.; Giordano, A.J.; Berry, J.J.; et al. Orientation of Phenylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on a Transparent Conductive Oxide: A Combined NEXAFS, PM-IRRAS, and DFT Study. *Langmuir* **2013**, *29*, 2166–2174. [CrossRef]
30. Ramin, M.A.; Le Bourdon, G.; Daugey, N.; Bennetau, B.; Vellutini, L.; Buffeteau, T. PM-IRRAS Investigation of Self-Assembled Monolayers Grafted onto SiO₂/Au Substrates. *Langmuir* **2011**, *27*, 6076–6084. [CrossRef]

31. Bölke, S.; Batchelor, D.; Früh, A.; Lassalle-Kaiser, B.; Keller, T.; Trilling, F.; Forster, M.; Scherf, U.; Chassé, T.; Peisert, H. Influence of the Side Chain Structure on the Electronic Structure and Self-Organization Properties of Low Band Gap Polymers. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 15290–15301. [[CrossRef](#)]
32. Garcia-Araez, N.; Brosseau, C.L.; Rodriguez, P.; Lipkowski, J. Layer-by-layer PMIRRAS characterization of DMPC bilayers deposited on a Au(111) electrode surface. *Langmuir* **2006**, *22*, 10365–10371. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Mendelsohn, R.; Mao, G.R.; Flach, C.R. Infrared reflection-absorption spectroscopy: Principles and applications to lipid-protein interaction in Langmuir films. *Biochim. Et Biophys. Acta-Biomembr.* **2010**, *1798*, 788–800. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Hasegawa, T.; Takeda, S.; Kawaguchi, A.; Umemura, J. Quantitative analysis of uniaxial molecular orientation in Langmuir-Blodgett films by infrared reflection spectroscopy. *Langmuir* **1995**, *11*, 1236–1243. [[CrossRef](#)]
35. Debe, M.K. Extracting physical structure information from thin organic films with reflection absorption infrared spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 3354–3366. [[CrossRef](#)]
36. Ivanovic, M.; Aygül, U.; Dettinger, U.; Tournebize, A.; Polek, M.; Batchelor, D.; Mangold, S.; Forster, M.; Scherf, U.; Peisert, H.; et al. Electronic structure and self-organization properties of low band gap polymers: The effect of the introduction of additional thiophene moieties. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *157*, 286–294. [[CrossRef](#)]
37. Aygül, U.; Peisert, H.; Batchelor, D.; Dettinger, U.; Ivanovic, M.; Tournebize, A.; Mangold, S.; Förster, M.; Dumsch, I.; Kowalski, S.; et al. Molecular orientation in polymer/fullerene blend films and the influence of annealing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *128*, 119–125. [[CrossRef](#)]
38. Borges, B.; Veiga, A.G.; Tzounis, L.; Laskarakis, A.; Logothetidis, S.; Rocco, M.L.M. Molecular Orientation and Ultrafast Charge Transfer Dynamics Studies on the P3HT:PCBM Blend. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25078–25082. [[CrossRef](#)]
39. Hasegawa, T.; Shioya, N. MAIRS: Innovation of Molecular Orientation Analysis in a Thin Film. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 1127–1138. [[CrossRef](#)]
40. Shioya, N.; Shimoaka, T.; Murdey, R.; Hasegawa, T. Accurate Molecular Orientation Analysis Using Infrared p-Polarized Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry (pMAIRS) Considering the Refractive Index of the Thin Film Sample. *Appl. Spectrosc.* **2017**, *71*, 1242–1248. [[CrossRef](#)]
41. Anton, A.M.; Steyrlleuthner, R.; Kossack, W.; Neher, D.; Kremer, F. Infrared Transition Moment Orientational Analysis on the Structural Organization of the Distinct Molecular Subunits in Thin Layers of a High Mobility n-Type Copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6034–6043. [[CrossRef](#)]
42. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 16 Rev. C.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

SUPPLEMENTARY MATERIALS

Influence of backbone ladderization and side chain variation on the orientation of diketopyrrolopyrrole-based donor-acceptor copolymers

*Sven Bölke*¹, *Andreas Früh*¹, *Florian Trilling*², *Michael Forster*², *Ullrich Scherf*², *Thomas Chassé*¹ and *Heiko Peisert*^{1,*}

¹ Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany;

² Makromolekulare Chemie (*buwMakro*) und Wuppertal Center for Smart Materials and Systems (CM@S), Bergische Universität Wuppertal, Gausstrasse 20, 42119 Wuppertal, Germany;

* Correspondence: heiko.peisert@uni-tuebingen.de

Content

- Ultraviolet photoelectron spectra for the determination of the ionization potential of polymers 2a and 2c
- IR spectra of thin films in transmission as a function of the azimuthal angle for polymers 1b, 2a, 2b and 2c
- IR spectra in transmission of film and pellet for polymers 1b, 2a, 2b and 2c

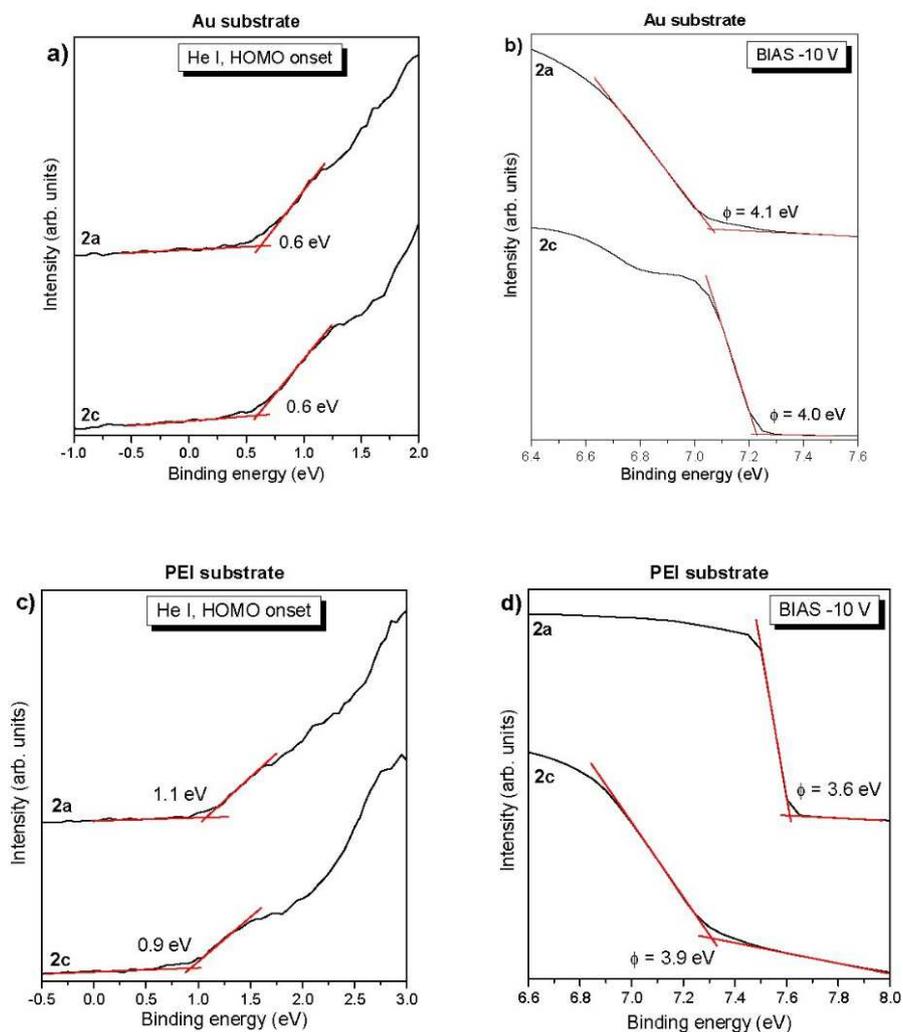


Figure S1. Zoom into the high and low binding energy region of ultraviolet photoelectron spectra (UPS) (excitation: He I radiation) of polymers 2a and 2c for the determination of the HOMO onset E_{HOMO} and the work function Φ . a) and b) are on gold substrate with $\Phi = 5.2$ eV and c) and d) on PEI with $\Phi = 3.3$ eV. The sum of E_{HOMO} and Φ represents the ionization potential IP of the polymers (4.7 ± 0.1 eV).

IR spectra of thin films in transmission as a function of the azimuthal angle for polymers 1b, 2a, 2b and 2c (Figure S2 – S5)

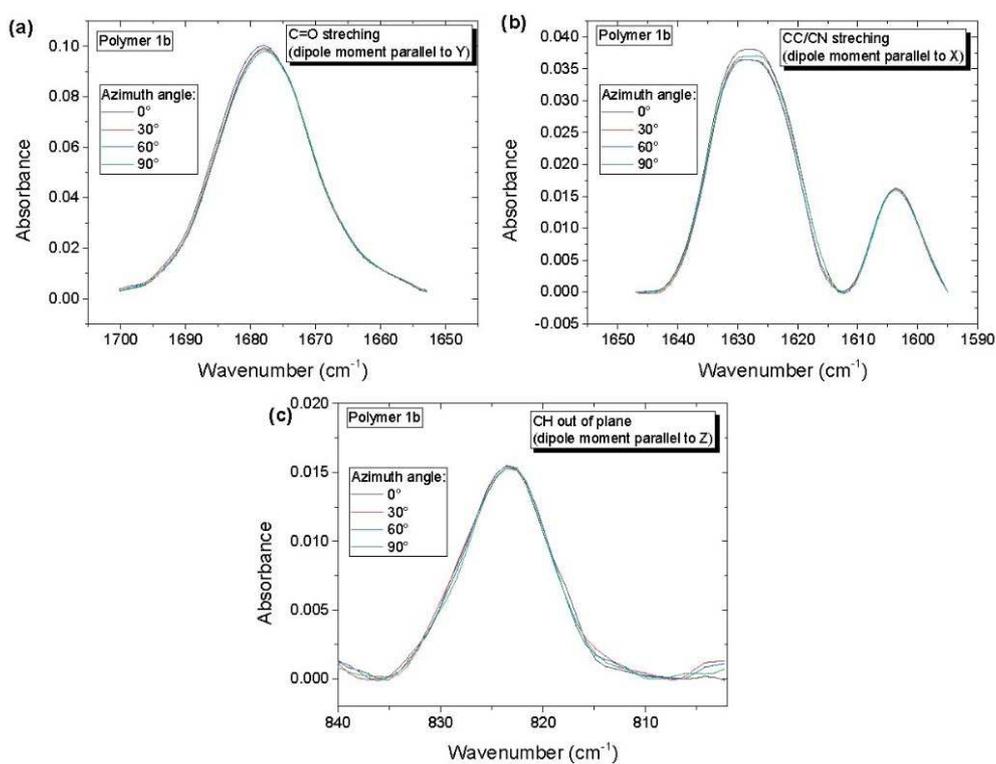


Figure S2. *Polymer 1b*: IR spectra in transmission (polar angle 0°) of an approx. 1200 nm thick film of polymer 1a. (a) C=O stretching vibration b) CN/CC stretching vibration c) CH out-of-plan vibration.

