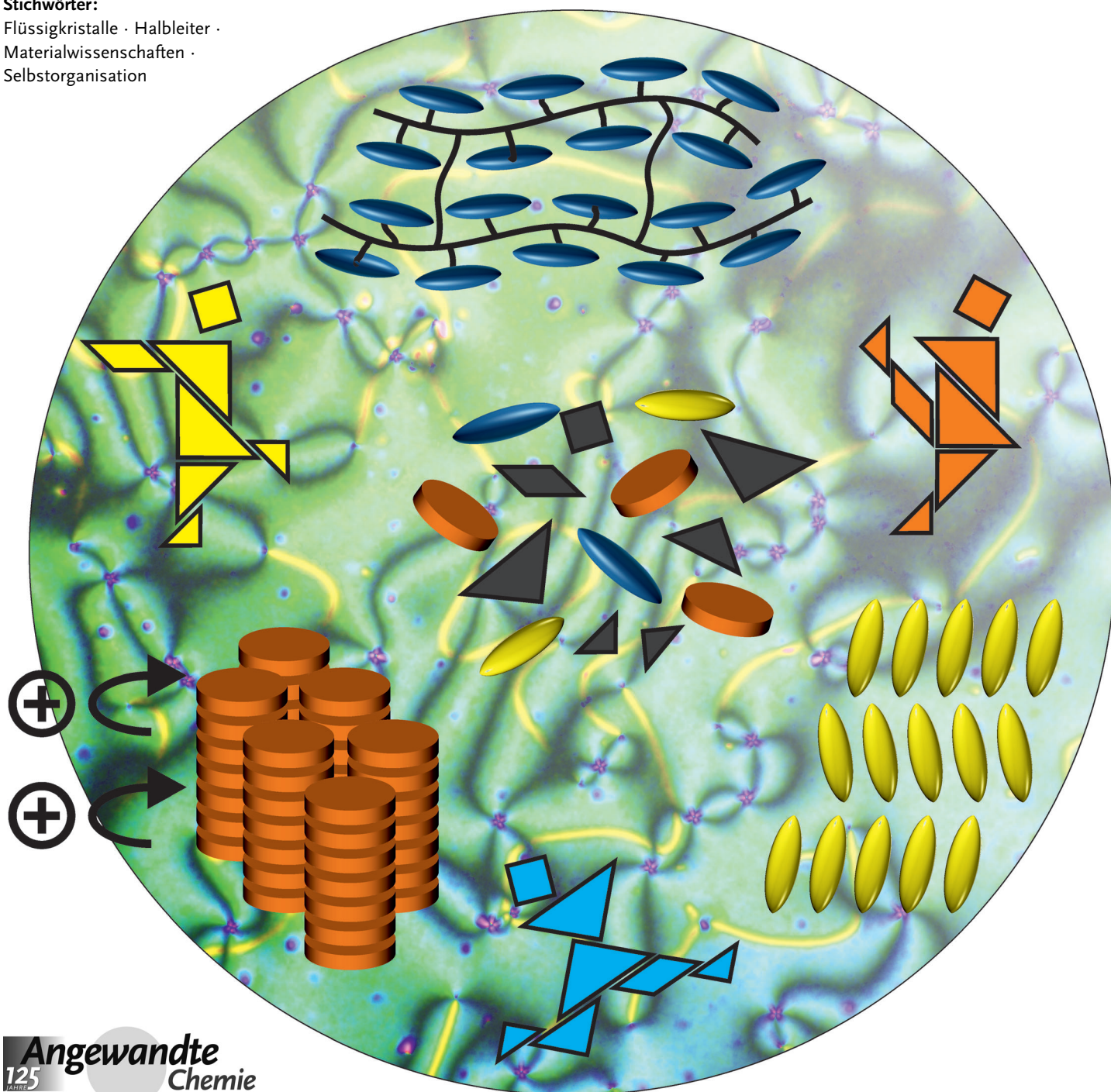


Flüssigkristalline Ordnung als Konzept in den Materialwissenschaften: von Halbleitern zu funktionalen Bauteilen

Eva-Kristina Fleischmann und Rudolf Zentel*

Stichwörter:

Flüssigkristalle · Halbleiter ·
Materialwissenschaften ·
Selbstorganisation



Die einzigartigen optischen Eigenschaften von flüssigkristallinen Phasen (LCs) werden schon seit langem in Flachbildschirmen genutzt. Durch die Besonderheiten dieser Mesophase im Zwischenbereich zwischen dem Kristall (Ordnung) und der isotropen Schmelze (Beweglichkeit) eignen sich flüssigkristalline Materialien aber auch zu einer Vielzahl von weiteren Anwendungen. Der hohe Grad an molekularer Ordnung, die Möglichkeit zur großflächigen Orientierung und das Strukturmotiv aromatischer Einheiten machen Flüssigkristalle zu interessanten Materialien für organische Halbleiter, die in Lösungsmitteln verarbeitet und leicht auf Substraten abgeschieden werden können. Die Anisotropie der Flüssigkristalle kann weiterhin zu einer stimuliresponsiven makroskopischen Formänderung von Polymernetzwerken führen, die als reversibel kontrahierende künstliche Muskeln fungieren. Nach Vorstellung des Konzepts der flüssigkristallinen Ordnung beschäftigt sich dieser Aufsatz schwerpunktmäßig mit Strategien zur Synthese neuer Klassen von LC-Materialien sowie dem Design und der Herstellung aktiver Bauelemente.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8973
2. Flüssigkristalline Ordnung und Ladungstransport	8975
3. Flüssigkristalline Ordnung in Netzwerken: flüssigkristalline Elastomere	8981
4. Zusammenfassung und Ausblick	8986

1. Einleitung

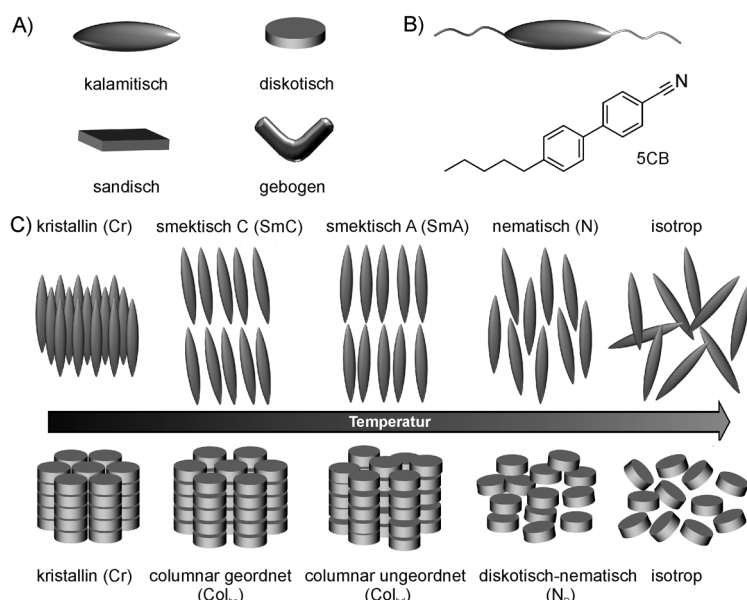
Seit ihrer Entdeckung durch den Botaniker Friedrich Reinitzer im späten 19. Jahrhundert haben Moleküle mit flüssigkristallinen Phasen (so genannte Flüssigkristalle) sowohl die Aufmerksamkeit von Chemikern als auch die von Physikern gefunden.^[1–3] Flüssigkristalle haben die Fähigkeit, sich spontan in so genannten Mesophasen, die Ordnung und Beweglichkeit kombinieren, anzuordnen und sind dem hochaktuellen Bereich der weichen Materie zugeordnet.^[4] Die Mesophasen entsprechen einem Zwischenzustand zwischen den „klassischen“ kristallinen und flüssigen, isotropen Phasen. Ihr makroskopisches Verhalten wird durch die molekularen Eigenschaften der flüssigkristallinen Komponenten, der so genannten Mesogene, bestimmt. Die Form-Anisotropie dieser Mesogene ist hauptsächlich für die Bildung der flüssigkristallinen Phase verantwortlich, die eine gewisse Fernordnung (meistens die Orientierung der Moleküllängsachsen) mit der Mobilität von Flüssigkeiten verbindet. Man unterscheidet zwischen kalamitischen (stabförmigen), diskotischen (scheibenförmigen),^[5] sandischen (brettartigen)^[6] und gebogenen „bananenförmigen“^[7] Mesogenen und den daraus gebildeten Phasen (Abbildung 1 A). Ein starrer Kern, oft bestehend aus aromatischen Einheiten, induziert eine Strukturordnung, während flexible Anteile (z. B. Alkylketten) für die notwendige Beweglichkeit des Mesogens innerhalb der flüssigkristallinen Phase sorgen. Typische molekulare Bausteine und flüssigkristalline Phasen der Mesogene sind in Abbildung 1 dargestellt. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass nicht nur organische Verbindungen, sondern auch anorganische Nanopartikel anisotrope flüssigkristalline Phasen bilden können.^[8,9] In organisch-anorganischen Hybridmaterialien liefert eine Polymerbeschichtung – und eventuell vorhandenes Lösungsmittel – die nötige Beweglichkeit für die steifen anorganischen Nanopartikel. Solche

Materialien mit möglichen Anwendungen im Bereich der Opto-Elektronik werden in Abschnitt 2.4 diskutiert.

Man unterscheidet weiterhin zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen. Diese unterscheiden sich in den Bedingungen, unter denen sich eine Mesophase bildet: Während thermotrope Flüssigkristalle Mesophasen in einem bestimmten Temperaturbereich ohne die Hilfe eines Additivs bilden, erfordert die Entstehung von lyotropen Mesophasen die Hilfe eines Lösungsmittels, entweder um die erforderliche Fluidität und Mobilität bereitzustellen oder um anisotrope Überstrukturen zu bilden, z. B. in Seifen. Wegen der Amphiphilie lyotroper Flüssigkristalle können sich ihre Mesophasen von denen thermotroper Flüssigkristalle unterscheiden. In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns auf die verschiedenen Anwendungsbereiche thermotroper Systeme. Zu Details über Fähigkeiten und Anwendungen lyotroper Flüssigkristalle sei der Leser auf Lit. [10] verwiesen.

Bei thermotropen Mesogenen geht die flüssigkristalline Ordnung bei höheren Temperaturen in der isotropen Schmelze verloren. Beim Abkühlen ordnen sich die Mesogene spontan wieder an. Flüssigkristalline Verbindungen können mehrere LC-Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen bilden, die sich bezüglich des Ordnungsgrads der Mesogene unterscheiden (Abbildung 1 C). Die nematische Phase ist die am wenigsten geordnete Mesophase und entsteht üblicherweise bei den höchsten Temperaturen. Sie hat nur eine Orientierungsfernordnung, bei der die Mesogene entlang einer gemeinsamen Achse (dem Direktor) ausgerichtet sind. Eine zusätzliche Positionsordnung kalamitischer Mesogene

[*] Dr. E.-K. Fleischmann, Prof. Dr. R. Zentel
Institut für organische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10-14, 55099 Mainz (Deutschland)
E-Mail: zentel@uni-mainz.de
Homepage: <http://www.ak-zentel.chemie.uni-mainz.de>



$$S = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \quad (1)$$

S wird durch Mittelung der Winkel θ zwischen der molekularen Symmetrieachse der Mesogene (lange Achse bei kalamitischen Mesogenen, kurze Achse bei Diskoten) und dem lokalen Direktor über alle Moleküle in einem kleinen, aber makroskopischen Volumen erhalten. Die statistische Verteilung von Winkeln θ in einer isotropen Flüssigkeit bedingt einen Ordnungsparameter von $S=0$. Ein maximaler Ordnungsparameter von $S=1$ wird in einem perfekt ausgerichteten Kristalliten erreicht. In kalamitischen nematischen und smektischen Phasen werden typischerweise Werte von 0.3 bis 0.8 gefunden.^[12]

Flüssigkristalline Moleküle zeigen oft in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene flüssigkristalline Phasen, in denen der Übergang von der isotropen Schmelze/Phase zum perfekt geordneten Kristall quasi in vielen kleinen Schritten durchlaufen wird. Durch diese Möglichkeit, zwischen einer kristallinen und einer isotropen Phase graduell hin- und herzuwechseln,^[1,3,13] werden flüssigkristalline Systeme ein wertvolles Instrumentarium für Anwendungen, die großflächige Proben mit guter molekularer Packung erfordern; denn es wird so möglich, bei höheren Temperaturen, z. B. in der nematischen Phase, den Direktor großflächig auszurichten und die lokale Packung der Mesogene

Abbildung 1. A) Form-anisotrope Kernstrukturen flüssigkristalliner Moleküle. B) Oben: Schematische Darstellung einer gebräuchlichen Klasse flüssigkristalliner Moleküle, bestehend aus einem starren stabförmigen Kern und flexiblen Seitenketten. Unten: chemische Struktur von 4-Cyan-4'-pentylbiphenyl (5CB), einem der bekanntesten Vertreter dieser Klasse von Flüssigkristallen. C) Phasenverhalten thermotroper Kalamiten und Diskoten. Kalamitische Flüssigkristalle ordnen sich bevorzugt in Schichten an, während sich Diskoten zu säulenartigen Strukturen stapeln. Mit zunehmender Temperatur nimmt die molekulare Ordnung ab, bis in der isotropen Schmelze die Fernordnung vollständig verloren geht.

findet man bei niedrigeren Temperaturen in smektischen Phasen, in denen die Molekülschwerpunkte in Schichten angeordnet sind. In einer smektischen A-Phase richtet sich dabei die lange Achse der Mesogene orthogonal zur Mesogenschicht aus. In einer smektischen C-Phase ist die lange Achse leicht zur Mesogenschicht gekippt. Zusätzliche smektische Phasen mit einer partiellen Positionsfernordnung innerhalb der Schichten können bei noch niedrigeren Temperaturen vorhanden sein. Diskotische Mesogene realisieren meistens eine Positionsordnung durch Stapelung zu säulenartigen Strukturen (Abbildung 1C).^[11] Generell wird der Grad der Orientierungsfernordnung der Mesogene durch einen dimensionslosen Einheitsvektor, den Direktor n , beschrieben. Er wird durch den Ordnungsparameter S quantifiziert [Gl. (1)].

bei langsamem Abkühlen (stufenweisem Übergang zur kristallinen Phase) hinzuzufügen. In einer flüssigkristallinen Phase gibt es keine scharfen Korngrenzen, wie sie oft in polykristallinen Proben gefunden werden, da der Direktor seine Orientierung innerhalb der Probe kontinuierlich ändern kann. Eine solche Krümmung des Direktors erfordert in einer flüssigkristallinen Phase nur wenig Energie. Defekte können hierdurch leicht ausgeglichen werden. So ermöglichen flüssigkristalline Phasen viele Arten von Packungen, die nicht kompatibel mit einem regelmäßigen Kristallgitter sind.^[14,15] In Verbindung mit dem π -konjugierten Kern der Mesogene macht diese Eigenschaft Flüssigkristalle zu vielversprechenden aktiven Materialien in organischen Halbleitern (siehe Abschnitt 2.2).

Wegen des kooperativen Verhaltens der Mesogene durch die parallele Ausrichtung ihrer Längsachse reagieren flüssig-



Rudolf Zentel ist derzeit Professor am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mit den Schwerpunkten Polymerchemie und Materialwissenschaften. Seit 2006 ist er der deutsche Sprecher der International Research Training Group „Self-Organized Materials for Optoelectronics“, Mainz-Seoul (GRK 1404). Zu seinen Forschungsinteressen zählen selbstorganisierende Systeme (Flüssigkristallphasen oder Kolloide) und die Wechselwirkung von Materie mit Licht.



