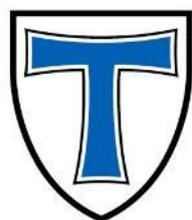


JUSTUS-LIEBIG-

---



UNIVERSITÄT  
GIESSEN

Imidazo[1,5-*a*]chinoline und  
Metall bis(bis(8-chinolinyI)amid) Komplexe  
als neue Komponenten für organische  
Halbleiterbauteile

---

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich 07

Mathematik und Informatik, Physik, Geographie

der Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Georg Albrecht

Juni 2019

---

---

---

Gutachter der Arbeit:

Prof. Dr. D. Schlettwein

Prof. Dr. R. Göttlich



---

„Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den

---

Georg Albrecht



---

## Abstract

Organic electronics have been well-established as a substitutional technology. In particular, organic light-emitting diode (OLED) displays have distinct advantages over alternative technologies. Pursuing all-organic integration into electronics, organic field-effect transistors (OFET) can be used as switches. In this work, new organic semiconductors are investigated for their potential application within such devices. Imidazo[1,5-*a*]pyridines (IP) and their derivatives, imidazo[1,5-*a*]quinolines (IC), are easy to synthesize, low-cost, blue emitting lumophores, which can be used as functional moieties or as emitter-type molecules in thin film OLED. They possess large Stokes shifts, stability against oxidation and relatively high quantum yields. Metal bis(bis(8-quinolinyl)amide) complexes are a newly proposed type of organic semiconductor, displaying a specific arrangement of molecular  $\pi$ -systems in their solid state packing, which is a direct consequence of molecular design and choice of central metal. The concept of molecular interaction in these structures may lead to facile charge carrier transport. To assess the potential of both candidates for application in organic electronic devices, an investigation of molecular structure, its influence on electronic and optical properties and their change in solid state samples has been conducted. Thin films are investigated in detail. Finally, test devices are designed and build in common architectures in order to prove the applicability of these molecules as functional materials. Electroluminescence from IP and IC is obtained as a condition for their integration in layered OLED. Similarly, the charge carrier mobility of metal bis(bis(8-quinolinyl)amide) complexes is shown in OFET, which can serve as a proof of concept for their applicability as organic semiconductors and as foundation for future work on the exact impact  $\pi$ - $\pi$  stacking motif.

---

## Zusammenfassung

Bauteile der organischen Elektronik sind Teil einer etablierten Substitutionstechnologie. Insbesondere organische Leuchtdioden (OLED) besitzen spezifische Vorteile gegenüber anorganischen Alternativen in der Display-Anwendung und können, unter der Zielvorgabe einer rein organischen Schaltung, von organischen Dünnschichttransistoren angesteuert werden. In dieser Arbeit werden neue organische Halbleitermaterialien im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in solchen Bauteilen untersucht. Imidazo[1,5-*a*]pyridine (IP) und deren Derivate, die Imidazo[1,5-*a*]chinoline (IC) sind nachhaltig und gut synthetisch zugängliche, blau emittierende Lumophore, welche als Funktionsgruppe in größeren Molekülen oder als Emittermolekül in Dünnschicht-OLED verwendet werden können. Sie zeichnen sich durch große Stokes-Shifts, Stabilität gegenüber Oxidation und relativ hohe Quantenausbeute der Photolumineszenz aus. Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe sind erste Vertreter einer neuen Klasse organischer Halbleiter, die ein neuartiges Arrangement der molekularen  $\pi$ -Systeme in der Kristallstruktur aufweisen, welches in direkter Konsequenz aus dem Moleküldesign und der Wahl des Zentralmetalls entsteht. Das Konzept könnte in Folge der intermolekularen Wechselwirkung zu hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten führen. Um das Potential beider Molekülgruppen für ihre Anwendung in Bauteilen einzuschätzen, wird in dieser Arbeit ausgehend von der Struktur der Moleküle deren Einfluss auf elektronische Energieniveaus und optische Eigenschaften studiert, sowie die Veränderung in festen Proben analysiert. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf Dünnschichten. Erste Testbauteile werden zum Nachweis der Eignung als Funktionsmaterialien in etablierten Architekturen konzipiert und hergestellt. Für IP und IC wird Elektrolumineszenz gezeigt, eine notwendige Voraussetzung für ihre Verwendung in OLED. Die Verwendung der Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe in organischen Feldeffekttransistoren (OFET) ermöglichte es, deren Ladungsträgerbeweglichkeit im Dünnschicht zu bestimmen. Sie können als organische Halbleiter genutzt werden. Dies stellt eine Grundlage für weiterführende Arbeiten dar, die den exakten Einfluss der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung aufklären.