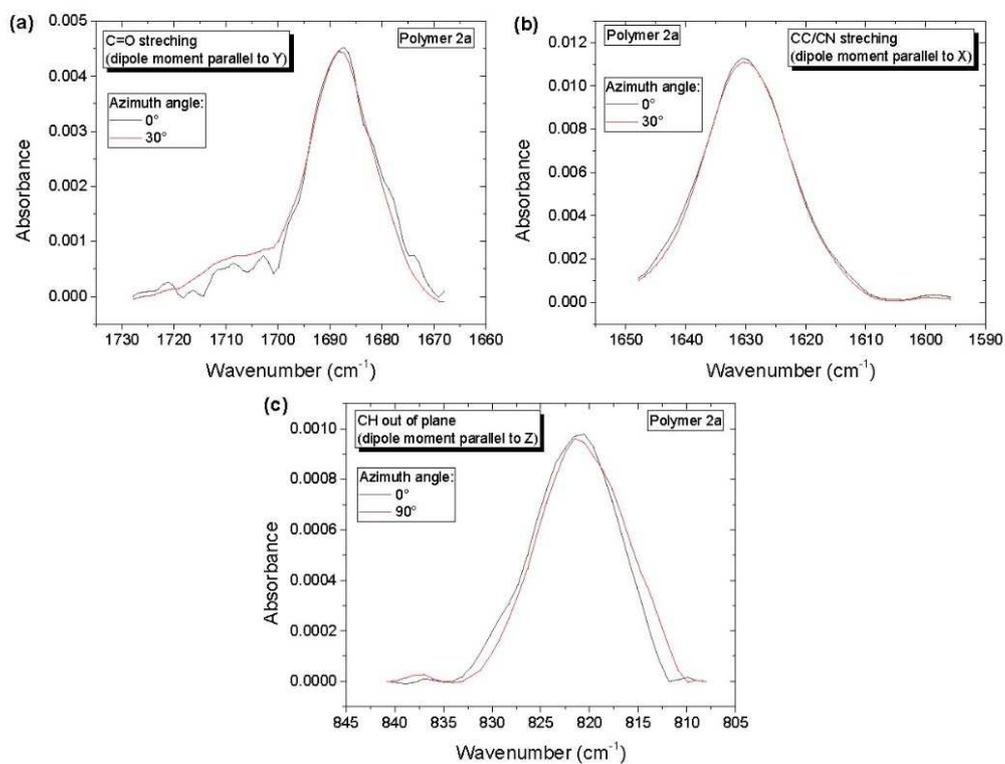


Figure S3. *Polymer 2a*: IR spectra in transmission (polar angle 0°) of an approx. 1200 nm thick film of polymer 1a. (a) C=O stretching vibration b) CN/CC stretching vibration c) CH out-of-plan vibration.

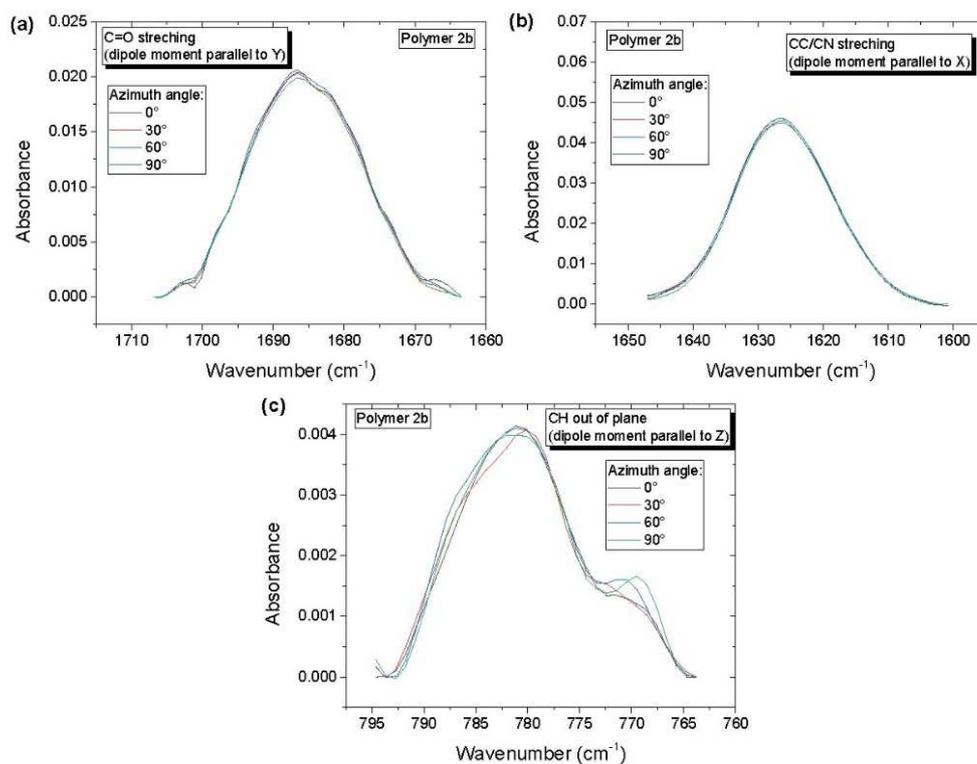


Figure S4. Polymer 2b: IR spectra in transmission (polar angle 0°) of an approx. 1200 nm thick film of polymer 1a. (a) C=O stretching vibration b) CN/CC stretching vibration c) CH out-of-plan vibration.

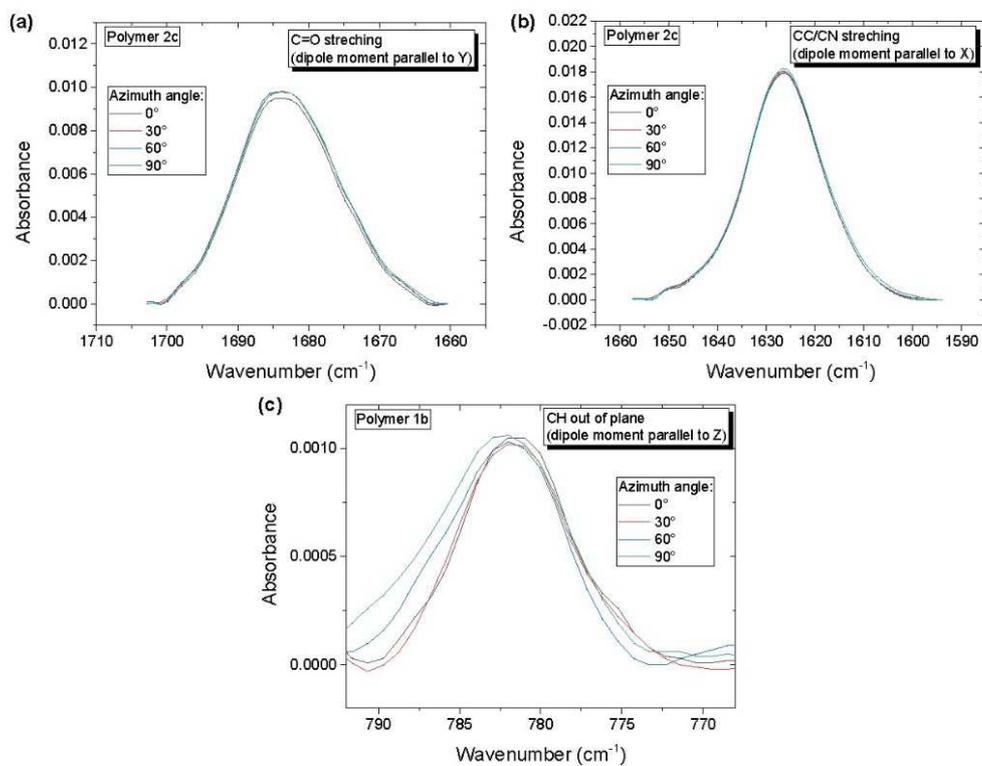


figure S5. *Polymer 2c*: IR spectra in transmission (polar angle 0°) of an approx. 1200 nm thick film of polymer 1a. (a) C=O stretching vibration b) CN/CC stretching vibration c) CH out-of-plan vibration.

Comparison of IR spectra in transmission of films to the reference (pellet) for polymers 1b, 2a, 2b and 2c

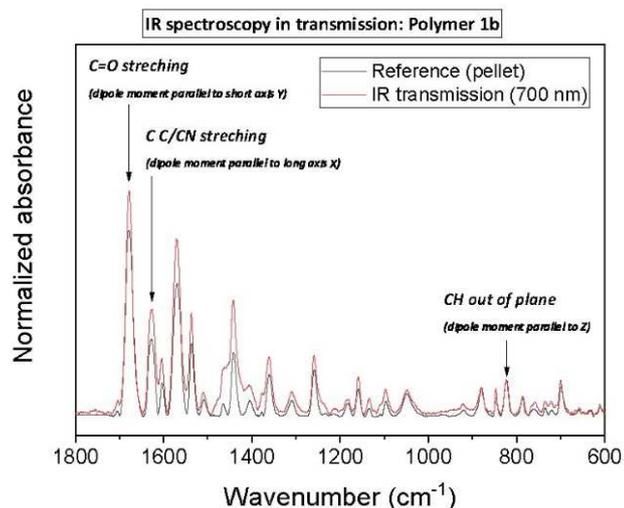


Figure S6. IR spectra in transmission (normal incidence, polymer 1b) in the wavelength region between 600 and 1800 cm^{-1} . Comparison of the transmission spectrum of an approx. 700 nm thick film (red) to the reference of a randomly ordered sample (black, powder pressed in KBr). All spectra are normalized to the out of plane CH vibration at 822 cm^{-1} .

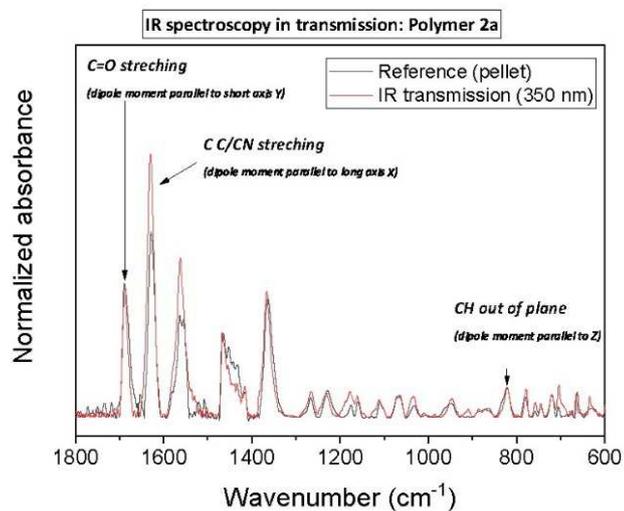


Figure S7. IR spectra in transmission (normal incidence, polymer 2a) in the wavelength region between 600 and 1800 cm^{-1} . Comparison of the transmission spectrum of an approx. 350 nm thick film (red) to the reference of a randomly ordered sample (black, powder pressed in KBr). All spectra are normalized to the out of plane CH vibration at 822 cm^{-1} .