Eva-Kristina Fleischmann studierte an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und verbrachte ein Austauschsemester an der TU Eindhoven in der Gruppe von Prof. Broer. Kürzlich hat sie unter Anleitung von Prof. Zentel ihre Doktorarbeit fertiggestellt, die sich mit der mikrofluidischen Herstellung von Mikroaktuatoren aus flüssigkristallinen Elastomeren beschäftigt.

kristalline Phasen sehr empfindlich auf äußere Felder.^[16] Da sie als Kollektiv wechselwirken, ist der Schalteffekt des Direktors in einem angelegten elektrischen Feld um viele Größenordnungen stärker als in einer isotropen Flüssigkeit, wo nur die Dipolmomente einzelner Moleküle mit dem elektrischen Feld wechselwirken (Kerr-Effekt). In Kombination mit ihren optischen Eigenschaften (Doppelbrechung) können Flüssigkristalle deshalb zur Schaltung der Transmission von polarisiertem Licht verwendet werden (siehe besonders Kapitel 2 und 6 in Lit. [3]). Dieser Effekt wird für die Herstellung von opto-elektrischen Displays genutzt und ist ein wesentlicher Bestandteil in der heutigen Display-Technologie.^[17]

Gegenüber kristallinen Materialien sind Flüssigkristalle nicht nur toleranter in Bezug auf Strukturdefekte, sondern sie können auch andere, nicht-mesogene Einheiten beherbergen, ohne die Phase direkt zu verlieren. Dies ist die Voraussetzung für die Herstellung von flüssigkristallinen Weitbereichsmischungen für Display-Anwendungen; es ermöglicht aber auch die Synthese von flüssigkristallinen Polymeren (LCPs) und Elastomeren (LCEs), welche die Anisotropie der Mesogene mit flexiblen – an sich nicht-mesogenen – Polymerketten kombinieren. In Kombination mit der Entropieelastizität eines Elastomernetzwerks führt dies zu einem stimulirensponsiven Verhalten in schwach vernetzten LCE-Netzwerken (siehe Abschnitt 3).

2. Flüssigkristalline Ordnung und Ladungstransport

2.1. Flüssigkristalle als Halbleiter

Im Allgemeinen sind elektronische Komponenten wie Solarzellen (Photovoltaik), Leuchtdioden (LEDs) oder Feldeffekttransistoren (FETs) auf den Transport elektrischer Ladungen zwischen zwei Elektroden angewiesen. Anorganische Halbleiter wie Silicium mit einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit μ sind hierfür ideal. Die Verarbeitung von kristallinem Silicium ist jedoch teuer, und es erweist sich als schwierig, flexible elektronische Komponenten aus diesem harten Material herzustellen. „Weichere“ halbleitende organische Materialien sind daher interessant für die Herstellung von flexiblen und kostengünstigen Geräten, da sie in organischen Lösungsmitteln löslich sind und leicht auf einem Substrat abgeschieden werden können. Leider erreichen organische Halbleiter bei weitem nicht die Ladungsträgerbeweglichkeit von kristallinen anorganischen Materialien wie Silicium, da die Ladungen in organischen Materialien in den Orbitalen der einzelnen Moleküle lokalisiert sind.^[18–22]

Bei der Diskussion der Ladungsträgerbeweglichkeit von organischen Materialien muss festgehalten werden, dass es sich hierbei nicht um eine intrinsische Eigenschaft des organischen Moleküls handelt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist vielmehr eine Eigenschaft des Materials und erfordert einen Ladungstransport zwischen den Molekülen. Hierzu ist einerseits eine ausreichende Wechselwirkung verschiedener π -Elektronensysteme (z.B. π - π -Stapel) auf lokaler Ebene notwendig, um einen raschen Ladungstransport zwischen benachbarten Molekülen zu ermöglichen [Hüpfen (Hopping) der Elektronen]. Mit typischen Entfernungen von einigen

Ångström zwischen den π - π -Systemen muss dieser intermolekulare Ladungstransport vor dem Erreichen der gegenüberliegenden Elektroden jedoch vielfach wiederholt werden, da hierzu Abstände von mindestens 100 nm bis zu mehreren Mikrometern zu überwinden sind. Damit werden Korngrenzen als Ladungsfallen sehr wichtig. Während gut gepackte kristalline Proben den lokalen Ladungstransport erleichtern, wirken sich die Korngrenzen (Polykristallinität) sehr negativ auf die Ladungsträgerbeweglichkeit einer makroskopischen Probe aus (Abbildung 2). Andererseits

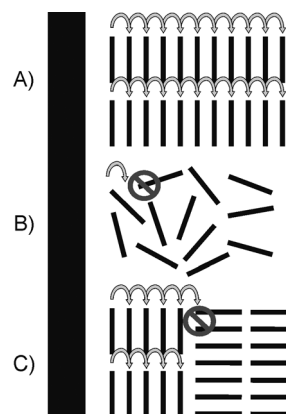


Abbildung 2. Ladungstransport in unterschiedlichen Anordnungen.

A) kristallin: guter lokaler Ladungstransport, B) amorph: schlechter lokaler Ladungstransport, C) polykristallin: Korngrenzen erschweren den Ladungstransport auf größeren Längenskalen.

werden organische Materialien mit einer flüssigkeitsähnlichen, amorphen Anordnung der Moleküle durch die schlechte lokale Ordnung und eine schwache Überlappung der π -Orbitale beeinträchtigt und zeigen daher nur eine sehr geringe Ladungsträgerbeweglichkeit ($m = 10^{-5} - 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Es ist also nötig, die lokale Packung zu optimieren und zugleich einen Weg zu einer über viele μm defektfrei geordneten Probe zu finden.

Es ist in diesem Kontext wichtig, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit mit zwei verschiedenen Methoden gemessen werden kann, die unterschiedlich empfindlich gegenüber lokalen und langreichweitigen Transportprozessen sind. Die „pulsed radiolysis microwave conductivity“ (PR-TRMC) misst den lokalen Ladungstransport zwischen wenigen Molekülen.^[23] Dabei unterscheidet sie nicht zwischen den Ladungsträgern (Elektronen oder Löcher). Die makroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit wird hier meist überschätzt, da diese Methode unempfindlich gegenüber Korngrenzen ist. Die mit dem Time-of-Flight (TOF)-Verfahren gemessenen Werte entsprechen dem realen makroskopischen Ladungstransport und sind damit stark von der Zahl an Defekten abhängig. Für die gleichen Verbindung können deshalb, je nach Kristallinität, unterschiedliche Werte bestimmt werden. Diese zweite Methode bestimmt zudem die Art der Ladungsträger.^[18,24] Die erste Methode liefert dagegen nützliche Informationen für Synthesechemiker, die sich für den ideale Elektronentransfer zwischen einzelnen Molekülen interessieren. Die aus den beiden unterschiedlichen Methoden gewonnenen Werte sind somit nur bedingt vergleichbar.

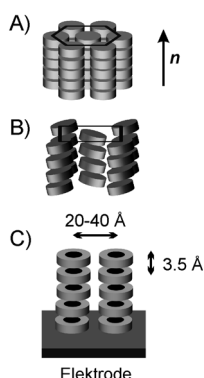


Abbildung 3. A) Hexagonale Anordnung diskotischer Säulen (Col_h). B) Rechtwinklige kolumnare Mesophasen (Col_r). C) Ladungstransport in säulenförmig gestapelten Diskoten. Die aromatischen Kerne (schwarz) bilden leitende eindimensionale Kanäle, während die umgebenden Alkylketten (grau) eine isolierende Schicht um die Kerne aufbauen.

Durch eine flüssigkristalline Ordnung (Abbildung 3) bietet sich nun die Möglichkeit, auf einfache Weise organische halbleitende Moleküle auf molekularer und makroskopischer Ebene zu orientieren^[25] und Monodomänen-Proben herzustellen.^[1,3] LC-Phasen haben eine höhere Ordnung als die isotrope, amorphe Schmelze, wenngleich die Ordnung dieser Phasen geringer ist als die eines vollkommen regelmäßigen und dichtest-gepackten Kristalls. π -konjugierte Moleküle, die flüssigkristalline Phasen bilden, können daher zu einer verbesserten Ladungsträgerbeweglichkeit beitragen. In diesem Zusammenhang wurden Diskoten am gründlichsten untersucht.

Die diskotischen Phasen großer konjugierter Moleküle sollten grundsätzlich in der Lage zu sein, die Ladungsträgerbeweglichkeit zu verbessern. Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen und die Formanisotropie der Moleküle^[26,27] fördern die Stapelung der Mesogene zu säulenförmigen Anordnungen. Mit einem durchschnittlichen Abstand von 3.5 Å zwischen den Mesogenen erleichtert diese molekulare Ordnung die lokale Wechselwirkung der π -Orbitale. Der Ladungstransport zwischen den Mesogenen erfolgt über einen sich wiederholenden Hüpfprozess der Elektronen oder Löcher,^[18–21] die entlang der langen Achse der diskotischen Säulen wandern.^[28] Das Auftreten von Defekten oder Korngrenzen, die in einem Kristall die Ladungsträgerbeweglichkeit absenken, ist in einem flüssigkristallinen Halbleiter viel weniger wahrscheinlich. Die Richtung des Direktors kann sich innerhalb der Probe schrittweise ändern, und lokale Defekte können durch einen Selbstheilungsprozess überwunden werden.^[29] In einer hexagonalen Anordnung Col_h von Säulen, die von diskotischen Molekülen gebildet werden, sind die scheibenförmigen Moleküle in der Lage, Defekte durch eine Drehung um ihre kurze Achse zu kompensieren und zwischen benachbarten Säulen hin- und herzugleiten. Dies geschieht allerdings auf Kosten einer verminderten Überlappung der π -Orbitale, die sich wiederum negativ auf die Ladungsträgerbeweglichkeit auswirken kann. So genannte rechtwinklige (Col_r -)Phasen, in denen die Mesogene einen höheren Ordnungsgrad aufweisen,^[30] zeichnen sich durch wesentlich stärkere π - π -Wechselwirkungen ent-

lang der diskotischen Säulen aus (Abbildung 3B). Hier nehmen die Mesogene jeweils feste Positionen übereinander ein. Wegen der fehlenden Mobilität sind sie jedoch anfälliger für Defekte, und durch ihre höhere Dichte und Viskosität lassen sie sich nur schwer in einem Gussverfahren verarbeiten. Um diesen Eigenschaften entgegenzuwirken, kann der Orientierungsschritt in der weniger viskosen nematischen Phase bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. Die für eine gute Halbleitung notwendige geordnetere Col_r -Mesophase kann anschließend einfach durch eine Verringerung der Temperatur erreicht werden.

Flexible aliphatische Ketten tragen nicht nur zur notwendigen Beweglichkeit in der diskotischen Phase bei, sondern wirken gleichzeitig als isolierende Schicht um die gestapelten Säulen von aromatischen Kernen. Dadurch wird der Ladungstransport zwischen Molekülen in benachbarten Säulen allerdings erschwert, und man beobachtet eine anisotrope elektrische Leitfähigkeit.^[31] Der Abstand zwischen benachbarten Säulen liegt im Bereich zwischen 20 und 40 Å (Abbildung 3C). Die Bildung einer säulenartigen Anordnung kann somit als Nanophasentrennung zwischen den konjugierten Kernen und den flexiblen isolierenden Seitenketten gesehen werden.^[26] Da Ladungen über makroskopische Entfernungen (> 100 nm) transportiert werden müssen – eine weit größere Entfernung als die Länge einer einzelnen defektfreien Säule – haben auch die Seitenketten einen gewissen Einfluss auf den makroskopischen Ladungstransport, wie durch TOF-Messungen nachgewiesen wurde. Eine zunehmende Länge der Seitenketten reduziert sowohl die Ordnung der Packung von diskotischen Kernen (z.B. durch einen Übergang von einer rechtwinkligen zu einer weniger geordneten hexagonalen diskotischen Mesophase) als auch das Hüpfen von Ladungen zwischen den Säulen.^[32] Dies erhöht die Lebensdauer der Ladungsträger nach optischer Anregung, da eine Rekombination unterdrückt wird,^[33] verursacht allerdings auch eine starke Eindimensionalität des Ladungstransports in diskotischen Flüssigkristallen (DLCs; „molekulare Drähte“). Darin liegt auch das Hauptproblem der DLCs: Jede Diskontinuität in einer Säule stört den Ladungstransport. Die Wahl eines geeigneten Diskoten zur Verwendung als Halbleiter ist daher entscheidend, da die Kombination von aromatischem Kern, Seitenketten und flüssigkristalliner Ordnung die elektronischen Eigenschaften der Diskoten bestimmt.^[34]

Mehrere grundlegende Übersichtsartikel befassen sich mit dem molekularen Engineering diskotischer Flüssigkristalle und ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.^[25,30,35,36] In Abbildung 4 sind einige aromatische Kerne exemplarisch dargestellt, die die Grundlage für verschiedene DLCs bilden. Die aromatischen Kerne, die oft über drei-, vier- oder sechsfache Rotationssymmetrien verfügen, reichen vom „einfachen“ Triazin bis hin zu komplexeren Strukturen wie jener von Phthalocyanin. Die häufigsten Verfahren zur Anbringung der Alkylseitenketten – in der Regel sechs oder mehr – sind nukleophile oder elektrophile Substitutionsreaktionen am aromatischen Kern. Als Ankergruppen kommen oft Ester, Ether, Amide oder Alkine zum Einsatz. Da eine detaillierte Auflistung aller präparativen Errungenschaften diskotischer LCs den Rahmen dieses Aufsatzes sprengen würde, werden

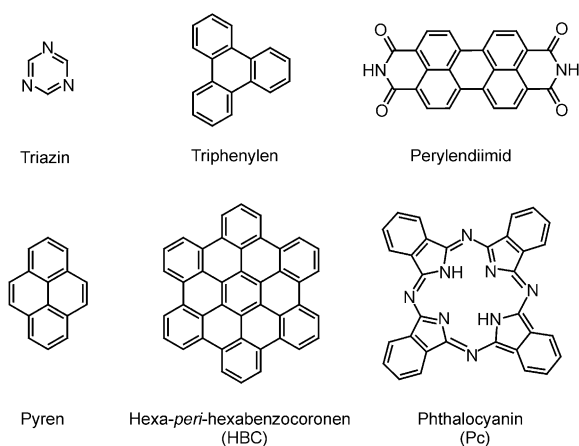


Abbildung 4. Ausgewählte aromatische Kerne, die als starre Elemente in diskotischen Flüssigkristallen eingesetzt werden.

wir uns auf eine knappe Zusammenfassung des aktuellen Standes der Technik bezüglich der Anwendungen von DLCs in elektronischen Bauteilen beschränken.

2.2. Flüssigkristalle als aktive Komponenten in opto-elektronischen Bauteilen

Etwa 15 Jahren sind vergangen, seit die ersten Funktionskomponenten mit diskotischen Flüssigkristallen vorgestellt wurden. Mögliche Anwendungen reichen von Photovoltaikzellen und Leuchtdioden bis hin zu Feldeffekttransistoren.^[37] In diesem Unterabschnitt werden die bisher erzielten Ergebnisse kurz zusammengefasst. Photovoltaikzellen und Feldeffekttransistoren erfordern eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit im Betrieb. Besonders Diskoten wurden für diesen Zweck untersucht. Organische Leuchtdioden (OLEDs) benötigen hingegen keine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit und können aus amorphen halbleitenden flüssigkristallinen Polymeren mit niedrigerer Ladungsträgerbeweglichkeit gefertigt werden.