---

# Inhalt

1. Motivation .....	1
2. Organische Halbleiter .....	5
2.1 Ladungstransport .....	5
2.2 Optische Prozesse .....	13
3. Experimentelle Grundlagen .....	20
3.1 Bestimmung von molekularen Energieniveaus.....	20
3.2 Spektroskopische Verfahren .....	22
3.3 Wachstum und Deposition von Dünnschichten.....	24
3.4 Rasterkraft- und Kelvin-Sondenmikroskopie .....	27
3.5 Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit .....	29
3.6 Kristalle organischer Moleküle.....	29
3.7 Verwendete organische Kontakt- und Matrixmaterialien .....	31
4. Diskussion der relevanten elektronischen Bauteile .....	34
4.1 OLED - Organische Leuchtdioden.....	34
4.2 OFET - Organische Feldeffekttransistoren .....	40
5. Untersuchte organische Molekülsysteme .....	44
5.1 Imidazo[1,5-a]pyridin und -chinolin Lumophore.....	44
5.2 Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe .....	45
6. Experimentelle Durchführung .....	47
6.1 Zu charakterisierende Materialien .....	47
6.2 Zyklische Voltammetrie .....	48
6.3 Spektroskopische Verfahren .....	48
6.4 Rasterkraftmikroskopie.....	50
6.5 DFT-Rechnungen.....	50
6.6 Probenpräparation.....	50
6.7 Elektrische <i>in situ</i> Messungen .....	53
6.8 Optische <i>in situ</i> Messungen .....	53
6.9 Herstellung und Charakterisierung der Testbauteile .....	55

---

7. Ergebnisse und Diskussion .....	59
7.1 Charakterisierung von PCIC als Emittermaterial .....	59
7.2 Elektrolumineszenz in PCIC-Testbauteilen .....	72
7.3 Imidazo[1,5-a]pyridine und -chinoline im Vergleich .....	80
7.4 Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe für OFET .....	96
8. Schlussfolgerung und Ausblick .....	112
I. Publikationsliste .....	121
II. Danksagung .....	122
III. Abkürzungsverzeichnis .....	123
IV. Probenlisten .....	126
V. Anhang A: Weitere Messdaten zu Kapitel 7.2 .....	129
VI. Anhang B: Weitere Messdaten zu Kapitel 7.3 .....	130
VII. Anhang C: Weitere Messdaten zu Kapitel 7.4 .....	137
VIII. Literaturverzeichnis .....	142

### 1. Motivation

Nicht zuletzt durch die weite Verbreitung massenproduzierter Elektronikgeräte sind Produkte der Mikro- und Nanotechnologie ein fester Bestandteil der modernen Gesellschaft geworden. Integrierte Schaltkreise, größere Prozessoreinheiten, eine Vielzahl von Sensoren oder Leuchtdioden (light-emitting diodes, LED) und weitere Vertreter sind nahtlos in den Alltagsgebrauch integriert. Das Smartphone, in dem eine signifikante Anzahl unterschiedlicher Funktionsbauteile auf kleinem Raum verbunden sind, kann mit einer Verbreitung von 79% in der deutschen Bevölkerung als Beispiel dienen (US: 77%).<sup>1</sup> Auch die Idee Gegenstände des alltäglichen Gebrauchs, oder in industrieller Anwendung miteinander zu vernetzen und Kommunikation zu ermöglichen, fußt auf der Verfügbarkeit solcher Mikroelektronik und führt zum „Internet of Things“ (IoT).<sup>2</sup> Parallel wird Nachhaltigkeit zu einem bestimmenden Thema, welches die Gesellschaft im Ganzen betrifft.<sup>3</sup> Energieverbrauch und die nötigen Energiequellen, sowie Auswirkungen von Technologie auf Natur, Gesellschaft, Gesundheit und Wirtschaft werden diskutiert.<sup>4</sup> Element- und Ressourcenkritikalität ist eine globale Herausforderung, in deren Zusammenhang Versorgungssicherheit unter den Gesichtspunkten geopolitischer Faktoren, sowie Umweltbelastung betrachtet werden.<sup>5,6</sup>