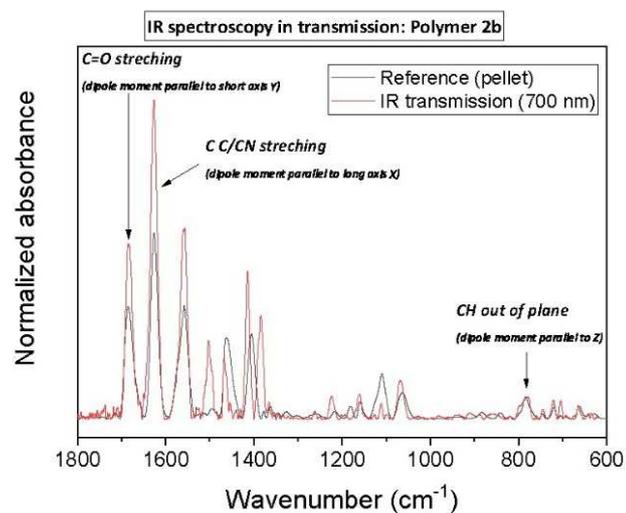


Figure S8. IR spectra in transmission (normal incidence, polymer 2b) in the wavelength region between 600 and 1800 cm^{-1} . Comparison of the transmission spectrum of an approx. 700 nm thick film (red) to the reference of a randomly ordered sample (black, powder pressed in KBr). All spectra are normalized to the out of plane CH vibration at 822 cm^{-1} .

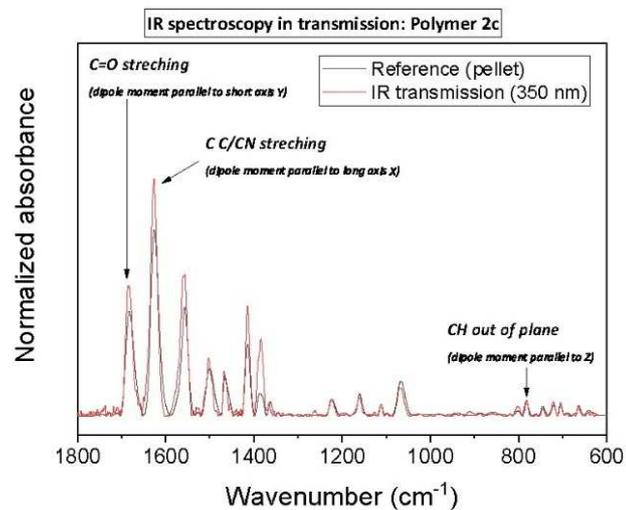


Figure S9. IR spectra in transmission (normal incidence, polymer 2c) in the wavelength region between 600 and 1800 cm^{-1} . Comparison of the transmission spectrum of an approx. 350 nm thick film (red) to the reference of a randomly ordered sample (black, powder pressed in KBr). All spectra are normalized to the out of plane CH vibration at 822 cm^{-1} .

5. Zusammenfassung

Elektronische Eigenschaften

In den untersuchten Modellsystemen ist der Einfluss der Art (verzweigt/unverzweigt) und Position der Seitenketten auf das Ionisierungspotential vernachlässigbar, auf die Bandlücke besteht ein geringer Einfluss. In letzterem Fall muss dabei allerdings auch die Morphologie im Dünnsfilm bedacht werden. Eine Sauerstoffinsertion kann in manchen Fällen zwar einen merklichen Einfluss auf das IP haben, die Lage der Charge-Transfer-Levels bleibt davon aber unberührt. Die untersuchten elektronischen Eigenschaften des Modellsystems 4 weisen eine hohe Übereinstimmung unabhängig der Position der Fluorierung auf.

Fazit: Seitenketten können je nach Bedarf recht frei gewählt werden, ohne die elektronischen Eigenschaften stark zu beeinflussen. Im Hinblick auf eine Anwendung in organischen elektronischen Bauteilen ermöglicht diese Freiheit es, die chemische Struktur der eingesetzten Polymere an die konkreten Anforderungen anzupassen, etwa um die molekulare Orientierung zu steuern.

Orientierung

Für Polymere 1 und 2 lässt sich zusammenfassend festhalten, dass ihre molekulare Orientierung maßgeblich von der Art und Stellung ihrer Seitenketten beeinflusst wird. Besonders ein Vergleich von 1a mit 1b zeigt, dass die Stellung der Alkylseitenketten einen entscheidenden Einflussfaktor auf die molekulare Orientierung darstellen kann. Ebenso führt ein Tempern der Dünnsfilme zu einer bevorzugten „face-on“-Orientierung.

Für die Polymere 3 zeigt sich, dass die Polymerrückgrate bevorzugt parallel zur Substratoberfläche verlaufen und 3c den größten Winkel dazwischen aufweist. Nicht die Sauerstoffinsertion ist hier der entscheidende Einflussparameter auf die molekulare Orientierung. Vielmehr führt eine Variation der Struktur der Alkylseitenkette (linear oder verzweigt) zu verschiedenen molekularen Anordnungen, was wiederum einen Einfluss auf das Degradationsverhalten ausübt. Der für Polymere 1 und 2 bereits erwähnte erhebliche Einfluss des Temperns kann für die Polymere 3 nicht beobachtet werden.

Alle Stufenleiterpolymere zeigen eine bevorzugte Anordnung des Polymerrückgrates entlang seiner langen Achse parallel zur Substratoberfläche, wobei

Stufenleiterpolymere mit größeren starren Monomereinheiten („higher degree of ladderization“) diesem Trend unabhängig der Seitenketten stärker folgen. Für alle Stufenleiterpolymere mit Ausnahme von LP2a liegt außerdem eine bevorzugte „face-on“-Orientierung vor. Bei LP2a, welches Alkoxyseitenketten besitzt, ist der Winkel der kurzen Achse zur Substratoberfläche merklich höher. Das Modifizieren der Seitenketten stellt somit einen einflussreichen Parameter zur Steuerung der molekularen Orientierung in Richtung „face-on“ oder „edge-on“ dar. Die Ergebnisse unterstreichen die immense Bedeutung der Seitenketten für die Aggregation von DPP-basierten LBG-Polymeren und stehen in vorzüglichem Einklang mit aktueller Literatur.^{113,114,115,116} Ein Schichtdickeneinfluss auf die molekulare Orientierung ist im untersuchten Bereich bis 1200 nm nicht beobachtet worden. Auch wurde keine bevorzugte azimutale Orientierung in den Dünnschichten festgestellt.

Insgesamt scheint die Orientierung vom organischen Material und dessen Selbstorganisation und nicht vom Substrat bestimmt zu werden.

Da für alle untersuchten Polymere ein Seitenketteneinfluss beobachtet werden konnte, liegt in der geeigneten Wahl dieser ein Schlüssel zur Steuerung der molekularen Orientierung im Dünnschicht.

Photostabilität

Für Polymere 1 und 2 hat Sauerstoff in den Seitenketten einen erheblichen Einfluss auf die Photostabilität. Polymere mit Alkoxy-Seitenkette weisen deutlich geringere Degradationsraten auf als Polymere mit einer Alkyl-Seitenkette. Die Position ist nicht entscheidend.

Bei den Polymeren 3 ist die Auswirkung der Modifikation der Seitenkette auf die Photostabilität nicht so eindeutig. Hier führt eine Sauerstoffinsertion zu keiner Erhöhung der Photostabilität (allerdings trägt bei 3 auch nicht die Thiophen-, sondern die BDT-Einheit die entsprechenden Seitenketten). Aber auch für Polymergruppe 3 scheinen die Seitenketten am Thiophen entscheidend. Die Art der Alkylseitenkette könnte Einfluss auf die Photostabilität haben. Demnach wirken lineare Seitenketten im Vergleich zu verzweigten stabilisierend. Dieser Trend stimmt mit anderen thiophenbasierten konjugierten Polymeren unter Sauerstoffausschluss überein.¹¹⁷ Ein zusätzlicher Einfluss der Aggregation im Dünnschicht kann nicht ausgeschlossen werden.

Unter weißem Licht beeinflusst eine Sauerstoffinsertion in die Seitenketten den Degradationsmechanismus, nicht aber die Art der Alkylverzweigung. Allerdings hat auch die eingestrahlte Wellenlänge einen Einfluss darauf, welcher Mechanismus die Degradation dominiert. Ein Radikalmechanismus scheint insbesondere für höher energetisches Licht von Relevanz zu sein. Außerdem lässt sich daraus ableiten, dass für jedes der drei Polymere mehrere Mechanismen zur Degradation beitragen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Seitenketten auch auf die Photostabilität weitreichende Auswirkungen haben und somit unter Berücksichtigung ihres Einflusses auf die molekulare Orientierung zur Steuerung und Optimierung der Dünnschichteneigenschaften verwendet werden können.

Korrelation von XAS mit PMIRRAS

Es konnte gezeigt werden, dass PMIRRAS eine komplementäre Methode zur molekularen Orientierungsbestimmung mittels synchrotronbasierter Röntgenabsorptionsspektroskopie im FY- oder TEY-Modus darstellt. Es werden vergleichbare Ergebnisse erhalten, wenn die Polymerfilme in den jeweils analysierten Schichtdicken eine homogene Orientierung aufweisen. Das war für die Auswahl von Polymeren in Publikation [1] der Fall. Diese Ergebnisse wurden auch in den Highlights 2022 der Synchrotronstrahlungsquelle SOLEIL in der Rubrik „Sustainable Energy“ zusammengefasst.¹¹⁸ Für solche homogenen Filme ist somit eine routinemäßige Untersuchung des Wechselspiels zwischen chemischer Struktur, physikalischen Eigenschaften und der molekularen Anordnung in Dünnschichtsystemen im Heimlabor möglich.

Ausblick

Die Untersuchung der Eigenschaften von LBG-Polymeren ist essenziell für die Ausweitung der Einsatzgebiete und Steigerung der Effizienz bereits bestehender Anwendungen von organischen Materialien in elektronischen Bauteilen. In dieser Arbeit wurde der Fokus auf die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der hier behandelten Polymere gelegt und Ansätze gezeigt, wie über gezielte Variation der chemischen Struktur gewünschte Eigenschaften der Dünnschichten erhalten werden können, was dazu beiträgt, die Entwicklung von organischen elektronischen Geräten systematisch, effizient, schnell und kostengünstig voranzutreiben.