2.2.1. Organische Leuchtdioden (OLEDs)

Das Arbeitsprinzip einer OLED ist die Erzeugung von Licht durch elektrische Anregung. Elektronen und Löcher werden jeweils in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Akzeptors und das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Donors injiziert und mithilfe eines angelegten elektrischen Feldes transportiert. Die sich durch Coulomb-Kräfte anziehenden Elektronen und Löcher rekombinieren zu Exzitonen, die später unter Fluoreszenz relaxieren. In einem mehrschichtigen Bauteil werden die Elektronen und Löcher transportierenden Schichten zwischen einer Metall-Kathode und einer transparenten Indium-Zinn-Oxid(ITO)-Anode angeordnet. Zwischen diesen Schichten befindet sich das Emittermaterial, dessen Energieniveau zum Einfangen von Elektronen und Löchern abgestimmt ist und in dem sich die Exzitonen bilden. Ähnlich wie bei Solarzellen müssen sich die Diskoten mit ihrer kurzen

Achse parallel zu den Elektroden ausrichten, damit ein optimaler Ladungstransport erreicht werden kann.

Nur wenige diskotische Systeme kamen bisher bei der Herstellung von OLEDs zum Einsatz.^[38] Am Intensivsten wurden nematische halbleitende Polymere wie bestimmte Polyphenylenvinyliden-Derivate (PPVs) untersucht, die aufgrund ihrer stabförmigen Polymer-Struktur nematische Phasen bilden.^[39] Diese Systeme sind dafür bekannt, zur konjugierten Polymerkette parallel polarisiertes Licht zu emittieren, sofern die flüssigkristalline Phase makroskopisch orientiert ist. Dies ist besonders vielversprechend, wenn man bedenkt, dass Flüssigkristall-Displays (LCDs) heute oft mit LED-Hintergrundbeleuchtung arbeiten und polarisiertes Licht für ihren Betrieb benötigen.

2.2.2. Photovoltaische Zellen (PVCs)

Durch die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit von anorganischen kristallinen Halbleitern ist der photovoltaische Effekt – d. h. die Dissoziation eines Exzitons nach Photonen-Absorption und die anschließende Ladungsabgabe der Elektronen und positiven Löchern an den Elektroden – viel stärker ausgeprägt als in organischen Materialien. Bei letzteren sind Elektronen und Löcher wegen der geringeren dielektrischen Konstante des Materials stärker aneinander gebunden, und die geringere Ladungsträgerbeweglichkeit hält sie für eine längere Zeit nahe zusammen. Beide Effekte begünstigen eine Rekombination. Anders als kristalline Photovoltaik-Materialien sollten jedoch in Lösung verarbeitbare organische Materialien die kostengünstige Herstellung von dünnen und flexiblen Solarzellen ermöglichen.

Für eine effiziente Ladungstrennung und den Transport zur entsprechenden Elektrode werden Materialien mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit benötigt, was flüssigkristalline Materialien und vor allem Diskoten interessant werden lässt. Die Ladungstrennung kann durch Mischen von elektronen- und lochtransportierenden Materialien, die unter Bildung einer Bulk-Heterojunction entmischen, verstärkt werden (Abbildung 5). Idealerweise sollte die Entmischung dabei so erfolgen, dass eine hohe Perkolation der beiden Phasen (der Elektronen- und der Lochtransportschicht) gegeben ist, denn Engpässe und Sackgassen in den leitenden Bahnen zu den Elektroden erhöhen das Risiko von Ladungseinfang und Rekombination von Elektronen und Löchern.^[40,41]

2001 präsentierten Müllen und Mitarbeiter die erste Photovoltaik-Zelle aus einer Mischung des diskotischen flüssigkristallinen Hexabenzocoronon-Derivats HBC-PhC₁₂ und eines Perylenfarbstoffs, die mithilfe einfacher Lösungs-Verarbeitungstechniken hergestellt wurde.^[42] Durch ihre Selbstorganisation bildeten beide Komponenten vertikal mikrophasenge trennte π -Systeme mit einer hohen Grenzfläche zwischen den Komponenten. Nahe 490 nm betrug die externe Quanteneffizienz (EQE) mehr als 34 %, was ein bemerkenswert hoher Wert für eine organische photovoltaische Zelle ist.^[42,43] Bei der Entmischung der beiden Komponenten hatte sich also ein sich gegenseitig durchdringendes Netzwerk zwischen lochtransportierenden (hier HBC-PhC₁₂) und elektronentransportierenden (Perylenfarbstoff) Halbleitern gebildet, wie es für die Herstellung von hocheffizienten photo-

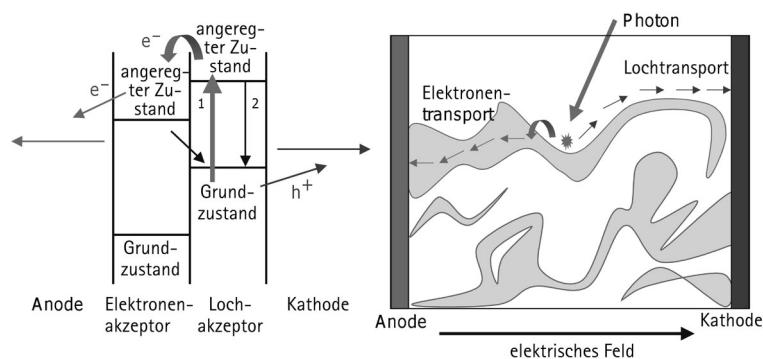


Abbildung 5. Schema einer organischen photovoltaischen Zelle. Links: Die Anregung mit Licht erzeugt eine effiziente Ladungstrennung von Elektron (e^-) und Loch (h^+), wenn es zu einer Ladungstrennung vor einer erneuten Rekombination kommt. Rechts: Nach der Photoanregung an der Grenzfläche beider Materialien muss jedes Material zum Transport der getrennten Ladungen über einen durchgängigen Weg zu den Elektroden verfügen. Wiedergabe aus Lit. [40] mit Genehmigung von AAS.

voltischen Bauteilen enorm wichtig ist.^[44] Darüber hinaus konnte durch Tempern die Morphologie der HBC/Perylen-Filme verändert und so ihre photovoltaische Leistungsfähigkeit verbessert werden, wenn sie in Kontakt mit einem flachen Polydimethylsiloxan(PDMS)-Stempel standen. Solche Bauteile weisen eine externe Quanteneffizienz von 29.5 % bei 460 nm auf, was einer Steigerung um einen Faktor von zwei gegenüber vergleichbaren, unbehandelten Filmen gleichkommt. Diese Steigerung wird auf eine insgesamt niedrigere Oberflächenrauigkeit zurückgeführt, bedingt durch die Struktur des PDMS-Stempels, die ebenfalls die vertikale Schichtung der beiden gemischten Halbleiter im Film verbessert.^[45] Auch eine Variation der Länge der Seitenketten beeinflusst die resultierende Morphologie, die von einer Schichtstruktur für kurze Seitenketten zu einer immer ungeordneteren Struktur bei längeren Seitenketten reicht.^[46] Im Unterschied dazu wurde nur ein externer Quantenwirkungsgrad von 3 % für eine photovoltaische Zelle beschrieben, die durch Vakuumabscheidung einer Perylen-Schicht auf einem diskotischen Triphenylenether hergestellt wurde. Hier fehlt die große innere Oberfläche der Bulk-Heterojunction.^[47] Weitere Untersuchungen des Struktur-Leistungs-Verhältnisses zeigten, dass der isolierende Charakter längerer Substituenten die Effizienz der Elektronen-Loch-Trennung verringert, während kurze Seitenketten die Kristallinität und die Leistung der Photovoltaik-Bauteile erhöhen.^[48,49] Deren Leistung wird zusätzlich verbessert, wenn die Säulen senkrecht zur Oberfläche in einer so genannten Face-on- oder homöotropen Ausrichtung stapeln.^[49] Die Kombination der Ausrichtung der Diskoten und der Morphologien von Donor und Akzeptor spielt eine entscheidende Rolle bei der Herstellung der Solarzellen. Vor kurzem wurde die Herstellung einer Doppelschicht-Geometrie aus Donor- und Akzeptor-Diskoten mit einer homöotropen Orientierung beschrieben,^[50] die durch sorgfältige Auswahl und Abstimmung der beiden Komponenten realisiert werden konnte. Allerdings wurde kein aktives PVC-Bauteil mit dieser prototypischen Heteroübergangsstruktur gefertigt.

Ungefähr zehn Jahre nach dem ersten Bericht über eine auf Diskoten basierenden PVC ist die volle Leistungsfähig-

keit dieser Klasse von Materialien noch nicht ausgeschöpft. Die bisherigen Befunde demonstrieren jedoch das Potenzial solcher PVCs und regen weitere Forschungen an. Zukünftige Projekte sind hier vor allem 1) weitere Studien zur Korrelation zwischen chemischer Struktur und elektronischen Eigenschaften, 2) eine Optimierung der diskotischen Verbindungen als Elektronenakzeptoren und -donoren sowie 3) eine Optimierung der Verfahren zur Herstellung der Photovoltaik-Zellen.^[51]

2.2.3. Organische Feldeffekttransistoren (OFET)

Ein Feldeffekt-Transistor (FET) besteht aus einem dünnen Halbleiterfilm und drei Anschlüssen, die als Source, Gate und Drain bezeichnet werden. Je nach Art des in FETs verwendeten or-

ganischen Halbleiters werden entweder Elektronen oder Löcher zwischen Source und Drain transportiert. Der Stromfluss zwischen Drain und Source wird dabei durch die am Gate angelegte Spannung gesteuert; dies ermöglicht eine Schaltung und Verstärkung elektronischer Signale. Die angelegte Gate-Spannung moduliert die Kanalleitfähigkeit durch Erhöhen oder Verringern der Kanalgröße. Kolumnare DLCs können als anisotrope Ladungsträger längs des Kanals verwendet werden, solange sie parallel zur Oberfläche in einer planaren oder Edge-on-Ausrichtung stapeln.

Diese einachsige Ausrichtung der Diskoten HBC-PhC₁₂ und HBC-C_{8,2} (Abbildung 6A) wurde durch *meso*-epitaxiales Wachstum von orientierten Polytetrafluorethylen(PTFE)-Schichten aus Lösung erreicht. Die supramolekular angeordneten kolumnaren Stapel zeigten Feldeffekt-Mobilitäten von bis zu $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und hohe An/Aus-Verhältnisse von mehr als 10^4 .^[52] Hochgeordnete dünne Schichten von HBC-

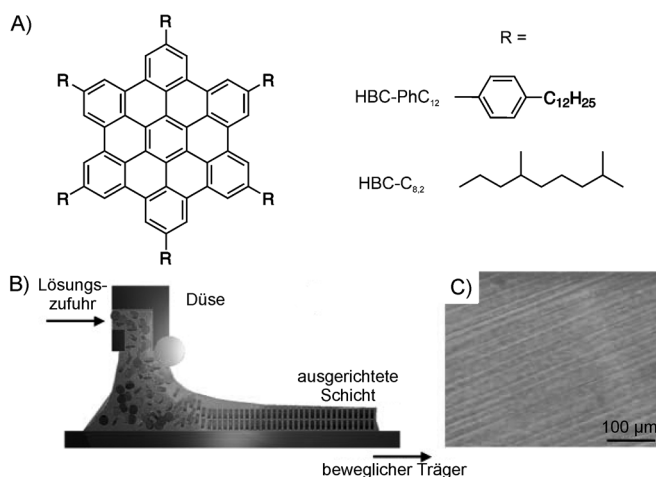


Abbildung 6. A) Chemische Strukturen der HBC-Derivate HBC-PhC₁₂ und HBC-C_{8,2}. B) Zonengießverfahren. Eine Lösung wird auf ein sich bewegendes Substrat durch eine Düse verteilt. Die Säulen orientieren sich in Bewegungsrichtung. C) Mikroskopische Aufnahme von zonengegossenem HBC-C₁₂ auf einem Silicium-Substrat (Reflexion). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [53].

C₁₂ wurden mithilfe eines Zonengießverfahrens erhalten (Abbildung 6B). Die entsprechenden OFETs zeigten um eine Größenordnung höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten als vergleichbare Hexabenzocoronene-Systeme.^[53,54] Fluorenstrukturen enthaltende Hexa-*peri*-hexabenzocoronene-(FHBC)-Derivate sind besser löslich und können leicht auf OFET-Bauteile durch Schleuderbeschichtung aufgebracht werden,^[55] womit sich Feldeffekt-Mobilitäten bis zu $2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreichen lassen. Die hohe Zahl an aromatischen Kernen ermöglicht die Ausrichtung der HBC-Derivate mithilfe eines Magnetfelds. Solche orientierten Filme weisen 10-mal höhere Feldeffekt-Mobilitäten auf als FET-Bauelemente mit isotrop ausgerichteten Filmen.^[56] Durch Schleuderbeschichtung aufgetragenes Tetraoctyl-substituiertes Vanadylphthalocyanin bildet nach Tempern bei 120°C hochgeordnete dünne Filme mit Edge-on-Ausrichtung und weist eine Feldeffekt-Mobilität von $0.017 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf.^[57] Nanoskalige FETs können durch Integration von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs) als Punkt-Elektroden erhalten werden.^[58]

Der diskotische Farbstoff Quaterrylentetracarboxydiimid ist ein interessantes Beispiel dafür, wie die Morphologie die elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters beeinflusst. In Lösung prozessierte FET-Bauteile, bei denen sich der Farbstoff in regellos orientierten Säulen anordnet, verhalten sich ambipolar mit Elektronen- und Lochbeweglichkeiten von 1.5×10^{-3} bzw. $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Durch Tempern wird das Bauteil zu einem unipolaren Elektronentransport-Transistor, indem die Ordnung der kolumnaren Anordnung erhöht und Lochtransport unterdrückt wird.^[59]

Während anorganische Halbleiter schon lange etabliert sind, wurden Flüssigkristall-Halbleiter erst vor kurzem entwickelt. Dies spiegelt sich in den Ladungsträgerbeweglichkeiten wider, die zwei Größenordnungen niedriger sind als die der anorganischen Pendanten. Allerdings werden Ladungsträgerbeweglichkeiten bis zu $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für defektfreie flüssigkristalline Anordnungen vorhergesagt.^[60] Dass ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Flüssigkristallen zu einer Verbesserung ihrer elektronischen Eigenschaften führen kann, wurde kürzlich anhand eines OFET-Bauteils demonstriert, das aus in Lösung verarbeitbaren Ovalendiimid-Derivaten gefertigt wurde und Elektronenbeweglichkeiten von $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Stickstoffatmosphäre und $0.51 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ unter Sauerstoff zeigt.^[61] Die Fähigkeit, Komponenten mit spezifischen Eigenschaften maßzuschneidern und diese leicht in Lösung zu verarbeiten, macht Flüssigkristalle zu einer vielversprechenden Alternative zu klassischen anorganischen Halbleitermaterialien.