In der elektronischen Bauteiltechnologie ist Silizium der dominierende Halbleiter, unter anderem da es mit einem Anteil von 29% in der Erdkruste einfach zu gewinnen ist.<sup>7</sup> Für technologisch relevante Anwendungen muss es allerdings stark aufbereitet werden.<sup>8</sup> 2130 kWh sind nötig um ein Kilogramm Siliziumwafer herzustellen, äquivalent zu der bei der Verbrennung von 0.18 Tonnen Rohöl freiwerdenden Energie.<sup>9</sup> Das Bereitstellen von Siliziumwafern kann mit 0.45 kWh/cm<sup>2</sup> beziffert werden und um darauf einen Mikrochip zu prozessieren müssen weitere 2.00 kWh/cm<sup>2</sup> zur Verfügung stehen.<sup>10</sup> Ähnlich viel Energie fließt in die Herstellung von LED oder Solarzellen. Auch wenn kein hochreines Silizium benötigt wird überwiegen die Kosten der Verarbeitung. Für LED ist außerdem Ressourcenkritikalität ein bekanntes Problem.<sup>11</sup> Speziell Indium, Gallium und Europium wurden als problematisch identifiziert.<sup>6,11</sup> Gallium, Indium, Silber, Germanium, Selen und Tellur sind auf Seiten der anorganischen Solarzellen zu nennen.<sup>12</sup> Strategien um diese Anforderungen an die Halbleitertechnologie zu adressieren sind deshalb essentiell, vor allem im Hinblick auf die Massenproduktion von Bauteilen.

Eine mögliche Antwort ist die Verwendung von Substitutionsmaterialien. Mit Indium dotiertes Zinnoxid (indium doped tin oxide, ITO), ein transparentes, leitfähiges Oxid (transparent

conductive oxide, TCO), wird oft als Elektrodenmaterial in LED oder Solarzellen eingesetzt. Alternativen bieten sich in mit Fluor dotiertem Zinnoxid (fluorine doped tin oxide, FTO) oder in mit Aluminium dotiertem Zinkoxid (aluminum doped zinc oxide, AZO).<sup>13</sup> Außerdem kann das leitfähige Polymer Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) mit Zugabe von Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) genutzt werden.<sup>14,15</sup> Die Verwendung solcher organischen Funktionsmaterialien anstelle der anorganischen Leiter und Halbleiter führt zum Gebiet der organischen Elektronik, die nah verwandt mit dem Gedanken einer (Material-)Substitution ist. Die Vielzahl an Methoden und Synthesewegen in der organischen Chemie kann Moleküle und in Konsequenz Materialien mit einzigartigen, maßgeschneiderten Eigenschaften zugänglich machen, angepasst an die jeweiligen Anforderungen der Anwendung.<sup>16</sup> Skalierbarkeit der Synthese ist oftmals gegeben und die Möglichkeit sogenannter "Green Chemistry" kann die Umweltbelastung reduzieren.<sup>17-19</sup> Ein weiterer signifikanter Vorteil der meisten organischen Funktionsmaterialien ist ihre Löslichkeit: zusätzlich zur aus der klassischen Halbleitertechnologie ererbten, präzisen und in hohem Maße kontrollierbaren physikalischen und chemischen Dampfphasenabscheidung (physical/chemical vapour deposition, PVD/CVD) bieten sich neue, lösungsbasierte Methoden wie Spin-Coating, Dip-Coating, Stempeln oder auch Sieb- oder Inkjetdruck an.<sup>16,20,21</sup> Gemeinsames Merkmal der lösungsbasierten Präparationstechniken ist die niedrige Prozesstemperatur, nötig auch unter dem Gesichtspunkt, dass sich Organik oft unter thermischer Belastung zersetzt.<sup>21,22</sup> Auch in den darauffolgenden Prozessschritten ist eine niedrige Temperatur somit unumgänglich. Im direkten Vergleich zu den hohen Energiekosten in der Prozessierung anorganischer Bauteile können Produktionskosten und auch Umweltbelastung teils signifikant reduziert werden.<sup>18,22-24</sup>

In der kovalent gebundenen, periodischen Struktur anorganischer Halbleiter überlappen die Wellenfunktionen einzelner Atomorbitale zu Leitungs- und Valenzbändern, innerhalb derer Ladungsträger stark delokalisiert sind.<sup>25,26</sup> Dies führt zu hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten um ca.  $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>16</sup> Es ergeben sich intrinsische Leitfähigkeiten von  $10^{-8}$  bis  $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , welche durch gezielte Dotierung innerhalb kleiner Bandlücken (Ge: 0.67 eV, Si: 1.1 eV) erhöht werden können.<sup>26</sup>