Über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen hinaus wäre eine Untersuchung des Einflusses, den das Molekulargewicht auf die Festkörpereigenschaften ausübt, interessant. Das Molekulargewicht kann nämlich erheblichen Einfluss auf beispielsweise die Effizienz organischer Solarzellen haben.¹¹⁹ Ebenso könnte die Betrachtung der Aggregation im Zusammenhang mit der Photostabilität aufschlussreich sein. Allerdings hängt es auch von der chemischen Struktur und der Syntheseroute ab, ob Polymere mit einer breiten Variation des Polydispersionsindex zur Verfügung stehen.

Die Polymere in dieser Arbeit wurden im Zuge der Grundlagenforschung zunächst isoliert betrachtet, um grundlegende Erkenntnisse zu gewinnen. Darauf aufbauend können in folgenden Arbeiten die Einflüsse der Strukturvariationen in elektronischen Bauteilen untersucht werden. Für Solarzellen wäre es beispielsweise interessant, die Polymere in Verbindung mit geeigneten Akzeptor-Materialien zu untersuchen. Besonders vielversprechend erscheinen aktuell Non-Fulleren-Akzeptoren.^{120,121,122}

Außerdem hat diese Arbeit durch die Korrelation von PMIRRAS mit XAS die Basis dafür geschaffen, dass künftige Studien zur Untersuchung der molekularen Orientierung von Polymeren unter deutlich einfacheren Bedingungen als bisher durchgeführt werden können. Dies sollte zu einer Beschleunigung der Entwicklung und Optimierung neuer organischer Materialien für den Einsatz in elektronischen Anwendungen beitragen.

Literatur

- (1) Letheby, H. XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society* **1862**, 15 (0), 161-163, 10.1039/JS8621500161. DOI: 10.1039/JS8621500161.
- (2) Rasmussen, S. The Early History of Polyaniline: Discovery and Origins. *Substantia* **2017**, 1, 99-109. DOI: 10.13128/substantia-30.
- (3) Kommandeur, J.; Hall, F. R. Electronic Conduction in Complexes of Aromatic Hydrocarbons with Iodine. *The Journal of Chemical Physics* **1961**, 34 (1), 129-133. DOI: 10.1063/1.1731551 (accessed 2/13/2024).
- (4) Kallmann, H.; Pope, M. Bulk Conductivity in Organic Crystals. *Nature* **1960**, 186 (4718), 31-33. DOI: 10.1038/186031a0.
- (5) Kallmann, H.; Pope, M. Positive Hole Injection into Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics* **1960**, 32 (1), 300-301. DOI: 10.1063/1.1700925 (accessed 1/21/2024).
- (6) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, (16), 578-580, 10.1039/C39770000578. DOI: 10.1039/C39770000578.
- (7) *Pressemitteilung: Der Nobelpreis in Chemie 2000*. NobelPrize.org, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/8940-pressemitteilung-der-nobelpreis-in-chemie-2000/> (accessed 13.02.2024).
- (8) Kobayashi, H.; Kanbe, S.; Seki, S.; Kiguchi, H.; Kimura, M.; Yudasaka, I.; Miyashita, S.; Shimoda, T.; Towns, C. R.; Burroughes, J. H.; et al. A novel RGB multicolor light-emitting polymer display. *Synthetic Metals* **2000**, 111-112, 125-128. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00322-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00322-7).
- (9) Song, J.; Lee, H.; Jeong, E. G.; Choi, K. C.; Yoo, S. Organic Light-Emitting Diodes: Pushing Toward the Limits and Beyond. *Advanced Materials* **2020**, 32 (35), 1907539. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201907539> (accessed 2024/04/01).
- (10) Khandelwal, K.; Biswas, S.; Mishra, A.; Sharma, G. D. Semitransparent organic solar cells: from molecular design to structure–performance relationships. *Journal of Materials Chemistry C* **2022**, 10 (1), 13-43, 10.1039/D1TC04569E. DOI: 10.1039/D1TC04569E.
- (11) Bonnassieux, Y.; Brabec, C. J.; Cao, Y.; Carmichael, T. B.; Chabinyk, M. L.; Cheng, K.-T.; Cho, G.; Chung, A.; Cobb, C. L.; Distler, A.; et al. The 2021 flexible and printed electronics roadmap. *Flexible and Printed Electronics* **2021**, 6 (2), 023001. DOI: 10.1088/2058-8585/abf986.

- (12) Huitema, H. E. A.; Gelinck, G. H.; van der Putten, J. B. P. H.; Kuijk, K. E.; Hart, C. M.; Cantatore, E.; de Leeuw, D. M. Active-Matrix Displays Driven by Solution-Processed Polymeric Transistors. *Advanced Materials* **2002**, *14* (17), 1201-1204. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020903\)14:17<1201::AID-ADMA1201>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020903)14:17<1201::AID-ADMA1201>3.0.CO;2-5) (accessed 2024/02/13).
- (13) Zhang, C.; Chen, P.; Hu, W. Organic field-effect transistor-based gas sensors. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (8), 2087-2107, 10.1039/C4CS00326H. DOI: 10.1039/C4CS00326H.
- (14) Cichosz, S.; Masek, A.; Zaborski, M. Polymer-based sensors: A review. *Polymer Testing* **2018**, *67*, 342-348. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.024>.
- (15) Bürgi, L.; Turbiez, M.; Pfeiffer, R.; Bienewald, F.; Kirner, H.-J.; Winnewisser, C. High-Mobility Ambipolar Near-Infrared Light-Emitting Polymer Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **2008**, *20* (11), 2217-2224. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200702775> (accessed 2024/02/13).
- (16) Liu, G.; Li, T.; Zhan, X.; Wu, H.; Cao, Y. High-Sensitivity Visible–Near Infrared Organic Photodetectors Based on Non-Fullerene Acceptors. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (15), 17769-17775. DOI: 10.1021/acsami.0c00191.
- (17) Wang, C.; Zhang, X.; Hu, W. Organic photodiodes and phototransistors toward infrared detection: materials, devices, and applications. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49* (3), 653-670, 10.1039/C9CS00431A. DOI: 10.1039/C9CS00431A.
- (18) Li, Y.; Xu, G.; Cui, C.; Li, Y. Flexible and Semitransparent Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8* (7), 1701791. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201701791> (accessed 2024/02/13).
- (19) Liu, C.; Xiao, C.; Xie, C.; Li, W. Flexible organic solar cells: Materials, large-area fabrication techniques and potential applications. *Nano Energy* **2021**, *89*, 106399. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106399>.
- (20) Lee, B.; Lahann, L.; Li, Y.; Forrest, S. R. Cost estimates of production scale semitransparent organic photovoltaic modules for building integrated photovoltaics. *Sustainable Energy & Fuels* **2020**, *4* (11), 5765-5772, 10.1039/D0SE00910E. DOI: 10.1039/D0SE00910E.
- (21) Brabec, C. J. Organic photovoltaics: technology and market. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, *83* (2), 273-292. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.030>.
- (22) Armin, A.; Li, W.; Sandberg, O. J.; Xiao, Z.; Ding, L.; Nelson, J.; Neher, D.; Vandewal, K.; Shoaee, S.; Wang, T.; et al. A History and Perspective of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2021**, *11* (15), 2003570. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.202003570> (accessed 2024/02/13).
- (23) Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. Polymer–Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials* **2010**, *22* (34), 3839-3856. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200903697> (accessed 2024/03/31).

- (24) Englman, R.; Jortner, J. The energy gap law for non-radiative decay in large molecules. *Journal of Luminescence* **1970**, 1-2, 134-142. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(70\)90029-3](https://doi.org/10.1016/0022-2313(70)90029-3).
- (25) Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S. Low Band Gap Conjugated Semiconducting Polymers. *Advanced Materials Technologies* **2021**, 6 (4), 2000857. DOI: <https://doi.org/10.1002/admt.202000857> (accessed 2024/04/01).
- (26) Peisert, H.; Knupfer, M.; Schwieger, T.; Fuentes, G. G.; Olligs, D.; Fink, J.; Schmidt, T. Fluorination of copper phthalocyanines: Electronic structure and interface properties. *Journal of Applied Physics* **2003**, 93 (12), 9683-9692. DOI: 10.1063/1.1577223 (accessed 2/3/2024).
- (27) Menke, S. M.; Holmes, R. J. Exciton diffusion in organic photovoltaic cells. *Energy & Environmental Science* **2014**, 7 (2), 499-512, 10.1039/C3EE42444H. DOI: 10.1039/C3EE42444H.
- (28) McCulloch, I.; Chabinyo, M.; Brabec, C.; Nielsen, C. B.; Watkins, S. E. Sustainability considerations for organic electronic products. *Nature Materials* **2023**, 22 (11), 1304-1310. DOI: 10.1038/s41563-023-01579-0.
- (29) Fan, B.; Du, X.; Liu, F.; Zhong, W.; Ying, L.; Xie, R.; Tang, X.; An, K.; Xin, J.; Li, N.; et al. Fine-tuning of the chemical structure of photoactive materials for highly efficient organic photovoltaics. *Nature Energy* **2018**, 3 (12), 1051-1058. DOI: 10.1038/s41560-018-0263-4.
- (30) Silva, H. S.; Tournebize, A.; Bégué, D.; Peisert, H.; Chassé, T.; Gardette, J. L.; Therias, S.; Rivaton, A.; Hiorns, R. C. A universal route to improving conjugated macromolecule photostability. *RSC Advances* **2014**, 4 (97), 54919-54923, 10.1039/C4RA10806J. DOI: 10.1039/C4RA10806J.
- (31) Chang, J.-F.; Sun, B.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Sölling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents. *Chemistry of Materials* **2004**, 16 (23), 4772-4776. DOI: 10.1021/cm049617w.
- (32) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **1999**, 401 (6754), 685-688. DOI: 10.1038/44359.
- (33) Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Applied Physics Letters* **1996**, 69 (26), 4108-4110. DOI: 10.1063/1.117834 (accessed 3/16/2024).
- (34) Ivanović, M.; Aygül, U.; Dettinger, U.; Tournebize, A.; Polek, M.; Batchelor, D.; Mangold, S.; Forster, M.; Scherf, U.; Peisert, H.; et al. Electronic structure and self-organization properties of low band gap polymers: The effect of the introduction of additional thiophene moieties. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, 157, 286-294. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.055>.