2.3. Alternative Systeme für zwei- oder dreidimensionalen Ladungstransport

Wegen der guten π -Orbital-Überlappung der aromatischen Kerne verbessern diskotische Phasen von großen konjugierten Molekülen die Ladungsträgerbeweglichkeit und ermöglichen hohe lokale Ladungsträgerbeweglichkeiten, wie mithilfe PR-TRMC bestimmt wurde (bis zu $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$); wegen der Empfindlichkeit der eindimen-

sionalen diskotischen Säulen für Defekte ist die makroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit (zugänglich durch TOF-Messungen, in der Regel $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) jedoch deutlich niedriger.^[36,62] Theoretisch kann dieses Defizit durch zweidimensionale smektische Schichten calamitischer Flüssigkristalle überwunden werden, denn ein zwei- oder dreidimensionaler Ladungstransport ist robuster gegenüber Defekten. Somit bieten Moleküle mit smektischen Phasen eine Möglichkeit, die makroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit zu verbessern. Allerdings werden smektische Phasen nur von kleinen stabförmigen Mesogenen gebildet, die viel kleinere konjugierte π -Systeme und somit eine geringere π - π -Überlappung aufweisen.^[63] Unabhängig von diesen auf den ersten Blick ungünstigen molekularen Voraussetzungen wurden hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten (1×10^{-2} bis $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) über makroskopische Abstände (TOF-Messungen) für smektische Terthiophen(TTP)-basierte Moleküle gemessen, die smektische E- oder F-Phasen mit dreidimensionaler Ordnung bilden.^[64] Angesichts der kleinen konjugierten Kerne dieser Mesogene veranschaulicht diese Beobachtung die Bedeutung des zwei- und dreidimensionalen Ladungstransports zur Umgehung natürlich auftretender Defekte. Die für polyphile Mesogene (starre Mesogene, an die mehrere inkompatible Seitenketten gebunden sind) beschriebenen komplexen nanophasengetrennten zwei- oder dreidimensionalen Strukturen könnten hier zu einem Durchbruch führen.^[15,65] Bisher ist die Forschung aber in diesem Bereich eher begrenzt, und Kalamiten mit niedrigem Molekulargewicht (LMW) konnten noch nicht als organische Halbleiter etabliert werden.

Eine Alternative zur Erhöhung der Dimensionalität des Ladungstransports bilden Polymere mit ausgedehntem konjugiertem Rückgrat. Diese brettartigen starren Polymere packen in Form „sandischer“ (brettartiger) Mesophasen^[66] und zeigen Ladungsträgerbeweglichkeiten zwischen 1×10^{-1} und $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Für eine detaillierte Diskussion dieser Systeme sei auf Lit. [36] verwiesen. Eine weitere Alternative bildet die jüngste Entwicklung auf dem Gebiet der Graphenchemie.^[67] Graphenoxide (GO), zweidimensionale kolloidale Systeme, sind ionisch stabilisierte dünne Schichten mit Durchmessern von einigen Mikrometern, während ihre Dicke nur einige Nanometer misst. Ihre Form ähnelt der diskotischen Mesogene. Für wässrige Dispersionen von einlagigem Graphenoxid wurden nematische und lamellare Phasen gefunden,^[68] ein Verhalten, dass schon für lamellare Tonplättchen berichtet wurde.^[69] Dies ermöglicht ihre Verarbeitung aus Lösung zu makroskopischen Aggregaten, die über eine Fernordnung verfügen. Durch anschließende Reduktion von GO bei höheren Temperaturen erhält man Graphen, das eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb der Schichten zeigt.^[70] Eine Aggregation und somit der Verlust der LC-Phase von reduziertem GO kann durch den Zusatz von Tensiden verhindert werden.^[71] Diese hochinteressanten neuen Ergebnisse sind ein gutes Beispiel für die Kombination des Konzepts der flüssigkristallinen Ordnung mit Systemen, die keine flüssigkristallinen Mesogene im klassischen Sinne enthalten, sei es Graphenoxid oder seien es anorganische Nanopartikel, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

2.4. Flüssigkristallines Verhalten bei anisotropen anorganischen Nanopartikeln

Im weitesten Sinne können Form-anisotrope Nanopartikel als überdimensionierte Mesogene angesehen werden. Dicht gepackt und mit genügend Mobilität ausgestattet, um eine Reorientierung zu ermöglichen, können sie flüssigkristalline Phasen bilden.^[8,9,72] Die Dispergierung einer ausreichend hohen Konzentration dieser Partikel in einem geeigneten Lösungsmittel ist hierbei ein äußerst wichtiger Prozessschritt, denn er steht dem Bestreben der Teilchen entgegen, ihre große Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen durch Agglomeration zu minimieren. Dies kann mithilfe ionischer oder sterischer Stabilisierung geschehen, beides bekannte Methoden aus der Kolloidwissenschaft. Tatsächlich sind LC-Phasen von ionisch stabilisierten anorganischen Nanostäbchen seit den 1920er Jahren bekannt.^[73] Flüssigkristalline Phasen anisotroper Nanopartikel ermöglichen eine Kombination der hohen Leitfähigkeit der anorganischen stabförmigen Halbleiter (z. B. TiO_2 , ZnO) mit der Orientierbarkeit von Flüssigkristallen. Aus Sicht der Opto-Elektronik und des Ladungstransports (siehe Abschnitt 2.1) 1) ermöglichen die großen Nanopartikel der Ladung, innerhalb der Nanopartikel einen langen Weg mit hoher Geschwindigkeit zurückzulegen, 2) minimieren sie die zum makroskopischen Ladungstransport notwendigen Hopping-Schritte und 3) maximieren sie wegen ihrer Größe die Inter-Partikel-Wechselwirkungen, die für einen optimalen Hopping-Prozess notwendig sind. Für Photovoltaik-Anwendungen werden Mischungen von Donor- und Akzeptormaterialien benötigt. Flüssigkristalline Donor-Akzeptor-Strukturen können erhalten werden, indem anisotrope anorganische Nanopartikel (= Akzeptormaterial) mit organischen Polymerketten

(= Donormaterial) beschichtet werden.^[74] Diese sterisch stabilisierten Nanopartikel können in Lösung verarbeitet werden. In Analogie zu klassischen flüssigkristallinen Mesogenen, nur um mehrere Größenordnungen größer, induziert der anisotrope anorganische Kern die Orientierung, während die flexiblen Polymerketten eine Aggregation verhindern und die Löslichkeit erhöhen.^[75–77]

Mischungen von Nanopartikeln und leitfähigen Polymeren (ohne chemische Bindung oder LC-Ordnung) wurden in Hybrid-Solarzellen verwendet, wobei unter anderem CdSe ,^[78] TiO_2 ^[79] und CdTe ^[80] als anorganische Komponenten eingesetzt wurden. Die Ausrichtung der Nanopartikel entlang einer gemeinsamen Richtung in einer Polymermatrix zur Bildung eines Heteroübergangs verbessert die Leistungsumwandlung gegenüber derjenigen von in Doppelschichten strukturierten Solarzellen. Dieser Effekt ist auf größere Donor-Akzeptor-Kontaktstellen und kürzere Ladungsträgerwege zurückzuführen. Die Ausrichtung der Nanopartikel kann beispielsweise durch das Wachstum der Nanostäbchen direkt auf der ITO-Anode mithilfe eines Templats aus anodisiertem Aluminiumoxid (AAO)^[81] oder durch elektrolytische Abscheidung^[80] erreicht werden. Die Selbstorganisation einer flüssigkristallinen Phase bietet einen weiteren Weg zur Herstellung von ausgerichteten halbleitenden Nanopartikeln in einer Donormatrix. Die Synthese solcher Hybridsysteme ist in Abbildung 7 beschrieben.

Die kontrollierte radikalische Polymerisation ermöglicht die Herstellung von Blockcopolymeren mit einem kurzen chelatbildenden Ankerblock (z. B. mit Catechol-Gruppen) und einem Block, der eine ausreichende Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln sicherstellt. Diese Blockcopolymere können in einem Aufpfropfprozess an die Nanopartikel angebunden werden.^[82] Falls die Form-Anisotropie des an-

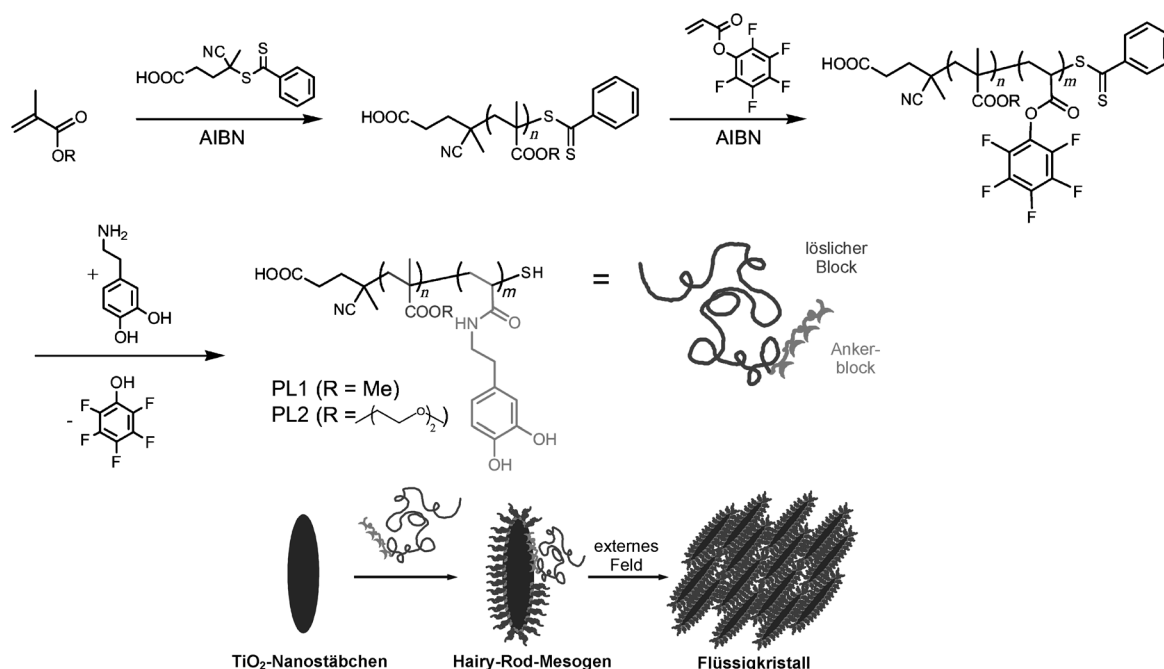


Abbildung 7. Synthese eines Blockcopolymers zur Beschichtung eines anorganischen Nanostäbchens und anschließende LC-Selbstorganisation dieser Nanostäbchen aufgrund ihrer intrinsischen Anisotropie und der durch die Polymerkette vermittelten Mobilität. AIBN = Azobis(isobutyronitril). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [75].

organischen Kerns ausreicht, werden flüssigkristalline Phasen erhalten.^[1,3,72] Mit der kontrollierten radikalischen Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer(RAFT)-Polymerisation kann eine Vielzahl von Monomeren entweder direkt verwendet oder in das Polymer durch eine nachfolgende Reaktion eingeführt werden. Das zweite Verfahren ermöglicht eine direkte Kontrolle über die Länge des Polymerblocks.^[75] Dieser Ansatz kann für mehrere halbleitende Nanopartikel (TiO_2 , CdTe , ZnO , SnO_2) angewendet werden, und die Länge und Art der Polymerblöcke beeinflussen das beobachtete LC-Verhalten der Polymer-Nanopartikel-Hybride.^[77] Wie zuvor diskutiert ist eine einheitliche Ausrichtung der Nanopartikel in einem aktiven elektronischen Bauteil erforderlich. Dies kann mit den für niedermolekulare Flüssigkristalle bekannten Methoden erreicht werden, z.B. mit einer homöotropen Ausrichtung im elektrischen Feld.^[83] Weiterhin induzierten die konvektiven Kräfte im Meniskus eines strukturierten Substrats eine Orientierung (Ordnungsparameter $S = 0.7$) in dünnen Schichten von polymerfunktionalisierten TiO_2 - und ZnO -Nanostäbchen während der Verdampfung des Lösungsmittels.^[84] Kürzlich konnten elektronenleitende Nanostäbchen mit einer lochleitende Komponente durch Einführung von Triarylamin als löslichem Block in die Polymerkorona beschichtet werden. Das erhaltene Hybridmaterial ergab LC-Phasen bei erhöhten Temperaturen, welche die Orientierung der Stäbchen durch Selbstorganisation ermöglichten.^[85] Eine Untersuchung dieser Systeme mit Raster-Kelvin-Mikroskopie (KPFM) zeigte eine lichtinduzierte Ladungstrennung zwischen dem anorganischen Nanostäbchen und seiner lochtransportierenden Polymerkorona, mit Potentialdifferenzen im zweistelligen Millivoltbereich.^[86] Trotz der vorteilhaften Kombination der elektronischen Eigenschaften von anorganischen Halbleitern mit der Selbstorganisation von Flüssigkristallen werden Hybride aus anorganischen Nanostäbchen und organischen Polymeren noch nicht als aktive Materialien in opto-elektronischen Geräten eingesetzt.

3. Flüssigkristalline Ordnung in Netzwerken: flüssigkristalline Elastomere

1969 überlegte de Gennes, welchen Nutzen eine Kombination von Flüssigkristallen und Polymeren haben könnte. Ihm schwebte ein Glasanalogon mit verbesserten elastischen Eigenschaften vor.^[87] Es dauerte ein paar Jahre, bevor er ein einzigartiges Merkmal eines solchen Materials vorschlug: Die Formänderung von Elastomeren mit flüssigkristallinen Phasen bei der Phasenumwandlung in die isotrope Phase, die eine Verwendung von flüssigkristallinen Elastomeren (LCEs) als künstliche Muskeln möglich machen sollte.^[88] Diese würden makroskopische Bewegung und Kraft aus Änderungen der mikroskopischen Orientierung (des Ordnungsgrades) erzeugen und die Reaktionszeiten der bis dahin bekannten pH-responsiven Polymernetzwerke übertreffen,^[89] da sie keinen Massetransport von Lösungsmittel benötigen.

Das zugrunde liegende Prinzip ist, dass die Mesogene als anisotrope Lösungsmittel für die isotropen Polymerketten fungieren. In einem isotropen Lösungsmittel nimmt eine un-

gestörte Polymerkette eine sphärische Gaußknäuelkonformation mit einem – im Mittel – winkelnunabhängigen, isotropen Trägheitsradius an.^[90] Wenn sich das Polymer jedoch in einer anisotropen flüssigkristallinen Umgebung (die kovalent an es gebundenen Mesogene) befindet, übertragen letztere ihre Anisotropie auf die Polymerkette und bewirken eine anisotrope Konformation, bei der sich der Trägheitsradius in Bezug auf die Direktororientierung ändert.^[91] Diese Abweichung von der sphärischen Symmetrie kann zu einer prolaten (gestreckten) oder oblaten (abgeflachten) Kettenkonformation führen (Abbildung 8 A). In einer prolaten Konformation

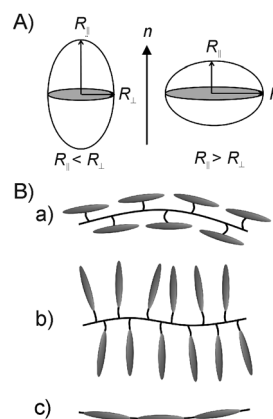


Abbildung 8. A) Prolate und oblate Konformationen der Polymerketten bei Verwendung von Flüssigkristallen als anisotrope Lösungsmittel. Der Trägheitsradius R ändert sich in Bezug auf die Orientierung des Direktors n . B Schematische Darstellung von a) Side-on- und b) End-on-Seitenkettenpolymeren sowie c) Hauptkettenpolymeren.

stimmt die Vorzugsrichtung der Polymerkette mit dem Direktor überein ($I_{\parallel} > I_{\perp}$), in einer oblaten Konformation ($I_{\parallel} < I_{\perp}$) stehen beide Vektoren senkrecht zueinander. In thermotropen Flüssigkristallen ist die flüssigkristalline Ordnung aber auf einen Temperaturbereich beschränkt. Beim Phasenübergang in die isotrope Phase geht der Ordnungsparameter der Mesogene verloren, und die Polymerkette kehrt zu ihrer ungestörten sphärischen Konformation zurück.^[92] Aufgrund der Reversibilität der Phasenumwandlung ist die Änderung der Kettenkonformation ein völlig reversibler Prozess, der Anwendungen z.B. als stimuliresponsive Aktuatoren ermöglicht.^[93,94] In Verbindung mit der elastischen Rückstellkraft eines vernetzten Elastomernetzwerks kann diese einzigartige Eigenschaft zur Erzeugung makroskopischer „künstlicher Muskeln“ genutzt werden. Mehrere Eigenschaften eines Elastomernetzwerks müssen hierbei berücksichtigt werden, nämlich die Art der LC-Polymere, Vernetzungsstrategien der LC-Polymere, die Probenvorbereitung und die Art der Aktuation. Dies wird in den folgenden Absätzen diskutiert, vor allem im Hinblick auf LC-Elastomere aus kalamitischen (stabförmigen) Mesogenen.