Organische Halbleiter bilden oft keine Bandstruktur aus, sondern zeigen auf Grund der schwächeren Van-der-Waals-Wechselwirkungen diskrete Energieniveaus. Ladungsträger bewegen sich dann über Hopping-Transport zwischen den auf einzelnen Molekülen lokalisierten Zuständen, wobei sie zum Teil signifikante Streuung erfahren können.<sup>16,21,26</sup>

Außerdem ist die Dotierung organischer Dünnschichten komplexer als im Fall der anorganischen Halbleitertechnologie, sodass die relevanten Prozesse noch nicht vollständig erforscht sind.<sup>16,27</sup> Deswegen können organische Halbleiter trotz ihrer Vorteile anorganische Materialien nicht vollständig ersetzen, zumindest bezüglich deren elektrischer Leistungsfähigkeit als technologische Anforderung.

Einige Anwendungsgebiete profitieren andererseits deutlich von den einzigartigen, einstellbaren Eigenschaften der organischen Funktionsmaterialien. Beispielsweise im Bereich der Display-Technologie wurden zunächst Flüssigkristallbildschirme (liquid crystal display, LCD), später auch organische Leuchtdioden (organic light-emitting diodes, OLED) etabliert.<sup>28,29</sup> Insbesondere OLED haben ausgeprägte Vorteile, wodurch sie vor allem in kleineren Display-Anwendungen, aber auch in Fernsehgeräten eingesetzt werden.<sup>30-32</sup> Großangelegte Bauteilherstellung, wie sie beispielsweise im Kontext des IoT nötig ist, kann Nutzen aus der Verwendung der lösungsbasierten, kostengünstigeren Prozessierung solcher Materialien ziehen. Ein eingängiges Beispiel für eine Anwendung, bei der nicht die Leistungsfähigkeit, sondern die Kosten pro Stück optimiert werden müssen, sind RFID-Transponder (radio frequency identification).<sup>33,34</sup> Passive Transponder können soweit miniaturisiert werden, dass beispielsweise einzelne Schrauben in einem Produktionsprozess markiert und nachverfolgt werden; ein Indiz für die riesige, für eine flächendeckende Anwendung nötige Menge. Einzigartige Eigenschaften organischer Halbleiter führen auch zu ungewöhnlicheren Anwendungsfeldern. Dünne Filme aus PEDOT:PSS sind biegsam und transparent ( $T = 89\%$ ).<sup>35</sup> Die dadurch ermöglichte Flexibilität der Bauteilgeometrie erlaubt es, Sensoren oder Schaltkreise in anspruchsvollen Bereichen wie Kleidung zu integrieren. Transparenz dagegen eröffnet die Möglichkeit, Bauteile in Fenstern oder Spiegeln einzubetten.<sup>36-39</sup>

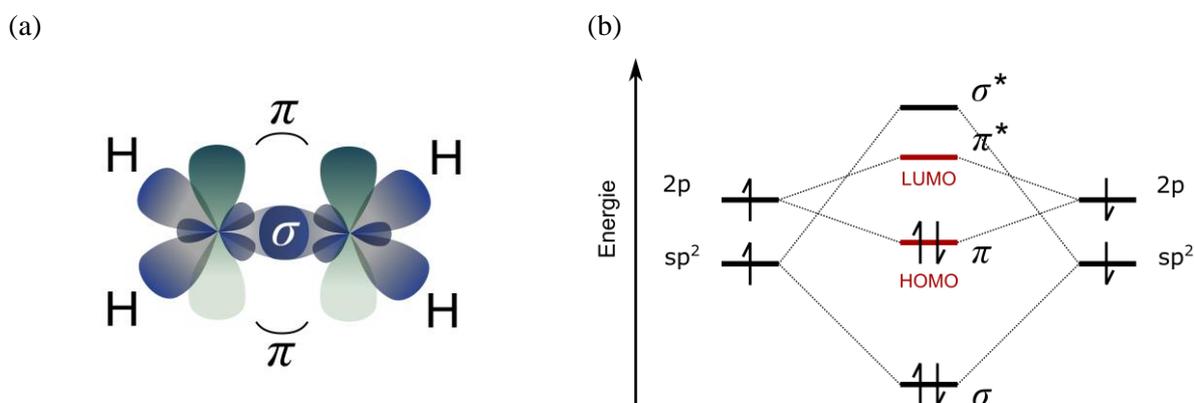
Inhalt dieser Arbeit ist die Charakterisierung zweier neu synthetisierter Gruppen organischer Moleküle. Das Ziel ist eine Evaluation im Hinblick auf ihre Eignung für spezifische Funktionen in Bauteilen der organischen Elektronik. Zum einen soll eine Familie blauer Lumophore präsentiert und deren Anwendung in OLED diskutiert werden. Das zweite Moleküldesign zielt darauf ab, die intermolekulare Kopplung der Moleküle im Festkörper zu verstärken, um einen schnelleren Ladungstransport zu ermöglichen. Für diese Moleküle wird eine Verwendung in organischen Feldeffekttransistoren (organic field-effect transistor, OFET) diskutiert.