- (35) Batchelor, D. R.; Aygül, U.; Dettinger, U.; Ivanovic, M.; Tournebize, A.; Mangold, S.; Forster, M.; Scherf, U.; Peisert, H.; Chassé, T. Insight into the orientation of LBG polymer films by XANES experiment and calculation. *European Polymer Journal* **2016**, *81* (C), 686-693. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.04.005.
- (36) Aygül, U.; Batchelor, D.; Dettinger, U.; Yilmaz, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Peisert, H.; Chassé, T. Molecular Orientation in Polymer Films for Organic Solar Cells Studied by NEXAFS. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (7), 4870-4874. DOI: 10.1021/jp205653n.
- (37) Chen, J.; Yang, K.; Zhou, X.; Guo, X. Ladder-Type Heteroarene-Based Organic Semiconductors. *Chemistry – An Asian Journal* **2018**, *13* (18), 2587-2600. DOI: <https://doi.org/10.1002/asia.201800860> (accessed 2024/03/31).
- (38) Aygül, U.; Peisert, H.; Batchelor, D.; Dettinger, U.; Ivanovic, M.; Tournebize, A.; Mangold, S.; Förster, M.; Dumsch, I.; Kowalski, S.; et al. Molecular orientation in polymer/fullerene blend films and the influence of annealing. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *128*, 119-125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.017>.
- (39) Hertz, H. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung. *Annalen der Physik* **1887**, *267* (8), 983-1000. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.18872670827> (accessed 2024/02/13).
- (40) Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes Betreffenden Heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* **1905**, *322* (6), 132-148.
- (41) Berglund, C. N.; Spicer, W. E. Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory. *Physical Review* **1964**, *136* (4A), A1030-A1044. DOI: 10.1103/PhysRev.136.A1030.
- (42) Göpel, W.; Ziegler, C. *Struktur Der Materie, Grundlagen, Mikroskopie Und Spektroskopie*; Vieweg+Teubner, 1994.
- (43) Nordling, C.; Sokolowski, E.; Siegbahn, K. Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies. *Physical Review* **1957**, *105* (5), 1676-1677. DOI: 10.1103/PhysRev.105.1676.
- (44) Kai M. Siegbahn - Facts. NobelPrize.org, <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1981/siegbahn/facts/> (accessed 29.04.2024).
- (45) Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials* **2009**, *21* (14-15), 1450-1472, <https://doi.org/10.1002/adma.200802893>. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200802893> (accessed 2021/10/13).
- (46) Bokdam, M.; Çakır, D.; Brocks, G. Fermi level pinning by integer charge transfer at electrode-organic semiconductor interfaces. *Applied Physics Letters* **2011**, *98* (11), 113303. DOI: 10.1063/1.3565963 (accessed 2021/10/13).

(47) Bao, Q.; Sandberg, O.; Dagnelund, D.; Sandén, S.; Braun, S.; Aarnio, H.; Liu, X.; Chen, W. M.; Österbacka, R.; Fahlman, M. Trap-Assisted Recombination via Integer Charge Transfer States in Organic Bulk Heterojunction Photovoltaics. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (40), 6309-6316. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201401513> (accessed 2024/02/13).

(48) Fahlman, M.; Crispin, A.; Crispin, X.; Henze, S. K. M.; de Jong, M. P.; Osikowicz, W.; Tengstedt, C.; Salaneck, W. R. Electronic structure of hybrid interfaces for polymer-based electronics. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19* (18), 183202. DOI: 10.1088/0953-8984/19/18/183202.

(49) Fahlman, M.; Sehati, P.; Osikowicz, W.; Braun, S.; de Jong, M. P.; Brocks, G. Photoelectron spectroscopy and modeling of interface properties related to organic photovoltaic cells. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2013**, *190*, 33-41. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.02.001>.

(50) Wang, Q.; Yang, J.; Gerlach, A.; Schreiber, F.; Duhamel, S. Advanced characterization of organic–metal and organic–organic interfaces: from photoelectron spectroscopy data to energy-level diagrams. *Journal of Physics: Materials* **2022**, *5* (4), 044010. DOI: 10.1088/2515-7639/ac9f6f.

(51) Endo, O.; Matsui, F.; Kera, S.; Chun, W.-J.; Nakamura, M.; Amemiya, K.; Ozaki, H. Observation of Hole States at Perylene/Au(110) and Au(111) Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126* (37), 15971-15979. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04060.

(52) Erker, S.; Hofmann, O. T. Fractional and Integer Charge Transfer at Semiconductor/Organic Interfaces: The Role of Hybridization and Metallicity. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10* (4), 848-854. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b03857.

(53) Hofmann, O. T.; Rinke, P.; Scheffler, M.; Heimel, G. Integer versus Fractional Charge Transfer at Metal/(Insulator)/Organic Interfaces: Cu/(NaCl)/TCNE. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5391-5404. DOI: 10.1021/acs.nano.5b01164.

(54) Hollerer, M.; Lüftner, D.; Hurdax, P.; Ules, T.; Soubatch, S.; Tautz, F. S.; Koller, G.; Puschnig, P.; Sterrer, M.; Ramsey, M. G. Charge Transfer and Orbital Level Alignment at Inorganic/Organic Interfaces: The Role of Dielectric Interlayers. *ACS Nano* **2017**, *11* (6), 6252-6260. DOI: 10.1021/acs.nano.7b02449.

(55) Stöhr, J.; Outka, D. A. Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge x-ray-absorption fine-structure spectra. *Physical Review B* **1987**, *36* (15), 7891-7905. DOI: 10.1103/PhysRevB.36.7891.

(56) Stöhr, J. *Nexafs Spectroscopy* Springer, 1992.

(57) Hitchcock, A. P.; DeWitte, R. S.; Van Esbroeck, J. M.; Aebi, P.; Frenc, C. L.; Oakley, R. T.; Westwood, N. P. C. A valence- and inner-shell electronic and photoelectron spectroscopic study of the frontier orbitals of 2,1,3-benzothiadiazole, C₆H₄SN₂, 1,3,2,4-benzodithiadiazine, C₆H₄S₂N₂, and 1,3,5,2,4-benzotrithiadiazepine, C₆H₄S₃N₂. *Journal of Electron Spectroscopy and Related*

Phenomena **1991**, 57 (2), 165-187. DOI: [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(91\)85021-K](https://doi.org/10.1016/0368-2048(91)85021-K).

(58) Hitchcock, A. P.; Horsley, J. A.; Stöhr, J. Inner shell excitation of thiophene and thiolane: Gas, solid, and monolayer states. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, 85 (9), 4835-4848. DOI: 10.1063/1.451718 (accessed 3/3/2024).

(59) Garcia-Basabe, Y.; Marchiori, C. F. N.; Borges, B. G. A. L.; Yamamoto, N. A. D.; Macedo, A. G.; Koehler, M.; Roman, L. S.; Rocco, M. L. M. Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches. *Journal of Applied Physics* **2014**, 115 (13), 134901. DOI: 10.1063/1.4870470 (accessed 3/3/2024).

(60) Araújo, G.; Arantes, C.; Roman, L. S.; Zarbin, A. J. G.; Rocco, M. L. M. Photoabsorption and desorption studies on poly-3-hexylthiophene/multi-walled carbon nanotube composite films. *Surface Science* **2009**, 603 (4), 647-652. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.01.002>.

(61) Seah, M. P.; Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis* **1979**, 1 (1), 2-11. DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.740010103> (accessed 2024/02/13).

(62) Chen, J. G.; De Vries, B. D.; Lewandowski, J. T.; Hall, R. B. Direct differentiation of surface and bulk compositions of powder catalysts: application of electron-yield and fluorescence-yield NEXAFS to $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. *Catalysis Letters* **1994**, 23 (1), 25-35. DOI: 10.1007/BF00812128.

(63) Sablinskas, V.; Steiner, G.; Hof, M.; Macháň, R. Applications. In *Handbook of Spectroscopy*, 2014; p 101.

(64) Debe, M. K. Extracting physical structure information from thin organic films with reflection absorption infrared spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **1984**, 55 (9), 3354-3366. DOI: 10.1063/1.333374 (accessed 2021/08/10).

(65) Früh, A.; Rutkowski, S.; Akimchenko, I. O.; Tverdokhlebov, S. I.; Frueh, J. Orientation analysis of polymer thin films on metal surfaces via IR absorbance of the relative transition dipole moments. *Applied Surface Science* **2022**, 594, 153476. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153476>.

(66) Hasegawa, T.; Shioya, N. MAIRS: Innovation of Molecular Orientation Analysis in a Thin Film. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2020**, 93 (9), 1127-1138. DOI: 10.1246/bcsj.20200139 (accessed 3/17/2024).

(67) Shioya, N.; Norimoto, S.; Izumi, N.; Hada, M.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T. Optimal Experimental Condition of IR pMAIRS Calibrated by Using an Optically Isotropic Thin Film Exhibiting the Berreman Effect. *Applied Spectroscopy* **2016**, 71 (5), 901-910. DOI: 10.1177/0003702816658673 (accessed 2024/04/01).

- (68) Shioya, N.; Shimoaka, T.; Murdey, R.; Hasegawa, T. Accurate Molecular Orientation Analysis Using Infrared p-Polarized Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry (pMAIRS) Considering the Refractive Index of the Thin Film Sample. *Applied Spectroscopy* **2016**, *71* (6), 1242-1248. DOI: 10.1177/0003702816676492 (accessed 2024/04/01).
- (69) Kossack, W.; Papadopoulos, P.; Heinze, P.; Finkelmann, H.; Kremer, F. Transition Moment Orientation Analysis on a Smectic C Liquid Crystalline Elastomer film. *Macromolecules* **2010**, *43* (18), 7532-7539. DOI: 10.1021/ma101121f.
- (70) Anton, A. M.; Steyrleuthner, R.; Kossack, W.; Neher, D.; Kremer, F. Infrared Transition Moment Orientational Analysis on the Structural Organization of the Distinct Molecular Subunits in Thin Layers of a High Mobility n-Type Copolymer. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (18), 6034-6043. DOI: 10.1021/jacs.5b01755.
- (71) Anton, A. M.; Steyrleuthner, R.; Kossack, W.; Neher, D.; Kremer, F. Spatial Orientation and Order of Structure-Defining Subunits in Thin Films of a High Mobility n-Type Copolymer. *Macromolecules* **2016**, *49* (5), 1798-1806. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b02420.
- (72) Manceau, M.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L. Involvement of Singlet Oxygen in the Solid-State Photochemistry of P3HT. *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, *29* (22), 1823-1827. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.200800421> (accessed 2024/03/17).
- (73) Rabek, J. F. *Polymer Photodegradation*; Springer: Dordrecht, 1995.
- (74) Abdou, M. S. A.; Holdcroft, S. Mechanisms of photodegradation of poly(3-alkylthiophenes) in solution. *Macromolecules* **1993**, *26* (11), 2954-2962. DOI: 10.1021/ma00063a047.
- (75) Abdou, M. S. A.; Holdcroft, S. Solid-state photochemistry of π -conjugated poly(3-alkylthiophenes). *Celebrating chemistry at Simon Fraser University, 1965-2015* **1995**, *01* (01), 1893-1901. DOI: 10.1139/v95-234@cjc-sf.issue01 (accessed 2024/03/17).
- (76) Hintz, H.; Egelhaaf, H. J.; Lüer, L.; Hauch, J.; Peisert, H.; Chassé, T. Photodegradation of P3HT—A Systematic Study of Environmental Factors. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (2), 145-154. DOI: 10.1021/cm102373k.
- (77) Hamid, S. H. *Handbook of polymer degradation*; Marcel Dekker, 2000.
- (78) Abdou, M. S. A.; Orfino, F. P.; Son, Y.; Holdcroft, S. Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes). *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (19), 4518-4524. DOI: 10.1021/ja964229j.
- (79) Adam, W.; Eggelte, H. J. 2,3-Dioxa-7-thiabicyclo[2.2.1]heptane: A New Heterobicyclic System Possessing the Thiazonide Structure. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, *17* (10), 765-765. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.197807651> (accessed 2024/03/17).