3.1. Flüssigkristalline Polymere

Wie im vorherigen Abschnitt angedeutet hängt der Einfluss der Mesogene auf die Konformation des Polymers stark von der Art und Weise der Verknüpfung ab.^[95–98] Zudem sind diese Effekte üblicherweise nur zu beobachten, wenn Polymerkette und Polymer kovalent verknüpft sind, da Polymerketten generell äußerst schlecht in flüssigkristallinen Phasen löslich sind. (Viele flüssigkristalline Verbindungen sind bei hohen Temperaturen in der isotropen Phase gute Lösungsmittel. Bei Temperaturniedrigung (flüssigkristalline Phase) fällt das Polymer aber aus!) Die Länge des Spacers bestimmt den Einfluss der Mesogene auf die Konformation der Polymerkette.^[99] Längere Spacer schwächen die Kopplung zwischen Mesogen und Polymer, während kurze Spacer die Form-Anisotropie der Polymerkette erhöhen. Darüber hinaus beeinflusst die Position des Spacers in Bezug auf die Mesogene die Anisotropie der Kette^[100] und somit die formändernden Eigenschaften. Mit flexiblen Alkylketten als Spacer können die Mesogene side-on oder end-on an die Polymerkette angebracht werden (Abbildung 8B). Solche Polymere werden allgemein als Seitenkettenpolymere klassifiziert. Side-on-Polymere fördern eine Orientierung der Polymerketten entlang des Direktors. Bei einem End-on-Polymer beeinflussen zwei gegensätzliche Kräfte dessen Konformation. Bei diesen kammartigen Polymeren wirkt die Anisotropie der Flüssigkristalleinheiten entlang des Direktorfeldes, während die molekulare Struktur gleichzeitig das Polymerrückgrat in eine Ebene senkrecht dazu drängt. Als Folge dieser konkurrierenden Orientierungstendenzen wurden für diese Systeme sowohl prolate wie auch oblate Konformationen (Kleinwinkelneutronenstreuung, SANS^[101]) beobachtet. Aufgrund dieser Konkurrenz zeigen End-on-Polymere meist eine geringere Anisotropie der Polymerkette in der flüssigkristallinen Phase^[95–98] und damit auch geringere Formänderungen bei der Phasenumwandlung.^[102]

In Anbetracht der Tatsache, dass seitlich angebrachte Mesogene mit kurzen Spacern eine stärkere Anisotropie der Polymerkette induzieren, sollten Polymere mit direkt in ihr Rückgrat integrierte Mesogene die stärksten Anisotropien zeigen. Dies wurde in der Tat für so genannte Hauptkettenpolymere gefunden.^[98,103] Bei Verlust ihrer flüssigkristallinen Ordnung in der isotropen Phase kontrahieren Hauptketten-LCEs mit relativen Längenänderungen von bis zu 500 %.^[104]

3.2. Flüssigkristalline Elastomere

Hochvernetzte Netzwerke von LC-Polymeren (Duroplaste) frieren dauerhaft die flüssigkristalline Ordnung der Mesogene ein. Den Mesogenen fehlt hier die Flexibilität, sich beim Übergang zur ungeordneten isotropen Phase umzuordnen. Damit entfällt die Phasenumwandlung, und die LC-Ordnung bleibt bis zur Zersetzung der Probe erhalten.^[105] Diese dichten und hochgeordneten Systeme sind nutzlos für die Anwendung als Aktuatoren, haben jedoch einzigartige optische Eigenschaften, was sie als Retarderfolien für LC-Displays interessant macht. Diese tragen zu einer Verbesserung des Farbkontrasts oder des Betrachtungswinkels bei.^[106]

Es ist wichtig, die Beweglichkeit der Mesogene (Möglichkeit zur Phasenumwandlung) zu erhöhen, um eine effiziente Aktuation zu ermöglichen. Dies ist in leicht vernetzten LCE-Proben mit Elastizitätsmodulen im Bereich von typischen Kautschuken (einige MPa^[107]) gegeben. Die Vernetzung kann hierbei in zwei Arten erfolgen: entweder durch kovalente Verknüpfung oder durch physikalische Vernetzung der Polymerketten.

Supramolekulare Architekturen von flüssigkristallinen Aktuatoren und Sensoren können mit Wasserstoffbrückenbildenden Mesogenen realisiert werden.^[108] Ein sehr schönes Beispiel hierfür lieferte kürzlich die Ikeda-Gruppe. Durch Mischen eines LC-Polymers, das als Wasserstoffbrückendonator wirkt, mit einem niedermolekularen (LMW-)Vernetzer, der als Wasserstoffbrückenakzeptor fungiert, konnte ein freistehender Film eines LC-Elastomers realisiert werden.^[109] Zusätzlich eingearbeitete Azobenzole ermöglichten ein isothermes Schalten mit UV-Licht. In einem anderen Beispiel für physikalische Vernetzung wurden ionische Wechselwirkungen verwendet, die über die Bildung von ionischen Clustern zur physikalischen Vernetzung führten. Wegen der Redoxaktivität der verwendeten ionischen Gruppen konnte diese Vernetzung dabei durch eine Reduktion wieder aufgehoben werden.^[110]

Es ist jedoch üblicher, die LC-Polymere durch kovalente Bindungen zu vernetzen. Eine Vielzahl von Synthesemethoden wurde in den letzten 20 Jahren entwickelt, mit dem Hauptunterschied, dass Polymerisation und Vernetzung entweder gleichzeitig oder nacheinander durchgeführt werden.

Eine simultane Polymerisation und Vernetzung ermöglicht der Einsatz von herkömmlichen difunktionellen niedermolekularen Vernetzern. Diese können entweder mesogene Gruppen enthalten^[111] oder nicht-mesogen sein,^[112,113] da die flüssigkristalline Phase meist geringe Mengen an nicht-mesogenen Verunreinigungen toleriert. Eine stabilere enantiotrope Mesophase kann mit einem mesogenen vernetzbaren Polymer erreicht werden, dessen Multifunktionalität für eine rasche Polymerisation und Vernetzung sorgt.^[114] Seitenkettenelastomere konnten mit an das Mesogen angeordneten polymerisierbaren Gruppen wie Acrylaten^[112] und Methacrylaten^[115] realisiert werden. Ein Hauptkettenelastomer wurde durch Thiol-En-Kupplung hergestellt.^[116,117]

Erfolgt die Vernetzung in einem nachgelagerten Schritt, enthält die Polymervorstufe mesogene Einheiten und entweder vernetzbare oder funktionelle Gruppen, die mit einer vernetzbaren LMW-Komponente reagieren können. Polymervorstufen mit vernetzbaren Gruppen sind vorteilhaft für die Eintopfherstellung von LC-Elastomeren, da keine zusätzliche Komponente zur Vernetzung benötigt wird. Die photoreaktive Gruppe Benzophenon kann beispielsweise bereits vor der Polymerisation mit mesogenen Einheiten verknüpft werden und danach durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzen.^[118] Vernetzbare Gruppen (z. B. Acrylat- und Vinyl-Gruppen) können durch eine nachgelagerte Funktionalisierung des Polymers eingeführt und in einem zweiten Schritt durch thermische oder photochemische Initiierung vernetzt werden.^[119,120] Hydroxy-Gruppen-haltige LC-Polymere können mit Bis(isocyanaten) umgesetzt werden, um ein Elastomernetzwerk zu erhalten.^[121,122] Elastomere von Azid-

terminierten telechelen Seitengruppen-LC-Polymeren konnten mithilfe von Klick-Chemie realisiert werden, indem das flüssigkristalline Polymer mit einem niedermolekularen Triacetylen-Derivat vernetzt wurde.^[123]

Die bisher beschriebenen Systeme bestehen aus „klassischen“ Kohlenstoff-basierten organischen Molekülen, unabhängig davon, ob deren Herstellung in mehreren Stufen oder in einer Eintopfreaktion erfolgte. Ein anderer Syntheseweg basiert auf Polymeren mit einem Polysiloxan-Rückgrat. Ein LC-Polymer wird durch eine Platin-katalysierte Addition von Vinyl-substituierten mesogenen Einheiten an die Si-H-Bindung eines Siloxan-Vorstufenpolymers erhalten.^[124] Die große Auswahl aus einer Vielzahl von Mesogenen macht dies zu einem modularen System, das LC-Polymere mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Architekturen ermöglicht. Die Vernetzung kann dabei entweder während der Funktionalisierung des Polymerrückgrats mit den mesogenen Gruppen durch gleichzeitige Zugabe von divinylischen Vernetzern erfolgen^[94] oder in einem Folgeschritt^[125] durchgeführt werden. Mit dieser, von Finkelmann und Mitarbeitern entwickelten Methode konnten erstmals aktuiierende LCEs in die Praxis umgesetzt und makroskopische, aktuiierende LCE-Filme hergestellt werden.

3.3. Herstellung von LCEs und ihre Verwendung als aktive Bauteile

Die Kontraktion oder Expansion eines Films ist ein makroskopischer Prozess, der aus der mikroskopischen Umorientierung der Mesogene und der angebundenen Polymerketten resultiert. Die Selbstorganisation der Flüssigkristalle in der nematischen oder smektischen Phase bedingt keine einheitliche Ausrichtung des Direktors in der Probe. Ohne eine externe dirigierende Kraft bilden sich Polydomänen, bei denen der Direktor in zufälliger Weise im Elastomernetzwerk verteilt ist. Wird jedoch solch eine äußere Kraft während der Vernetzung angewendet, richten sich die Mesogene und damit die Polymerketten makroskopisch entlang einer bevorzugten Richtung aus und bilden eine homogen orientierte Probe (Monodomäne). Im zweiten Fall führt der Verlust der Orientierung in der isotropen Phase zu einer gerichteten makroskopischen Formänderung der Probe (Abbildung 9).

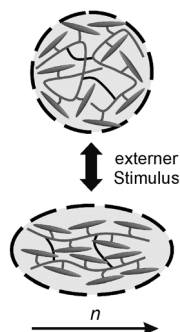


Abbildung 9. Der mikroskopische Verlust der Ordnung beim Übergang von der nematischen in die isotrope Phase führt zu einer reversiblen makroskopischen Formänderung des leicht vernetzten Elastomers.

Durch eine Weiterentwicklung der oben beschriebenen Hydrosilylierungssynthese konnten flüssigeinkristalline Elastomere (LSCEs), hoch geordnete LC-Netzwerke, über ein zweistufiges Vernetzungsverfahren erhalten werden.^[94] Das Polysiloxan und eine abgestimmte Mischung aus Mesogenen und Vernetzer mit Vinyl- sowie Methacryloyl-Gruppen werden zu einem schwach vernetzten Film umgesetzt, der stabil genug ist, um mechanisch gedehnt werden. Diese Spannkraft sorgt für eine einheitliche Orientierung der Polymerketten. In einem zweiten Schritt lässt man die nicht umgesetzten Methacryloyl-Gruppen weiterreagieren und erhält einen funktionsfähigen Monodomänen-Aktuator. Ein mit dieser Technik hergestellter Film konnte in einen Mikrofluidikchip als Stromregelventil integriert werden. Beim Phasenübergang dehnt sich der Film senkrecht zum Direktor aus und dichtet somit den mikrofluidischen Kanal ab (Abbildung 10 A).^[126]

Das Verfahren der mechanischen Dehnung kann jedoch nicht für die Verarbeitung reaktiver niedermolekularer Mesogene oder für die Herstellung von mikro- und nanoskopischen Proben genutzt werden. Die Herstellung von kleinen Proben mit unterschiedlichen Geometrien ist von besonderem Interesse für zukünftige Anwendungen von LCEs als aktive Komponenten in mikroskopischen Bauteilen.^[127] Bei niedermolekularen Mesogenen werden häufig Oberflächenkräfte genutzt, um eine einheitliche Orientierung des Direktors zu induzieren. Die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den Mesogenen kann dabei, je nach Grenzfläche, eine planare (parallel zur Oberfläche) oder homöotrope (senkrecht zur Oberfläche) Ausrichtung fördern. Speziell die planare Orientierung des Direktors kann durch Reiben von mit Polyimid-beschichteten Substraten mit Samt entstehen.^[112,113,128] Oberflächen-Wechselwirkungen konnten auch zur Herstellung von Nanoaktuatoren aus einem Hauptkettenpolyester über einen Miniemulsionsprozess verwendet werden.^[129]

Die starren Kerne der Mesogene, die Benzolringe, erzeugen Diamagnetismus und können somit in einem Magnetfeld ausgerichtet werden.^[120,130] Keller und Mitarbeiter nutzten diese Eigenschaft, um aktuiierende LCE-Mikrosäulen in einem Magnetfeld mit einem Soft-Molding-Verfahren zu synthetisieren (Abbildung 10 B).^[117,131]

Die Orientierung des Direktors kann auch durch eine räumliche Begrenzung beeinflusst werden. Yang et al. verwendeten eine weiche lithographische Methode, um einen LCE-Film mit einer kolumnaren Topographie herzustellen. Da der Durchmesser der Säulen unterhalb der charakteristischen einheitlichen Domänengröße liegt, nimmt der Elastomerfilm eine Monodomänen-Konformation innerhalb der Säulen ein.^[132] Ebenso bieten nanoporöse eloxierte Aluminiumoxid(AAO)-Template eine eindimensionale Beschränkung und wurden als Formen verwendet, um zylinderförmige Nano-LCEs zu synthetisieren.^[133] Solche durch Soft- und Photolithographie erhaltenen, gemusterten Nano- und Mikrostrukturen können als stimuliresponsive Oberflächen für mikromechanische Bauteile verwendet werden.^[134]

Das Strömungsfeld in einem mikrofluidischen Schlauch kann auch eine bevorzugte Orientierung in den darin fließenden LC-Tröpfchen induzieren. Diese Tröpfchen werden