In den nächsten Kapiteln werden zunächst die nötigen theoretischen Grundlagen zur Beschreibung organischer Halbleiter behandelt. Es folgt eine Zusammenstellung der Messmethoden zur Charakterisierung. Um eine Übersicht über die Anwendungsgebiete zu schaffen werden anschließend die betreffenden Bauteile besprochen, wobei ein weiteres Augenmerk auf den bisher eingesetzten, etablierten Molekülen liegt. Nach der Dokumentation der eingesetzten experimentellen Techniken folgt die Diskussion der wissenschaftlichen Ergebnisse. Im letzten Kapitel wird der Beitrag dieser Arbeit zum aktuellen Wissenstand zusammengefasst und, auf Basis der Ergebnisse, die Eignung der vorgeschlagenen Molekülsysteme in der organischen Elektronik diskutiert, sowie ein Ausblick auf mögliche weiterführende Arbeiten gegeben.

## 2. Organische Halbleiter

### 2.1 Ladungstransport

Organische Halbleiter sind überwiegend aus Kohlenstoff, Stickstoff und oftmals weiteren Heteroatomen in geringerer Anzahl zusammengesetzt. Eine grobe Unterteilung kann in Polymere und kleinere Moleküle vorgenommen werden.<sup>26</sup> Ihre halbleitenden Eigenschaften ergeben sich aus ihrer molekularen und der daraus resultierenden elektronischen Struktur. Grundlage ist das Vorhandensein von  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff. Im Ethen, einem einfachen Beispiel für eine solche Hybridisierung, bilden die  $sp^2$ -Hybridorbitale der Kohlenstoffatome kovalente  $\sigma$ -Bindungen. Eine orthogonale  $\pi$ -Bindung entsteht durch die schwächer überlappenden, übrigen p-Orbitale. Abbildung 1a zeigt eine schematische Zeichnung der Kohlenstoffatome im Ethen. In Abbildung 1b ist das zugehörige Energieschema zu sehen, in dem zur besseren Übersichtlichkeit die Bindungen zu Wasserstoffatomen nicht berücksichtigt wurden. Durch geringeren Überlapp, bzw. geringere Lokalisation von Elektronen, sind bindende und antibindende  $\pi$ -Orbitale schwächer aufgespalten.<sup>40</sup>



**Abbildung 1:** (a) Grafische Darstellung der Wechselwirkung von  $sp^2$ - und p-Orbitalen der Kohlenstoffatome in Ethen. Diese bilden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen aus. Die tiefer liegenden 1s-Orbitale des Kohlenstoffs, sowie die 1s-Orbitale des Wasserstoffs sind nicht gezeichnet. (b) Energieschema der  $sp^2$ -Orbitale im Ethen, sowie deren Kombination zu Molekülorbitalen. Die qualitative Stärke der Aufspaltung in bindende und nicht-bindende Molekülorbitale ist gezeigt.

Organische Halbleiter sind typischerweise aus mehreren aneinander gebundenen,  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut. Die in einem planaren System vorliegende Konjugation von p-Orbitalen ist Voraussetzung für intramolekularen Ladungstransport, da sich eine delokalisierte Wellenfunktion für Elektronen entlang des Moleküls ergibt.<sup>40,41</sup> Für die