(80) Dettinger, U.; Egelhaaf, H.-J.; Brabec, C. J.; Latteyer, F.; Peisert, H.; Chasse, T. FTIR Study of the Impact of PC [60] BM on the Photodegradation of the Low Band Gap Polymer PCPDTBT under O₂ Environment. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (7), 2299-2308.

(81) Schulz, G. L.; Fischer, F. S. U.; Trefz, D.; Melnyk, A.; Hamidi-Sakr, A.; Brinkmann, M.; Andrienko, D.; Ludwigs, S. The PCPDTBT Family: Correlations between Chemical Structure, Polymorphism, and Device Performance. *Macromolecules* **2017**, *50* (4), 1402-1414. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01698.

(82) Grancini, G.; Maiuri, M.; Fazzi, D.; Petrozza, A.; Egelhaaf, H. J.; Brida, D.; Cerullo, G.; Lanzani, G. Hot exciton dissociation in polymer solar cells. *Nature Materials* **2013**, *12* (1), 29-33. DOI: 10.1038/nmat3502.

(83) Früh, A. Untersuchung der Stabilität und Orientierung von organischen halbleitenden Polymeren. Eberhard Karls Universität, Tübingen, 2020.

(84) Hintz, H.; Egelhaaf, H. J.; Peisert, H.; Chassé, T. Photo-oxidation and ozonization of poly(3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95* (5), 818-825. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.004>.

(85) Manceau, M.; Bundgaard, E.; Carlé, J. E.; Hagemann, O.; Helgesen, M.; Søndergaard, R.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C. Photochemical stability of π -conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (12), 4132-4141.

(86) Bölke, S. Charakterisierung und Grenzflächeneigenschaften neuartiger Leiter- und Stufenleiterpolymere. Universität Tübingen, 2018.

(87) Philippe, R.; Jambon, C.; Cléchet, P. Thermodynamic properties of dimethylsulfoxide + halomethane mixtures II. Vapour pressures and excess thermodynamic functions. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1973**, *5* (3), 431-444. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(73\)80034-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(73)80034-5).

(88) Vantelon, D.; Trcera, N.; Roy, D.; Moreno, T.; Maily, D.; Guilet, S.; Metchalkov, E.; Delmotte, F.; Lassalle, B.; Lagarde, P.; et al. The LUCIA beamline at SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation* **2016**, *23*. DOI: 10.1107/S1600577516000746.

(89) Hesse, R.; Weiß, M.; Szargan, R.; Streubel, P.; Denecke, R. Comparative study of the modelling of the spectral background of photoelectron spectra with the Shirley and improved Tougaard methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2013**, *186*, 44-53. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.01.020>.

(90) Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin* **1968**, *3* (1), 37-46. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8).

(91) Hintz, H. Photo-oxidation Kinetics of Poly-3-hexylthiophene Thin Films. Universität Tübingen, 2011.

- (92) Halls, M. D.; Velkovski, J.; Schlegel, H. B. Harmonic frequency scaling factors for Hartree-Fock, S-VWN, B-LYP, B3-LYP, B3-PW91 and MP2 with the Sadlej pVTZ electric property basis set. *Theoretical Chemistry Accounts* **2001**, *105* (6), 413-421. DOI: 10.1007/s002140000204.
- (93) Zapata Trujillo, J. C.; McKemmish, L. K. Meta-analysis of uniform scaling factors for harmonic frequency calculations. *WIREs Computational Molecular Science* **2022**, *12* (3), e1584. DOI: <https://doi.org/10.1002/wcms.1584> (accessed 2024/02/13).
- (94) Irikura, K. K.; Johnson, R. D.; Kacker, R. N. Uncertainties in Scaling Factors for ab Initio Vibrational Frequencies. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109* (37), 8430-8437. DOI: 10.1021/jp052793n.
- (95) Zade, S. S.; Bendikov, M. Cyclic Oligothiophenes: Novel Organic Materials and Models for Polythiophene. A Theoretical Study. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72* (6), 2258-2258. DOI: 10.1021/jo070151l.
- (96) Zade, S. S.; Zamoshchik, N.; Bendikov, M. Oligo- and Polyselenophenes: A Theoretical Study. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15* (34), 8613-8624. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200900971> (accessed 2024/02/13).
- (97) Neese, F. The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2* (1), 73-78. DOI: <https://doi.org/10.1002/wcms.81> (accessed 2024/02/13).
- (98) Xue, B.; Vaughan, B.; Poh, C.-H.; Burke, K. B.; Thomsen, L.; Stapleton, A.; Zhou, X.; Bryant, G. W.; Belcher, W.; Dastoor, P. C. Vertical Stratification and Interfacial Structure in P3HT:PCBM Organic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (37), 15797-15805. DOI: 10.1021/jp104695j.
- (99) Germack, D. S.; Chan, C. K.; Kline, R. J.; Fischer, D. A.; Gundlach, D. J.; Toney, M. F.; Richter, L. J.; DeLongchamp, D. M. Interfacial Segregation in Polymer/Fullerene Blend Films for Photovoltaic Devices. *Macromolecules* **2010**, *43* (8), 3828-3836. DOI: 10.1021/ma100027b.
- (100) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (10), 1617-1622. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200500211> (accessed 2024/02/13).
- (101) Motaung, D. E.; Malgas, G. F.; Arendse, C. J.; Mavundla, S. E.; Oliphant, C. J.; Knoesen, D. The influence of thermal annealing on the morphology and structural properties of a conjugated polymer in blends with an organic acceptor material. *Journal of Materials Science* **2009**, *44* (12), 3192-3197. DOI: 10.1007/s10853-009-3425-8.
- (102) Wu, W.-R.; Jeng, U. S.; Su, C.-J.; Wei, K.-H.; Su, M.-S.; Chiu, M.-Y.; Chen, C.-Y.; Su, W.-B.; Su, C.-H.; Su, A.-C. Competition between Fullerene Aggregation and Poly(3-hexylthiophene) Crystallization upon Annealing of Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Nano* **2011**, *5* (8), 6233-6243. DOI: 10.1021/nn2010816.
- (103) Lee, J. S.; Prabu, A. A.; Kim, K. J. Annealing effect upon chain orientation, crystalline morphology, and polarizability of ultra-thin P(VDF-TrFE) film for nonvolatile

polymer memory device. *Polymer* **2010**, *51* (26), 6319-6333. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.053>.

(104) Bolognesi, A.; Botta, C.; Mercogliano, C.; Marinelli, M.; Porzio, W.; Angiolini, L.; Salatelli, E. Oriented thin films from soluble polythiophenes. *Polymers for Advanced Technologies* **2003**, *14* (8), 537-543, <https://doi.org/10.1002/pat.365>. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.365> (accessed 2021/10/13).

(105) Zhu, W.; Spencer, A. P.; Mukherjee, S.; Alzola, J. M.; Sangwan, V. K.; Amsterdam, S. H.; Swick, S. M.; Jones, L. O.; Heiber, M. C.; Herzing, A. A.; et al. Crystallography, Morphology, Electronic Structure, and Transport in Non-Fullerene/Non-Indacenodithienothiophene Polymer:Y6 Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (34), 14532-14547. DOI: 10.1021/jacs.0c05560.

(106) Ma, Y.; Zhang, M.; Wan, S.; Yin, P.; Wang, P.; Cai, D.; Liu, F.; Zheng, Q. Efficient Organic Solar Cells from Molecular Orientation Control of M-Series Acceptors. *Joule* **2021**, *5* (1), 197-209. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.11.006>.

(107) Feng, S.; Zhang, C. e.; Bi, Z.; Liu, Y.; Jiang, P.; Ming, S.; Xu, X.; Ma, W.; Bo, Z. Controlling Molecular Packing and Orientation via Constructing a Ladder-Type Electron Acceptor with Asymmetric Substituents for Thick-Film Nonfullerene Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (3), 3098-3106. DOI: 10.1021/acsami.8b19596.

(108) Manceau, M.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Guillerez, S.; Lemaître, N. The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94* (6), 898-907. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.005>.

(109) Sai, N.; Leung, K.; Zádor, J.; Henkelman, G. First principles study of photo-oxidation degradation mechanisms in P3HT for organic solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (17), 8092-8099.

(110) Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. Development of Fluorinated Benzothiadiazole as a Structural Unit for a Polymer Solar Cell of 7 % Efficiency. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (13), 2995-2998, <https://doi.org/10.1002/anie.201005451>. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201005451> (accessed 2023/03/22).

(111) Cnudde, P.; De Wispelaere, K.; Vanduyfhuys, L.; Demuyne, R.; Van der Mynsbrugge, J.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V. How Chain Length and Branching Influence the Alkene Cracking Reactivity on H-ZSM-5. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (10), 9579-9595. DOI: 10.1021/acscatal.8b01779.

(112) Ratkiewicz, A.; Truong, T. N. Kinetics of the C–C bond beta scission reactions in alkyl radical reaction class. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116* (25), 6643-6654.

(113) Wang, L.; Lai, B.; Ran, X.; Tang, H.; Cao, D. Recent Advances of Diketopyrrolopyrrole Derivatives in Cancer Therapy and Imaging Applications. In *Molecules*, 2023; Vol. 28.

(114) Otep, S.; Lin, Y.-C.; Matsumoto, H.; Mori, T.; Wei, K.-H.; Michinobu, T. Diketopyrrolopyrrole–thiophene–methoxythiophene based random copolymers for organic field effect transistor applications. *Organic Electronics* **2020**, *87*, 105986. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105986>.

(115) Lin, Y.-C.; Chen, C.-H.; Tsai, B.-S.; Hsueh, T.-F.; Tsao, C.-S.; Tan, S.; Chang, B.; Chang, Y.-N.; Chu, T.-Y.; Tsai, C.-E.; et al. Alkoxy- and Alkyl-Side-Chain-Functionalized Terpolymer Acceptors for All-Polymer Photovoltaics Delivering High Open-Circuit Voltages and Efficiencies. *Advanced Functional Materials* **2023**, *33* (26), 2215095. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202215095> (accessed 2024/04/14).

(116) Wang, J.; Feng, K.; Jeong, S. Y.; Liu, B.; Wang, Y.; Wu, W.; Hou, Y.; Woo, H. Y.; Guo, X. Acceptor-acceptor type polymers based on cyano-substituted benzochalcogenadiazole and diketopyrrolopyrrole for high-efficiency n-type organic thermoelectrics. *Polymer Journal* **2023**, *55* (4), 507-515. DOI: 10.1038/s41428-022-00717-w.