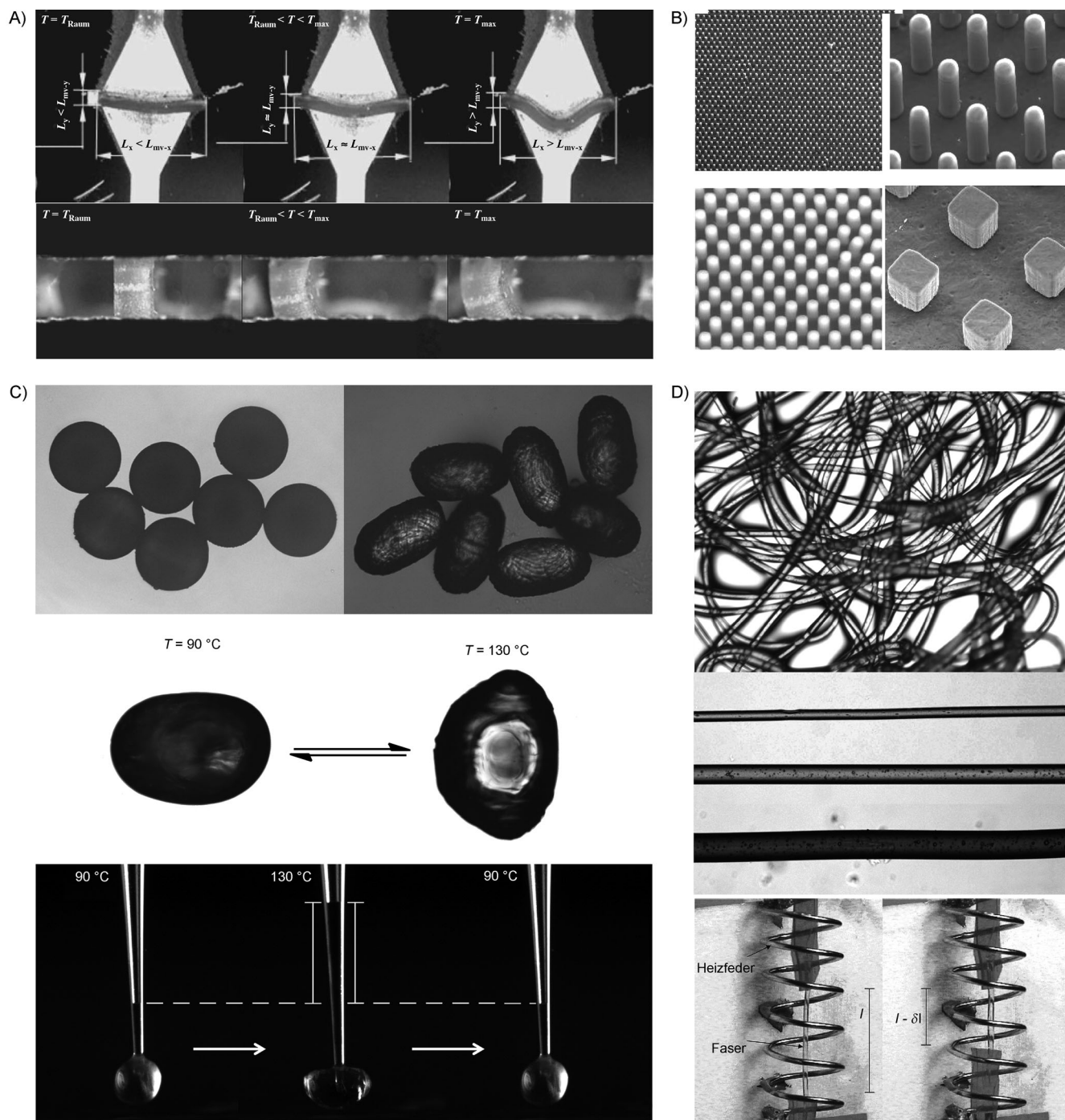


Abbildung 10. A) Ein LCE-Film wirkt als Stromregelventil in einem mikrofluidischen Chip. Die Flüssigkeit kann fließen, solange der LCE-Film in seinem nematischen Zustand ist. Beim Erhitzen des LCE-Films über die nematisch-isotrope Übergangstemperatur mit einem Kupferschaltkreis dehnt sich der Film. Damit wird das Ventil geschlossen und die Strömung gestoppt. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [126]. B) Die Schmelze eines reaktiven Mesogens wird mit einem PDMS-Stempel geformt und anschließend zu LCE-Mikrosäulen polymerisiert. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [131]. C) Mit einer mikrofluidischen Vorrichtung werden homogene und Kern-Schale-Partikel erhalten, die sich beim Erhitzen in die isotrope Phase ausdehnen. Punktierte Kern-Schale-Partikel sind in der Lage, ihren flüssigen Kern beim Phasenübergang reversibel auszustoßen und fungieren somit als Mikropumpen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [135]. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [137]. Copyright 2012, Nature Publishing Group. D) Oben und Mitte: In einer mikrofluidischen Vorrichtung erzeugte kontinuierliche Fasern. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [138]. Copyright 2011, Royal Society of Chemistry. Unten: Eine aus einer reaktiven Monomerschmelze gezogene Faser hebt ein Gewicht von 200 mg. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [122]. Copyright 2003, American Chemical Society.

von der kontinuierlich fließenden Phase am Ende einer dünnen Hohlzylinder abgerissen und anschließend der Scherströmung in einer dünnen Kapillare ausgesetzt. Die durch den

Scherfluss induzierte Orientierung der Mesogene wird danach durch eine UV-initiierte Vernetzung permanent fixiert. Bei unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten werden

LCE-Teilchen mit verschiedenen Formen erhalten.^[135,136] Ein mikrofluidisches Doppemulsionsverfahren kann zur Erzeugung von Kern-Schale-Teilchen verwendet werden, die aus einer LCE-Schale und einem nichtmesogenen flüssigen Kern bestehen. Wenn die Elastomerhülle mit einer dünnen Kapillare durchstoßen wird, wird der flüssige Kern wegen der Verformung der Schale beim Phasenübergang in die isotrope Phase reversibel ausgestoßen. Dieses Verfahren ist völlig reversibel und ermöglicht eine Verwendung der Kern-Schale-Teilchen als Mikropumpen (Abbildung 10C).^[137]

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Probengeometrien von Filmen, strukturierten Oberflächen und Teilchen ist es auch möglich, hoch geordnete LCE-Fasern herzustellen (Abbildung 10D). Dies gelingt z. B. durch einfaches Ziehen von Fasern (Pinzette) aus der reagierenden Schmelze eines Seitenkettenpolymers und eines Vernetzers, wobei sich die LC-Polymere spontan entlang der Faserachse anordnen ($d \approx 300 \mu\text{m}$).^[122] Auch das oben beschriebene mikrofluidische Verfahren eignet sich zur Herstellung von Fasern, wenn die Viskosität der prozessierten Lösung hoch genug ist, um das spontane Zerfallen vor der Vernetzung zu verhindern. Dies gelang z. B. ausgehend von der konzentrierten Lösung eines vernetzbaren flüssigkristallinen Hauptkettenpolymers. Die durch diesen Nassspinnprozess erhaltenen Fasern hatten in Abhängigkeit von den gewählten Flussgeschwindigkeiten gleichmäßige Dicken zwischen 20 und 50 μm und konnten ein Gewicht heben, das um drei Größenordnungen schwerer war als ihre eigene Masse.^[138] Noch dünnere Fasern mit einem Durchmesser von nur einigen Mikrometern sind durch Elektrosinnen zugänglich.^[139] Die resultierende vliesartige Probe, eine chaotische Ansammlung von übereinanderliegenden Fasern, erschwert jedoch die Extraktion einzelner Fasern für eine Charakterisierung ihrer individuellen Eigenschaften.

3.4. Stimuliresponsive LCEs: nicht nur temperaturabhängig

Wie bereits in der Einleitung dieses Aufsatzes erläutert, wird der Phasenübergang thermotroper Flüssigkristalle durch eine Änderung der Temperatur ausgelöst. Diese meistverbreitete Art der Aktuation wurde für die meisten der bisher vorgestellten LCEs genutzt. Wenn LCEs in aktive Bauteile integriert werden sollen, ist es nicht vorteilhaft, das ganze Bauteil zu erhitzen. Daher wurde versucht, die gewünschte Formänderung durch eine lokale Erwärmung des LC-Elastomers zu induzieren. Eine Einbettung von Ruß ermöglicht eine elektrothermische Erhitzung des nun leitfähigen LCE durch elektrischen Strom.^[140] In ähnlicher Weise erlaubt die Einführung von Eisenoxidteilchen in das Elastomer das induktive Heizen mithilfe eines angelegten magnetischen Wechselfelds.^[141] Es ist auch möglich, LCEs mit Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) zu dotieren. Diese absorbieren effizient sichtbares und infrarotes Licht, wandeln es in

lokale Wärme um und induzieren damit den Phasenübergang.^[142] Die Schwierigkeit der Herstellung einer stabilen und homogenen Suspension von CNTs in einer flüssigkristallinen Matrix kann durch Verwendung eines flüssigkristallinen oberflächenaktiven Polymers mit Pyren-Ankergruppen überwunden werden.^[143] Es konnte gezeigt werden, dass CNT-Konzentrationen unter 1% für eine ausgeprägte Aktuation der LCE-Probe ausreichen und dass sich die Gegenwart der dispergierten CNTs nicht signifikant auf die LC-Ordnung oder die innere Struktur des Elastomers auswirkt.^[144] Ein aus solchen LC-CNT-Verbundwerkstoffen bestehendes nematisches Elastomer in der Form eines Cantilevers zeigte eine Biegebewegung bei einer lokalen Erwärmung mit einer Laserdiode bei 660 nm.^[145] Durch ein aufwendiges Formgebungsverfahren erhielten Camargo und Mitarbeiter einen LCE-CNT-Film mit sehr komplexem Direktorfeld, dessen Monodomänenregionen (Abbildung 11)

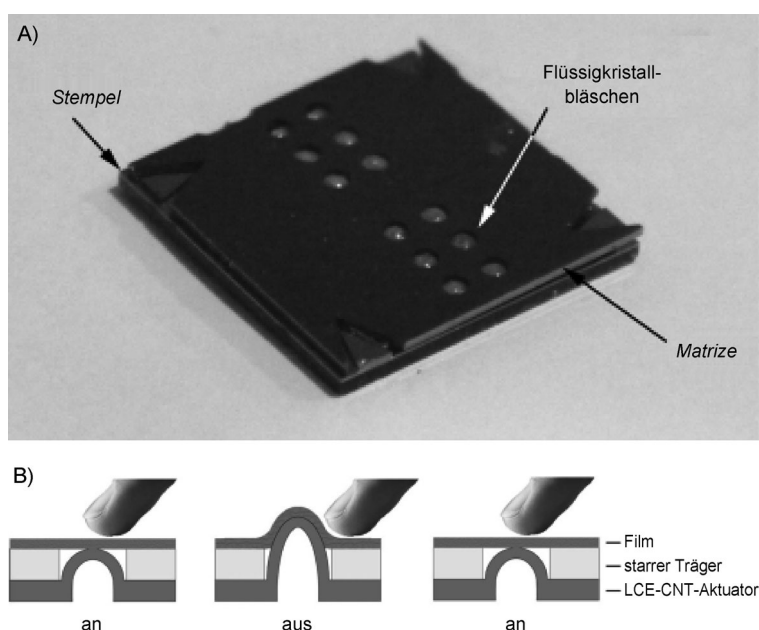


Abbildung 11. A) Ein gestreckter LCE-CNT-Film wird zwischen einem Stempel und einer Druckgussform gestanzt. Ebenfalls zu sehen sind die Monodomänenblasen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [147]. Copyright IOP Publishing Ltd. All rights reserved. B) Dynamische Braillepunkte: Die LCE-CNT-Blasen ziehen sich bei Bestrahlung mit einer Lichtquelle zusammen und werden unlesbar. Die ursprüngliche Form stellt sich wieder ein, wenn die Lichtquelle ausgeschaltet wird. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [147]. Copyright IOP Publishing Ltd. All rights reserved.

wie Blasen geformt sind und sich bei Bestrahlung mit rotem Licht zusammenziehen. Diese Filme konnten in ein Display integriert werden, und die lokalisierte Aktuation der Monodomänenblasen ließ sich in ein aktives Braille-Alphabet umwandeln.^[146,147]

Flüssigkristalle können auch mit elektrischen Feldern geschaltet werden, wenn sie eine ferroelektrische Phase aufweisen.^[148] Das elektromechanische Ansprechverhalten wird in diesem Fall durch die starke makroskopische Polarisierung der chiralen smektischen C*-Phase des Elastomers bedingt.^[149] Für aktuelle Zusammenfassungen dieser ferroelek-

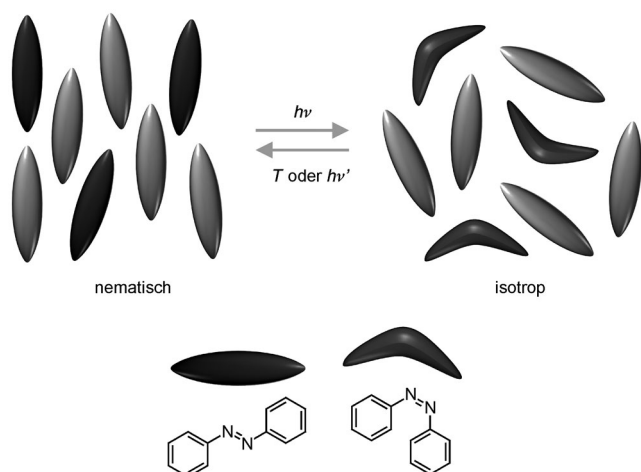


Abbildung 12. Azobenzol-Einheiten ändern ihre Konfiguration bei Bestrahlung mit UV-Licht von *trans* nach *cis*. Die gebogenen Moleküle senken den Ordnungsgrad der nematischen Phase und bedingen somit einen isothermen Übergang zur isotropen Phase. Die Reversibilität dieses Prozesses ermöglicht es, die Formänderung eines LC-Elastomers durch UV-Bestrahlung zu initiieren.

trischen flüssigkristallinen Elastomere (FLCEs) sei der Leser auf Lit. [150, 151, 152] verwiesen.

Alternativ kann ein isothermer Phasenübergang durch Azo-Gruppen in den mesogenen Strukturen induziert werden (Abbildung 12).^[153] Die *trans*-Konfiguration der Azo-Gruppe stabilisiert die flüssigkristalline Ausrichtung der stabförmigen Mesogene. Bei Bestrahlung der π - π^* -Absorptionsbande (ca. 360 nm) mit UV-Licht destabilisiert die Photoisomerisierung zur *cis*-Konfiguration des Azobenzols die Mesophase. Die nun gebogenen Moleküle wirken wie isotrope Verunreinigungen und setzen den nematischen Ordnungsparameter herab.^[154] Dies reduziert die nematisch-isotrope Übergangstemperatur in einem solchen Maße, dass eine isotherme Isotropisierung möglich wird. Eine makroskopische Formänderung der LCEs kann somit bei Bestrahlung mit UV-Licht schon bei Raumtemperatur induziert werden. Die *trans-cis*-Isomerisierung kann entweder durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht (< 470 nm, gleichbedeutend mit der n - π^* -Absorption) oder durch thermische Aktivierung umgekehrt werden.^[155]

Ein Problem der Azo-Chromophoren ist ihr hoher Absorptionskoeffizient. Die benötigten Konzentrationen an Azo-Chromophoren von > 5 %, um eine starke Verschiebung der Phasenübergangstemperatur zu erreichen, bedingen eine hohe optische Dichte an der Oberfläche. Eine Beleuchtung der Probe erzeugt einen von der Oberfläche abfallenden Konzentrationsgradienten des *cis*-Isomers, der sich in einer Biegebewegung der LCE-Filme zur Lichtquelle hin manifestiert.^[113, 156] Die Biegebewegung generiert nur wenig Spannung und kann nicht zur Anhebung „schwerer“ Ladungen verwendet werden, liefert aber sehr beeindruckende Bilder. Für Monodomänenproben ist die Biegeachse senkrecht zum Direktor. Die Ikeda-Gruppe konnte das Potenzial solcher Filme weiter ausbauen, indem sie die Biegerichtung eines Polydomänen-LCE-Films mit linear polarisiertem Licht

steuerte. Obwohl die makroskopische Orientierung des Direktors nach dem Zufallsprinzip über die gesamte Folie verteilt war, wurde eine Biegebewegung parallel zur Richtung der Lichtpolarisation beobachtet.^[157]

Die Bestrahlung einer Cantilever-förmigen Probe bewirkt eine Biegebewegung des Cantilevers zur Lichtquelle hin, wenn der Direktor entlang der langen Achse des Cantilevers ausgerichtet ist. Falls die Direktororientierung im Bezug zur Längsachse der Probe verdreht ist, kann eine Drehbewegung aufgrund eines Schergefälles und einer Kontraktion entlang der Diagonalen des Cantilevers beobachtet werden.^[158] Die Biegebewegung der fotoaktiven LCEs kann durch eine gespreizte oder verdrehte (statt einer planaren) Ausrichtung der Mesogene verbessert werden.^[159] Mithilfe eines Tintenstrahldruckers können verschiedene LC-Materialien Cantilever-förmig angeordnet werden, wobei das eine Material auf UV-Licht, das andere auf sichtbares Licht reagiert. Eine wimperartige Bewegung kann dann durch Anregung der verschiedenen Komponenten mit ihren jeweiligen Lichtwellenlängen induziert werden (Abbildung 13 A).^[111]

Anstatt die Azo-Einheit kovalent an das Elastomer anzubinden, entwarfen Palfy-Muhoray und Mitarbeiter ein LC-Elastomernetzwerk mit einem einfach darin dispergierten Azo-Farbstoff. Das auf dem Wasser treibende Material schwamm in die Dunkelheit, d.h. von der Lichtquelle weg, durch einen der Biegebewegung der Probe folgenden Impulsaustausch zwischen Wasser und der Probe.^[160] Indem ein photoaktiver LCE-Film um zwei Riemenscheiben gewickelt und von zwei einander gegenüberliegenden Seiten mit UV-Licht und sichtbarem Licht bestrahlt wurde, konnte ein lichtgetriebener Plastikmotor realisiert werden. Die resultierende Kontraktion auf der einen und Expansion auf der anderen Seite ergibt sich eine rollende Bewegung des Films, der die beiden Riemenscheiben antreibt (Abbildung 12 B).^[161] Das gleiche Konzept und Material konnten auch zum Nachahmen der dreidimensionalen Bewegungen einer Spanneraupe und eines Roboterarms genutzt werden.^[162]

In den letzten Jahren konnten wir einen erheblichen Fortschritt bei der Herstellung von LCEs beobachten. Es wurden aufwendige Formteile geschaffen, die in der Lage sind, komplexe Bewegungen auszuführen. Die Möglichkeit, mikro- und nanometergroße LCEs herzustellen, ermöglicht deren Integration in Lab-on-a-Chip-Systeme. Diese Fortschritte werden den Übergang von der Grundlagenforschung hin zu wettbewerbsfähigen kommerziellen Anwendungen weiter vorantreiben.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben in diesem Aufsatz eine Auswahl an Anwendungen präsentiert, die durch die einzigartigen Eigenschaften von flüssigkristallinen Materialien ermöglicht werden. Die Kombination von „Ordnung und Beweglichkeit“ und die Existenz verschiedener, unterschiedlich gut geordneter Phasen ermöglichen die Herstellung von Proben, die eine großflächig einheitliche Direktororientierung mit einer hochgeordneten molekularen Packung kombinieren. Dies macht flüssigkristalline Materialien für den Bereich der or-

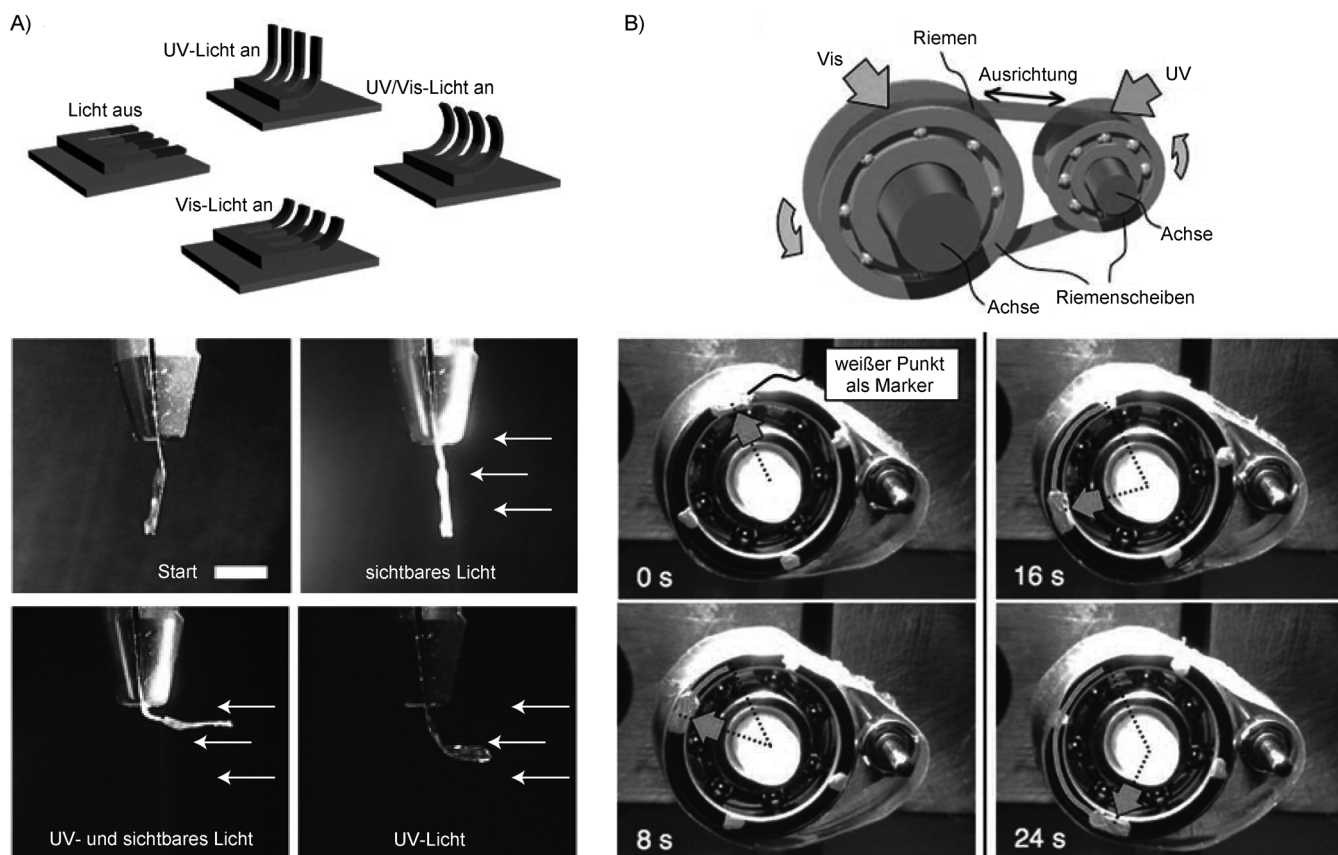


Abbildung 13. A) Schematische Darstellung und Realbild eines Cantilever-artigen Zweikomponenten-LCE, das asymmetrische wimperähnliche Bewegungen in Abhängigkeit von der Lichtquelle zeigt. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [111]. Copyright 2009, Nature Publishing Group. B) Oben: Schema eines mit einem photoresponsiven LCE-Films beschichteten Motors. Unten: Durch eine gleichzeitige Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht wird der Kunststoffmotor durch eine Biege-Entspannungs-Bewegung des LCE-Films angetrieben. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [161].

ganischen Elektronik interessant. Wegen ihrer Selbstorganisation in säulenförmigen Aggregaten und der elektronischen Wechselwirkung zwischen ihren aromatischen Kernen wurden speziell diskotische Flüssigkristalle untersucht. Bisher wurden funktionsfähige Solarzellen, Leuchtdioden und Feldeffekttransistoren aus DLCs hergestellt. Während verschiedene Verfahren zur Herstellung gleichmäßig orientierter defektfreier Filme bekannt sind, ist es immer noch eine anspruchsvolle Aufgabe, zweiphasige Strukturen für Solarzellen zu optimieren. Die Struktureigenschaften der LCs bestimmen deren Ladungsträgerbeweglichkeit, und schon viel wurde hinsichtlich der Gestaltung der Diskoten mit bestimmten elektrischen Eigenschaften erreicht. Eine verbleibende Aufgabe wird darin bestehen, LCs für kommerzielle opto-elektronische Bauteile zu entwerfen und zu synthetisieren.

Andererseits ermöglicht es die Verträglichkeit der flüssigkristallinen Phasen mit geringen Mengen an isotropen Komponenten, wie Polymerketten und Netzpunkten, flüssigkristalline Elastomere herzustellen. Flüssigkristalline Elastomere führen wegen der sich ändernden Anisotropie der Polymerketten reversible makroskopische Formänderungen beim Übergang von der nematischen in die isotrope Phase aus. Der häufigste Stimulus zur Auslösung dieser Formänderung ist eine Erhöhung der Temperatur. Die Integration von

mikro- und auch nanometergroßen Aktuatoren in aufwendige mikromechanische Bauteile lässt jedoch keine Erwärmung des kompletten Bauteils zu. Für zukünftige Anwendungen werden daher isotherme Stimuli immer mehr an Bedeutung gewinnen. Die Integration von fotoaktiven Mesogenen in LCEs hat bereits zu bemerkenswerten Ergebnissen geführt und wird derzeit als vielversprechendster Kandidat für kommerzielle Anwendungen angesehen.

Zusätzlich zur Verwendung von Flüssigkristallen in optoelektronischen Displays eröffnet das Konzept der flüssigkristallinen Ordnung die Tür zu einigen völlig unterschiedlichen Technologien. Ihre Verwendung als organische Halbleiter und mechanische Aktuatoren sind nur zwei Beispiele für den Anwendungsbereich flüssigkristalliner Verbindungen.

Darüber hinaus kann die sich ändernde Orientierungsordnung flüssigkristalliner Moleküle für die Gestaltung von Biosensoren genutzt werden. Flüssigkristalle können bei Wechselwirkung mit Protein- und Lipiddomänen an LC-wässrig-Grenzflächen mit Änderungen ihrer optischen und dielektrischen Eigenschaften reagieren, was ihre Verwendung als Sensoren interessant macht.^[163] An der Vielseitigkeit der Flüssigkristalle und ihren verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten wird schnell deutlich, warum das Forschungsthema Flüssigkristalle seit deren erster Beobachtung Ende des 19.

Jahrhunderts mit stetigem Interesse weiter verfolgt worden ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung (Ze 230/19).

Eingegangen am 15. Januar 2013

Online veröffentlicht am 23. Juli 2013

- [1] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals Set*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer, *Crystals that flow, Classic papers from the history of liquid crystals*, Taylor & Francis, London, **2004**.
- [3] H. Stegemeyer, *Topics in physical chemistry*, Bd. 3, Steinkopff, Darmstadt, **1994**.
- [4] P.-G. de Gennes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 842.
- [5] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *9*, 471.
- [6] O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, *7*, 791.
- [7] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231.
- [8] J.-C. P. Gabriel, P. Davidson, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 9.
- [9] P. Davidson, J.-C. P. Gabriel, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *9*, 377.
- [10] A. G. Petrov, *The lyotropic state of matter, Molecular physics and living matter physics*, Gordon & Breach, Amsterdam, **1999**.
- [11] C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N. H. Tinh, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *106*, 121.
- [12] J. W. Goodby in *Handbook of Liquid Crystals Set* (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [13] G. W. Gray, J. W. G. Goodby, *Smectic liquid crystals: Textures and structures*, L. Hill, Glasgow, **1984**.
- [14] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647.
- [15] C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1930.
- [16] G. H. Heilmeyer, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *13*, 91.
- [17] E. Lueder, *Liquid crystal displays, Addressing schemes and electro-optical effects*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [18] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B* **1993**, *175*, 15.
- [19] N. Boden, R. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, K. Donovan, T. Kreouzis, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 13274.
- [20] H. Cordes, S. D. Baranovskii, K. Kohary, P. Thomas, S. Yamasaki, F. Hensel, J.-H. Wendorff, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 094201.
- [21] K. Kohary, H. Cordes, S. Baranovskii, P. Thomas, S. Yamasaki, F. Hensel, J.-H. Wendorff, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 094202.
- [22] a) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99; b) C. Sheraw, T. Jackson, D. Eaton, J. Anthony, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2009; c) S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070.
- [23] M. G. Debije, J. Piris, M. P. de Haas, J. M. Warman, Ž. Tomović, C. D. Simpson, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4641.
- [24] a) F. Laquai, G. Wegner, H. Bässler, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2007**, *365*, 1473; b) F. Laquai, G. Wegner, C. Im, H. Bässler, S. Heun, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 023712; c) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbachi, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141.
- [25] S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902.
- [26] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485.
- [27] J. Barberá, O. A. Rakitin, M. B. Ros, T. Torroba, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 296.
- [28] a) A. Bayer, S. Zimmermann, J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 1; b) K. Kohary, H. Cordes, S. D. Baranovskii, P. Thomas, J.-H. Wendorff, *Phys. Status Solidi B* **2004**, *241*, 76.
- [29] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579.
- [30] S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 83.
- [31] a) N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, J. Clements, R. Luo, K. J. Donovan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1995**, *261*, 251; b) V. S. K. Balagurusamy, S. K. Prasad, S. Chandrasekhar, S. Kumar, M. Manickam, C. V. Yelamagad, *Pramana J. Phys.* **1999**, *53*, 3.
- [32] a) F. Morale, R. W. Date, D. Guillon, D. W. Bruce, R. L. Finn, C. Wilson, A. J. Blake, M. Schröder, B. Donnio, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2484; b) C. K. Lai, C.-H. Tsai, Y.-S. Pang, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1355; c) H. Zheng, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2067.
- [33] a) J. M. Warman, J. Piris, W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14257; b) P. G. Schouten, J. M. Warman, G. H. Gelink, M. J. Copyn, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11780.
- [34] a) J. M. Warman, M. P. de Haas, G. Dicker, F. C. Grozema, J. Piris, M. G. Debije, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4600; b) V. Lemaure, D. A. da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J. L. Bredas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3271.
- [35] a) S. Kumar, *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 607; b) S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Haegele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832; c) B. R. Kaafarani, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 378; d) N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *400*, 105; e) S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 3; f) S. Bauer, T. Plesnivý, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *64*, 19; g) S. Kumar, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1037.
- [36] W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1179.
- [37] a) R. J. Bushby, K. Kawata, *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1415; b) M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1135.
- [38] a) I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip, T. P. Nguyen, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5442; b) T. Hassheider, S. A. Benning, H.-S. Kitzerow, M.-F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2119; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2060; c) M. G. Schwab, T. Qin, W. Pisula, A. Mavrinskiy, X. Feng, M. Baumgarten, H. Kim, F. Laquai, S. Schuh, R. Trattnig, E. J. W. List, K. Müllen, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 3001; d) I. H. Stapff, V. Stumpfen, J. H. Wendorff, D. B. Spohn, D. Möbius, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 613; e) G. Lüssem, J. H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 443; f) I. Seguy, P. Destruel, H. Bock, *Synth. Met.* **2000**, *111–112*, 15.
- [39] D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
- [40] J. Nelson, *Science* **2001**, *293*, 1059.
- [41] a) J. Weickert, R. B. Dunbar, H. C. Hesse, W. Wiedemann, L. Schmidt-Mende, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1810; b) S. Kumar, *Curr. Sci.* **2002**, *82*, 256.
- [42] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119.
- [43] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Phys. E* **2002**, *14*, 263.
- [44] J. Jung, A. Rybak, A. Slazak, S. Bialecki, P. Miskiewicz, I. Glowacki, J. Ułanski, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles, Z. Tomovic, M. D. Watson, K. Müllen, *Synth. Met.* **2005**, *155*, 150.