(117) Shen, D. E.; Lang, A. W.; Collier, G. S.; Österholm, A. M.; Smith, E. M.; Tomlinson, A. L.; Reynolds, J. R. Enhancement of Photostability through Side Chain Tuning in Dioxythiophene-Based Conjugated Polymers. *Chemistry of Materials* **2022**, *34* (3), 1041-1051. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c03317.

(118) *Highlights de SOLEIL 2022*. Synchrotron SOLEIL, <https://www.synchrotron-soleil.fr/highlights/2022/#page=90> (accessed 14.04.2024).

(119) Zeng, A.; Ma, X.; Pan, M.; Chen, Y.; Ma, R.; Zhao, H.; Zhang, J.; Kim, H. K.; Shang, A.; Luo, S.; et al. A Chlorinated Donor Polymer Achieving High-Performance Organic Solar Cells with a Wide Range of Polymer Molecular Weight. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31* (33), 2102413. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202102413> (accessed 2024/04/20).

(120) Luo, D.; Jang, W.; Babu, D. D.; Kim, M. S.; Wang, D. H.; Kyaw, A. K. K. Recent progress in organic solar cells based on non-fullerene acceptors: materials to devices. *Journal of Materials Chemistry A* **2022**, *10* (7), 3255-3295, 10.1039/D1TA10707K. DOI: 10.1039/D1TA10707K.

(121) Nie, Q.; Tang, A.; Guo, Q.; Zhou, E. Benzothiadiazole-based non-fullerene acceptors. *Nano Energy* **2021**, *87*, 106174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106174>.

(122) Xie, M.; Zhu, L.; Zhang, J.; Wang, T.; Li, Y.; Zhang, W.; Fu, Z.; Zhao, G.; Hao, X.; Lin, Y.; et al. Effective N-Doping of Non-Fullerene Acceptor via Sequential Deposition Enables High-Efficiency Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2024**, *n/a* (n/a), 2400214. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.202400214> (accessed 2024/04/20).

Appendix

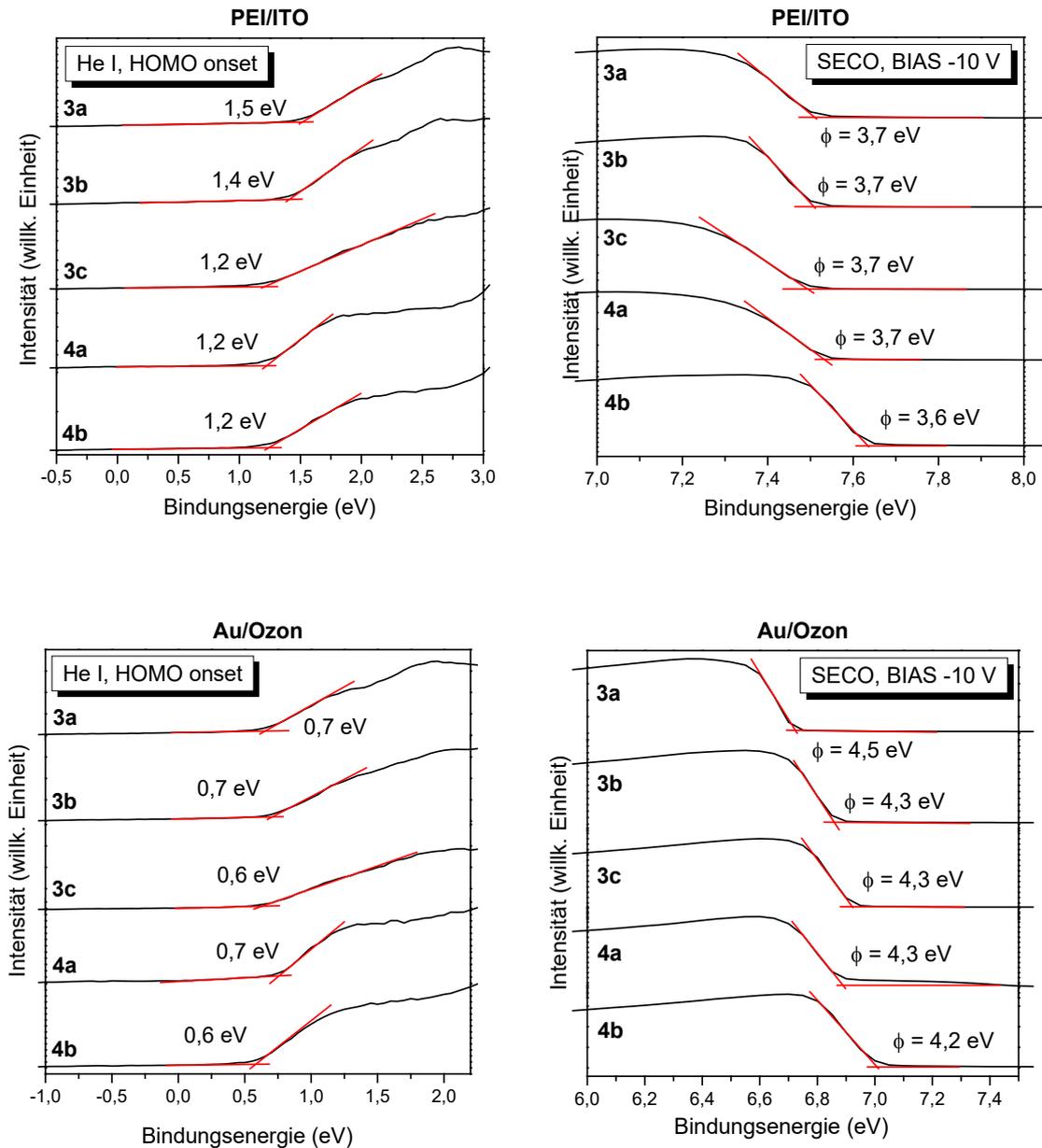


Abbildung 19. UPS-Spektren der fluorinierten Polymere 3 und 4 auf Gold (oben) und ITO (unten). Aus den geeigneten Energiebereichen werden der HOMO onset (links) und die Austrittsarbeit (rechts) ermittelt.

Tabelle 5. Schwingungswellenzahlen (cm^{-1}) der Stufenleiterpolymere LP1 und LP2 und ihnen mittels DFT-Rechnungen zugeordnete Schwingungen

LP1a	LP1b	LP2a	LP2b	LP2c	Schwingung
785	785	781	783	782	CH <i>oop</i>
822	823	822	-	-	CH <i>oop</i> (T)
879	879	-	-	-	CH <i>oop</i> , CH ₂ <i>str</i>
-	1047	1064	1064	1067	C-C <i>str as</i>
1039	-	1041	-	-	C-O-C <i>str</i>
1158	1096	1175	1109	1110	CH ₂ <i>schaukel</i>
-	1159	-	1160	1160	CH <i>ip</i>
1257	1259	-	-	-	CH <i>ip</i>
-	-	1267	-	-	CH ₂ <i>dreh</i>
-	1180	-	1405	1502	C-C/C=C <i>str as</i> (T)
1360	-	1367	1364	-	CH ₂ <i>wipp</i>
-	1361	-	-	1412	C-N/C=C <i>str as</i>
1437	1441	-	-	-	C-C/C=C <i>str as</i> /CH <i>ip</i>
-	-	1465	1458	1464	CH ₂ <i>biege</i>
1535	1536	-	-	-	C-C/C=C <i>str as</i>
1567	1569	1564	1557	1556	C-N/C=C <i>str sym</i>
1624	1628	1627	1626	1625	C-N/C=C <i>str sym</i>
1677	1678	1689	1685	1682	C=O <i>str</i>

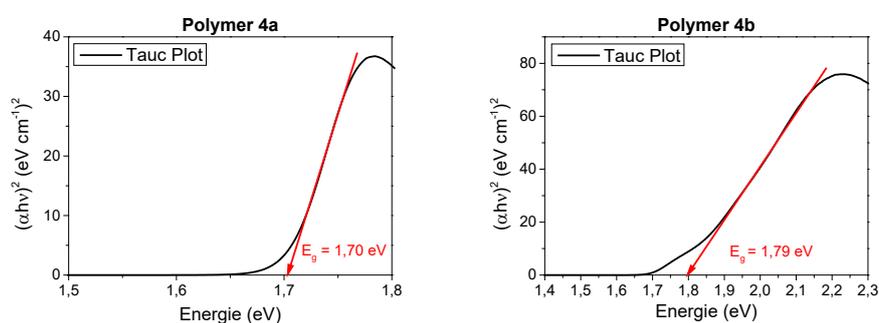


Abbildung 20. Tauc-plots der Polymere 4a (links) und 4b (rechts) zur Bestimmung der optischen Bandlücke.

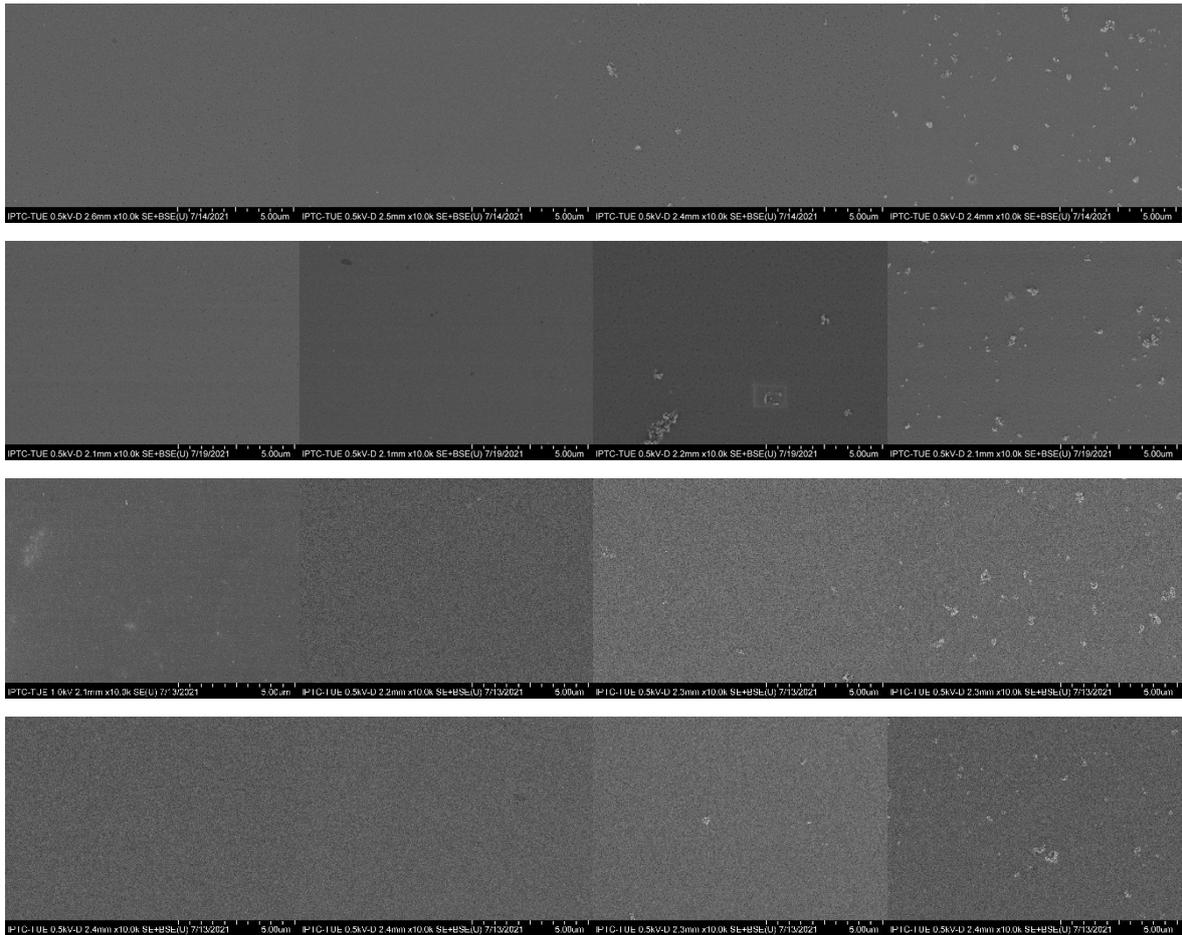


Abbildung 21. REM-Aufnahmen eines (größeren als in Kapitel 3.3 unter Morphologie gezeigten) 5x5 µm-Bereichs der Polymerfilme von 1 und 2. Vor allem Polymer 2b scheint zu Aggregation zu neigen, weshalb über den ganzen Film verteilt „Knäuel“ zu erkennen sind. Die Anordnung der Bilder entspricht v.l.n.r.: Polymer 1a/1b/2a/2b und v.o.n.u.: Au ungetempert/Au getempert/ITO ungetempert/ITO getempert.

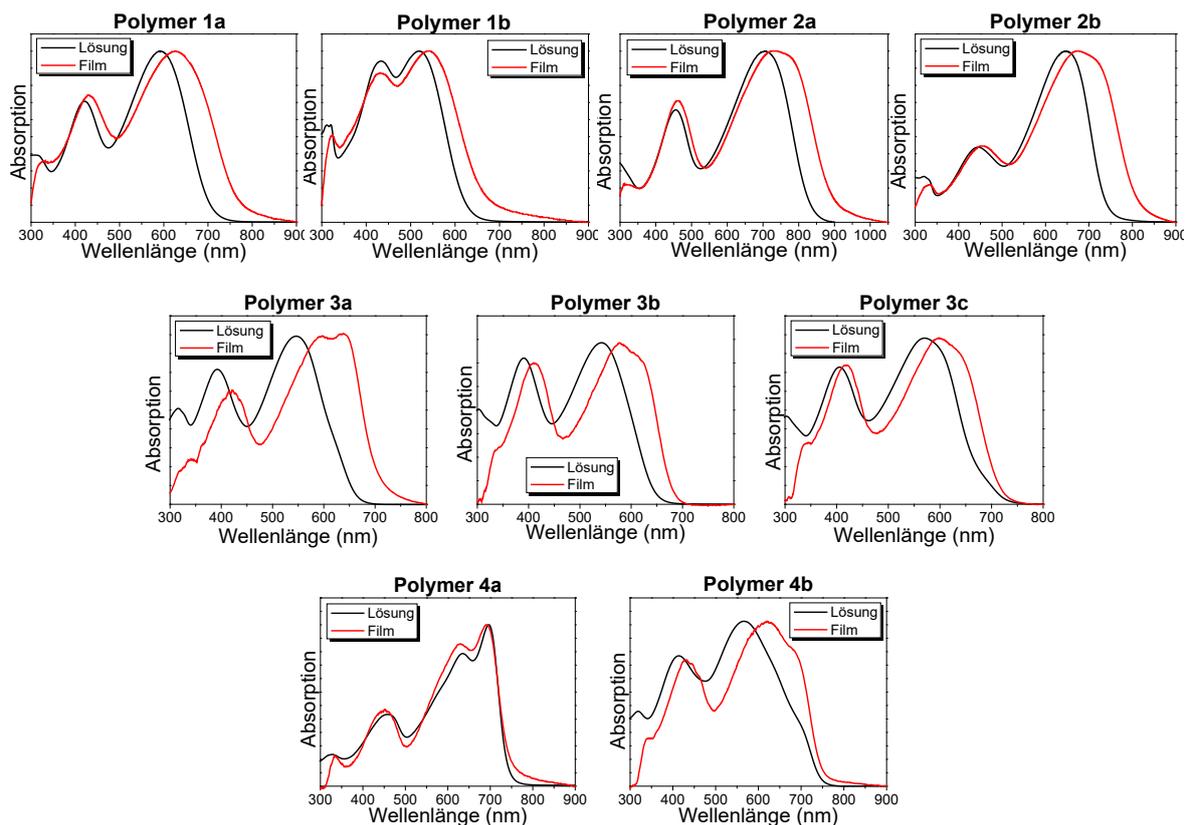


Abbildung 22. UV/vis-Spektren von Polymerfilm (rot) und Polymerlösung in Chloroform (schwarz) der Polymere 1, 2, 3 und 4. Es sei auf die teils verbreiterten Strukturen („Schultern“) in den Filmspektren im Vergleich zu den Lösungsspektren bei größeren Wellenlängen hingewiesen (vor allem 2a, 2b, 3a, 3b und 4b), welche mit Aggregation in Verbindung gebracht werden könnten.

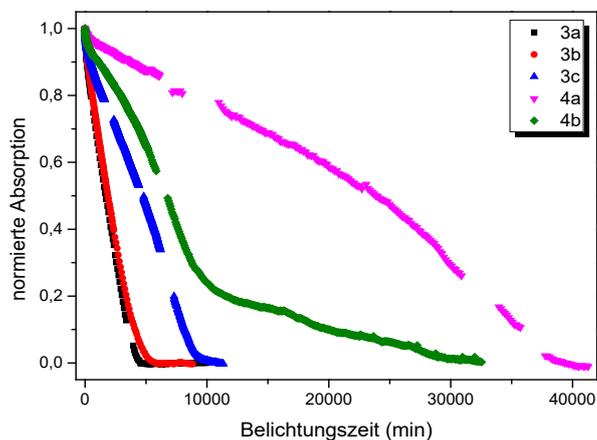


Abbildung 23. Normierte Absorptionsverläufe der Polymere 3 und 4 als Funktion der Belichtungszeit mit Solarsimulator (AM1.5). Gruppe 4 ist stabiler als 3. Insbesondere hervorzuheben ist die deutlich verzögerte Photodegradation von 4a verglichen mit 4b.

Weitere Publikationen

Publikationen mit Co-Autorenschaft

Greulich, K.; Trautmann, M.; Belser, A.; Bölke, S.; Karstens, R.; Nagel, P.; Schuppler, S.; Merz, M.; Chassé, A.; Chassé, T.; et al. Influence of the Fluorination of Iron Phthalocyanine on the Electronic Structure of the Central Metal Atom. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125* (12), 6851-6861. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c11591.

Greulich, K.; Belser, A.; Bölke, S.; Grüninger, P.; Karstens, R.; Sättele, M. S.; Ovsyannikov, R.; Giangrisostomi, E.; Basova, T. V.; Klyamer, D.; et al. Charge Transfer from Organic Molecules to Molybdenum Disulfide: Influence of the Fluorination of Iron Phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (31), 16990-16999. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03862.

Noch nicht eingereichte Manuskripte

Grau, J., Sternschulte, H., Wöhrl, N., Hagemann, U., Ulrich, S., Seemann, K., Weingärtner, T., Sajavaara, T., Julin, J., Laitinen, M., Bölke, S., Steinmüller-Nethl, D. Complete description regarding sp^3 C content, volume fractions of grain boundary material and atomic densities of CVD diamond with varied morphology from nanocrystalline to microcrystalline.

Batchelor, D. R., Bölke, S., Klysch, S., Weinhardt, L., Nicolas, C., Bozek, J., Chassé, Th., Peisert, H. Benzothiadiazole revisited: A high resolution gas phase NEXAFS and Photoemission study.

Posterpräsentationen

Früh, A.; •Bölke, S.; Trilling, F.; Scherf, U.; Chassé, Th.; and Peisert, H., DPG Konferenz in Regensburg, Molecular orientation of diketopyrrolopyrrole (DPP)-based donor-acceptor copolymers in thin films, 31.03.-05.04.**2019**, (CPP 37.39).

Batchelor, D. R., Bölke, S., Früh, A., Chassé, T., Peisert, H., 17th SOLEIL USERS meeting, The Effect Of Side Chain Structure On Self-Organisation Properties And The Electronic Structure Of Low Band Gap Polymers, 18.-20.01.**2023**

Batchelor, D., Bölke, S., Greulich, K., Klysch, S., Weinhardt, L., Nicolas. C., Bozek, J., Chassé, Th., Peisert, H., 17th SOLEIL USERS meeting, Gas Phase XANES, Core and Valence Photoelectron Spectroscopy of 1-Methylbenzotriazole, 2-Methylbenzotriazole and 1,2,3-Benzotriazole, 18.-20.01.**2023**

Danksagung

Zuerst und insbesondere möchte ich **Prof. Dr. Heiko Peisert** für die Möglichkeit, diese Promotion anzufertigen, meinen Dank aussprechen. Danke für ein interessantes Thema, viele hilfreiche Diskussionen und das mir entgegengebrachte Vertrauen!

Prof. Dr. Thomas Chassé möchte ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, sowie für wissenschaftliche Diskussionen und Ratschläge danken.

Bei **Prof. Dr. Scherf** und seinem Team möchte ich mich für die Synthese der Polymere und äußerst kompetente Zusammenarbeit bedanken.

Dr. David Batchelor danke ich für das Teilen seiner Erfahrung und Expertise.

Ein großes Dankeschön auch an **Dr. Benedikt Lassalle-Kaiser**, ohne den die Messungen am Synchrotron SOLEIL während der Coronapandemie nicht denkbar gewesen wären.

Für das gute und kollegiale Verhältnis bedanke ich mich beim gesamten Arbeitskreis, bestehend aus Axel Belser, Andreas Früh, Katharina Greulich, Philipp Haizmann, Milutin Ivanović, Eric Juriati, Reimer Karstens, Maren Klein, Ivana Mršić, Dustin Quinones, Marie Sättele und Jan Stiedl.

Wafa Alnasser, David Baschnagel, Jihye Choi, Thomas Fischer, Vincent Fischer (geb. Lamparter), Noemi Hiller, Sarah Klysch, Elisa Krug, Lennart Rieger, Carolin Schüle und Niklas Würtenberg danke ich für ihre Unterstützung bei der Erhebung unzähliger Daten, welche die vorliegende Arbeit bereichert haben.

Zu guter Letzt gilt mein besonderer Dank der **Deutschen Forschungsgemeinschaft**, welche mit ihrer Finanzierung diese Arbeit ermöglicht hat.