- [45] J. P. Schmidtke, R. H. Friend, M. Kastler, K. Müllen, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174704.
- [46] M. Al-Hussein, H. Hesse, J. Weickert, L. Dössel, X. Feng, K. Müllen, L. Schmidt-Mende, *Thin Solid Films* **2011**, *520*, 307.
- [47] M. Oukachmih, P. Destruel, I. Seguy, G. Ablart, P. Jolinat, S. Archambeau, M. Mabiala, S. Fouet, H. Bock, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 535.
- [48] J. L. Li, M. Kastler, W. Pisula, J. W. F. Robertson, D. Wasserfallen, A. C. Grimsdale, J. S. Wu, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2528.
- [49] H. C. Hesse, J. Weickert, M. Al-Hussein, L. Dössel, X. Feng, K. Müllen, L. Schmidt-Mende, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 560.
- [50] O. Thiebaut, H. Bock, E. Grelet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6886.
- [51] E. Grelet, H. Bock, T. Brunet, J. Kelber, O. Thiebaut, P. Jolinat, S. Mirzaei, P. Destruel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *542*, 182.
- [52] A. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H. Chanzy, H. Sirringhaus, R. Friend, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 495.
- [53] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 684.
- [54] H. N. Tsao, H. J. Räder, W. Pisula, A. Rouhanipour, K. Müllen, *Phys. Status Solidi A* **2008**, *205*, 421.
- [55] W. W. H. Wong, T. B. Singh, D. Vak, W. Pisula, C. Yan, X. Feng, E. L. Williams, K. L. Chan, Q. Mao, D. J. Jones, C. Q. Ma, K. Müllen, P. Bäuerle, A. B. Holmes, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 927.
- [56] I. O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, N. Stutzmann, D. Wasserberg, H. J. Wondergem, P. C. M. Christianen, A. P. H. J. Schenning, D. M. de Leeuw, Ž. Tomović, J. Wu, K. Müllen, J. C. Maan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16233.
- [57] S. Dong, H. Tian, D. Song, Z. Yang, D. Yan, Y. Geng, F. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 3086.
- [58] X. Guo, S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 691.
- [59] H. N. Tsao, W. Pisula, Z. Liu, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2715.
- [60] X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 421.
- [61] J. Li, J.-J. Chang, H. S. Tan, H. Jiang, X. Chen, Z. Chen, J. Zhang, J. Wu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 846.
- [62] A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1682.
- [63] X. Crispin, J. Cornil, R. Friedlein, K. K. Okudaira, V. Lemaure, A. Crispin, G. Kestemont, M. Lehmann, M. Fahlman, R. Lazarzani, Y. Geerts, G. Wendin, N. Ueno, J. L. Bredas, W. R. Salaneck, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11889.
- [64] a) H. Iino, J.-I. Hanna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *542*, 237; b) M. Funahashi, J.-I. Hanna, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2574.
- [65] a) X. Cheng, X. Dong, G. Wei, M. Prehm, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8014; b) M. Prehm, G. Götz, P. Bäuerle, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7856.
- [66] M. Ebert, O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 63.
- [67] a) C. Cheng, D. Li, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 13; b) J. Kim, L. J. Cote, J. Huang, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1356; c) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.
- [68] a) B. Senyuk, N. Behabtu, B. G. Pacheco, T. Lee, G. Ceriotti, J. M. Tour, M. Pasquali, I. I. Smalyukh, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8060; b) Z. Xu, C. Gao, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2908; c) B. Dan, N. Behabtu, A. Martinez, J. S. Evans, D. V. Kosynkin, J. M. Tour, M. Pasquali, I. I. Smalyukh, *Soft Matter* **2011**, *7*, 11154.
- [69] D. Kleshchanok, P. Holmqvist, J.-M. Meijer, H. N. W. Lekkerkerker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5985.
- [70] Z. Xu, C. Gao, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 571.
- [71] C. Zamora-Ledezma, N. Puech, C. Zakri, E. Grelet, S. E. Moulton, G. G. Wallace, S. Gambhir, C. Blanc, E. Anglaret, P. Poulin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2425.
- [72] P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1956**, *234*, 73.
- [73] a) L.-S. Li, J. Walda, L. Manna, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 557; b) H. Zocher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *147*, 91.
- [74] P. K. Sudeep, T. Emrick, *Polym. Rev.* **2007**, *47*, 155.
- [75] S. Meuer, P. Oberle, P. Theato, W. Tremel, R. Zentel, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2073.
- [76] S. Meuer, K. Fischer, I. Mey, A. Janshoff, M. Schmidt, R. Zentel, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7946.
- [77] M. Zorn, S. Meuer, M. N. Tahir, Y. Khalavka, C. Sönnichsen, W. Tremel, R. Zentel, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3050.
- [78] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425.
- [79] a) K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3380; b) Q. Qiao, J. T. McLeskey, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 153501.
- [80] Y. Kang, N.-G. Park, D. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 113101.
- [81] C. Y. Kuo, W. C. Tang, C. Gau, T. F. Guo, D. Z. Jeng, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 033307.
- [82] M. N. Tahir, M. Eberhardt, P. Theato, S. Faiß, A. Janshoff, T. Gorelik, U. Kolb, W. Tremel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 908.
- [83] M. Zorn, M. N. Tahir, B. Bergmann, W. Tremel, C. Grigoriadis, G. Floudas, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1101.
- [84] M. Zorn, S. Meuer, M. N. Tahir, W. Tremel, K. Char, R. Zentel, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 6845.
- [85] M. Zorn, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 922.
- [86] a) L. zur Borg, A. L. Domanski, A. Breivogel, M. Burger, R. Berger, K. Heinze, R. Zentel, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1223; b) M. Zorn, S. A. L. Weber, M. N. Tahir, W. Tremel, H.-J. Butt, R. Berger, R. Zentel, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2812.
- [87] P.-G. de Gennes, *Phys. Lett. A* **1969**, *28*, 725.
- [88] a) P.-G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIB* **1997**, *324*, 343; b) P.-G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIB* **1975**, *281*, 101.
- [89] A. Katchalsky, *Experientia* **1949**, *5*, 319.
- [90] P. Flory, *Statistical mechanics of chain molecules*, Hanser Gardner, Cincinnati, **1989**.
- [91] H. Mattoussi, R. Ober, M. Veyssie, H. Finkelmann, *Europhys. Lett.* **1986**, *2*, 233.
- [92] a) A. Ciferri, *Liquid crystallinity in polymers, Principles and fundamental properties*, VCH, New York, **1991**; b) P.-G. de Gennes in *Materials science and technology series* (Hrsg.: A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer), Academic Press, New York, **1982**.
- [93] a) W. H. de Jeu, *Advances in polymer science „Liquid Crystal Elastomers: Materials and Application“*, Springer, Berlin, **2012**; b) C. Ohm, M. Brehmer, R. Zentel, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3366; c) R. Zentel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1407.
- [94] J. Küpfer, H. Finkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 717.
- [95] A. M. Donald, A. H. Windle, S. Hanna, *Liquid crystalline polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [96] C. Boeffel, H. W. Spiess, B. Hisgen, H. Ringsdorf, H. Ohm, R. G. Kirste, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, *7*, 777.
- [97] H. Finkelmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 816.
- [98] R. Zentel in *Topics in physical chemistry*, Bd. 3 (Hrsg.: H. Stegemeyer), Steinkopff, Darmstadt, **1994**.
- [99] a) N. Leroux, P. Keller, M. F. Achard, L. Noirez, F. Hardouin, *J. Phys. II* **1993**, *3*, 1289; b) H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H.

- Wendorff, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 273; c) W. Kaufhold, H. Finkelmann, H. R. Brand, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2555.
- [100] M. Warner, K. P. Gelling, T. A. Vilgis, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 4008.
- [101] a) P. Keller, B. Carvalho, J. Cotton, M. Lambert, F. Moussa, G. Pépy, *J. Phys. Lett.* **1985**, 46, 1065; b) R. G. Kirste, H. G. Ohm, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1985**, 6, 179.
- [102] F. Moussa, J. Cotton, F. Hardouin, P. Keller, M. Lambert, G. Pépy, M. Mauzac, H. Richard, *J. Phys.* **1987**, 48, 1079.
- [103] F. Hardouin, G. Sigaud, M. F. Achard, A. Brulet, J. P. Cotton, D. Y. Yoon, V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules* **1995**, 28, 5427.
- [104] S. V. Ahir, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 556.
- [105] a) S. N. Bhadani, D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 102, 255; b) L. Strzelecki, L. Liebert, *Bull. Soc. Chim.* **1973**, 597.
- [106] D. J. Broer, G. P. Crawford, S. Žumer, *Cross-linked liquid crystalline systems, From rigid polymer networks to elastomers*, CRC, Boca Raton, **2011**.
- [107] a) R. Zentel, J. Wu, *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 1727; b) T. Pakula, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2401; c) P. Martinoty, P. Stein, H. Finkelmann, H. Pleiner, H. R. Brand, *Eur. Phys. J. E* **2004**, 14, 311.
- [108] D. J. Broer, C. M. W. Bastiaansen, M. G. Debije, A. P. H. J. Schenning, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7102.
- [109] J.-I. Mamiya, A. Yoshitake, M. Kondo, Y. Yu, T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 63.
- [110] A. Wiesemann, R. Zentel, T. Pakula, *Polymer* **1992**, 33, 5315.
- [111] C. L. van Oosten, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 677.
- [112] D. L. Thomsen, P. Keller, J. Naciri, R. Pink, H. Jeon, D. Shenoy, B. R. Ratna, *Macromolecules* **2001**, 34, 5868.
- [113] T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 201.
- [114] E.-K. Fleischmann, C. Ohm, C. Serra, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 1871.
- [115] M.-H. Li, P. Auroy, P. Keller, *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1497.
- [116] H. T. A. Wilderbeek, M. G. M. van der Meer, M. A. G. Jansen, L. Nelissen, H. R. Fischer, J. J. G. S. van Es, C. W. M. Bastiaansen, J. Lub, D. J. Broer, *Liq. Cryst.* **2003**, 30, 93.
- [117] A. Buguin, M.-H. Li, P. Silberzan, B. Ladoux, P. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1088.
- [118] a) A. Komp, J. Rühle, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 813; b) P. Beyer, E. M. Terentjev, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1485.
- [119] a) M. Brehmer, R. Zentel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **1994**, 243, 353; b) P. Beyer, L. Braun, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 2439.
- [120] M.-H. Li, P. Keller, J. Yang, P.-A. Albouy, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1922.
- [121] R. Zentel, M. Benalia, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 665.
- [122] J. Naciri, A. Srinivasan, H. Jeon, N. Nikolov, P. Keller, B. R. Ratna, *Macromolecules* **2003**, 36, 8499.
- [123] Y. Xia, R. Verduzco, R. H. Grubbs, J. A. Kornfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1735.
- [124] H. Finkelmann, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1980**, 1, 31.
- [125] M. Brehmer, R. Zentel, G. Wagenblast, K. Siemensmeyer, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1891.
- [126] A. Sánchez-Ferrer, T. Fischl, M. Stubenrauch, A. Albrecht, H. Wurm, M. Hoffmann, H. Finkelmann, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4526.
- [127] H. Yang, G. Ye, X. Wang, P. Keller, *Soft Matter* **2011**, 7, 815.
- [128] K. Urayama, S. Honda, T. Takigawa, *Macromolecules* **2005**, 38, 3574.
- [129] S. Haseloh, C. Ohm, F. Smallwood, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 88.
- [130] a) H. Hirschmann, P. M. S. Roberts, F. J. Davis, W. Guo, C. D. Hasson, G. R. Mitchell, *Polymer* **2001**, 42, 7063; b) M.-H. Li, P. Keller, P.-A. Albouy, *Macromolecules* **2003**, 36, 2284.
- [131] H. Yang, A. Buguin, J.-M. Taulemesse, K. Kaneko, S. Méry, A. Bergeret, P. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15000.
- [132] Z. Yang, G. A. Herd, S. M. Clarke, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1074.
- [133] C. Ohm, N. Haberkorn, P. Theato, R. Zentel, *Small* **2011**, 7, 194.
- [134] A. L. Elias, K. D. Harris, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, M. J. Brett, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2903.
- [135] C. Ohm, C. Serra, R. Zentel, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4859.
- [136] a) C. Ohm, N. Kapernaum, D. Nonnenmacher, F. Giesselmann, C. Serra, R. Zentel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5305; b) C. Ohm, E.-K. Fleischmann, I. Kraus, C. Serra, R. Zentel, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 4314.
- [137] E.-K. Fleischmann, H.-L. Liang, N. Kapernaum, F. Giesselmann, J. Lagerwall, R. Zentel, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 1178.
- [138] C. Ohm, M. Morys, F. R. Forst, L. Braun, A. Eremin, C. Serra, R. Stannarius, R. Zentel, *Soft Matter* **2011**, 7, 3730.
- [139] S. Krause, R. Dersch, J. H. Wendorff, H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 2062.
- [140] M. Chambers, H. Finkelmann, M. Remškar, A. Sánchez-Ferrer, B. Zalar, S. Žumer, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1524.
- [141] A. Kaiser, M. Winkler, S. Krause, H. Finkelmann, A. M. Schmidt, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 538.
- [142] L. Yang, K. Setyowati, A. Li, S. Gong, J. Chen, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2271.
- [143] a) Y. Ji, Y. Y. Huang, E. M. Terentjev, *Langmuir* **2011**, 27, 13254; b) Y. Ji, Y. Y. Huang, R. Rungsawang, E. M. Terentjev, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3436.
- [144] J. E. Marshall, Y. Ji, N. Torras, K. Zinoviev, E. M. Terentjev, *Soft Matter* **2012**, 8, 1570.
- [145] N. Torras, K. E. Zinoviev, J. E. Marshall, E. M. Terentjev, J. Esteve, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 254102.
- [146] C. J. Camargo, H. Campanella, J. E. Marshall, N. Torras, K. Zinoviev, E. M. Terentjev, J. Esteve, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 1953.
- [147] C. J. Camargo, H. Campanella, J. E. Marshall, N. Torras, K. Zinoviev, E. M. Terentjev, J. Esteve, *J. Micromech. Microeng.* **2012**, 22, 075009.
- [148] W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zentel, P. Kruger, M. Losche, F. Kremer, *Nature* **2001**, 410, 447.
- [149] a) E. Gebhard, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 911; b) E. Gebhard, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 902.
- [150] S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [151] M. Brehmer, R. Zentel, *Ferroelectric Liquid Crystalline Elastomers, Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [152] C. Ohm, M. Brehmer, R. Zentel, *Advances in polymer science* (Hrsg.: W. H. de Jeu), Springer, Berlin, **2012**.
- [153] a) Y. Yu, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5416; b) S. Tazuke, S. Kurihara, T. Ikeda, *Chem. Lett.* **1987**, 911.
- [154] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, 268, 1873.
- [155] a) M. Warner, E. Terentjev, *Macromol. Symp.* **2003**, 200, 81; b) M.-H. Li, P. Keller, B. Li, X. Wang, M. Brunet, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 569; c) T. Öge, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1805; d) H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. Pereira, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 015501; e) P. M. Hogan, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 041720; f) J. Cviklinski, A. Tajbakhsh, E. Terentjev, *Eur. Phys. J. E* **2002**, 9, 427.

- [156] Y. Yu, M. Nakano, A. Shishido, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1637.
- [157] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, *425*, 145.
- [158] K. M. Lee, M. L. Smith, H. Koerner, N. Tabiryan, R. A. Vaia, T. J. Bunning, T. J. White, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2913.
- [159] C. L. van Oosten, K. D. Harris, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Eur. Phys. J. E* **2007**, *23*, 329.
- [160] M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, M. Shelley, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 307.
- [161] M. Yamada, M. Kondo, J.-I. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4986.
- [162] M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasato, Y. Naka, J.-I. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu, C. J. Barrett, T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 60.
- [163] a) Y. Bai, N. L. Abbott, *Langmuir* **2011**, *27*, 5719; b) J. M. Brake, *Science* **2003**, *302*, 2094.
-