Entdeckung des Ladungstransports entlang von Polymerketten aus  $sp^2$ -Kohlenstoffatomen erhielten Heeger, MacDiarmid und Shirakawa im Jahr 2000 den Nobelpreis der Chemie.<sup>42</sup> Generell wird der Ladungstransport durch die Leitfähigkeit  $\sigma$  in Abhängigkeit der Anzahl von Ladungsträgern  $n$ , deren Beweglichkeit  $\mu$  und der jeweiligen Ladung  $e$  beschrieben.<sup>43</sup>

$$\sigma = |e| \sum_i n_i \mu_i \quad (1)$$

### 2.1.1 Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Beweglichkeit ist als Geschwindigkeit der Ladungsträger, dividiert durch den Betrag des auf sie wirkenden elektrischen Felds  $|\vec{E}|$  definiert. Dies kann äquivalent durch Betrachtung der effektiven Masse  $m_{eff}$  der Ladungsträger und deren Streuzeit  $\tau$  ausgedrückt werden.<sup>43</sup>

$$\mu = \frac{\bar{v}}{|\vec{E}|} = \frac{e \tau}{m_{eff}} \quad (2)$$

#### *Bandtransport*

In molekularen Kristallen sind die Moleküle durch Van-der-Waals-Kräfte gebunden. Diese sind schwächer als die in anorganischen Kristallen dominierenden kovalenten Bindungen. Bei ausreichend starker Kopplung der elektronischen Wellenfunktionen existieren Transportbänder, deren Bandbreite auf Grund geringer Aufspaltung der Energieniveaus jedoch klein ist.<sup>41</sup> Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist abhängig von der effektiven Masse, welche von der Bandbreite des jeweiligen Bandes bestimmt ist. Deshalb sind Ladungsträgerbeweglichkeiten organischer Halbleiterkristalle oft deutlich geringer als die im anorganischen Festkörper.<sup>26</sup> Die Bandbreite von Pentacen beträgt bei Raumtemperatur beispielsweise 240 meV, woraus sich eine Ladungsträgerbeweglichkeit von ca. 1  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  ergibt.<sup>44,45</sup> Typische anorganische Halbleiter erreichen um  $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>16</sup> Weiterhin kann die Streuzeit an Defekten, Verunreinigungen oder Phononen die Ladungsträgerbeweglichkeit verringern. In einem idealen molekularen Kristall wird nur Streuung an Phononen beobachtet. Für niedrige Temperaturen ist die Phononendichte niedrig, kann jedoch durch thermische Energie erhöht werden. Es ergibt sich ein antiproportionaler Zusammenhang von Temperatur und Beweglichkeit, der oftmals als Anzeichen für einen Bandtransport angesehen wird. Auch Werte größer als 5  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  deuten auf dieses Transportmodell hin.<sup>26</sup>

---

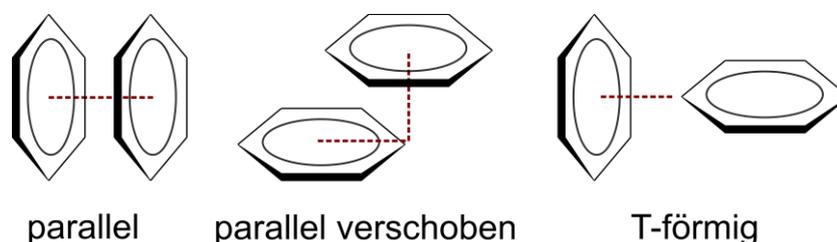
### *Hopping-Transport*

Überwiegt die statische oder dynamische Unordnung gegenüber der intermolekularen Wechselwirkung im Festkörper, überlappen die einzelnen Energieniveaus der Moleküle nicht mehr ausreichend.<sup>26</sup> Ladungsträger sind auf einzelnen Molekülen lokalisiert und der Transport kann in Hopping-Modellen beschrieben werden. Ein Ladungsträger kann durch thermische Aktivierung zwischen den Molekülen „springen“. Das Molekülgitter wird durch geladene Moleküle deformiert und Ladungsträger koppeln an Phononen. Das so entstandene Polaron wird im phonon-assisted Hopping betrachtet.<sup>46</sup> Die Modellvorstellung kann durch das Einbeziehen von Ladungsträgerfallenzuständen zum multiple-trapping release Modell erweitert werden.<sup>47</sup> Solche Fallenzustände binden Ladungsträger, bis diese durch erneute Zufuhr thermischer Energie wieder frei werden. Es handelt sich dabei oft um chemische oder strukturelle Defekte des Halbleiters.<sup>47,48</sup> In amorphen Festkörpern kann zusätzlich zur energetischen auch eine räumliche Verteilung der am Transport beteiligten Energieniveaus betrachtet werden (variable range hopping).<sup>48</sup> Bedingt durch den gegenseitigen Abstand der Zentren ist nicht zwingenderweise das energetisch passendste, sondern unter Umständen das räumlich näherliegende Niveau bevorzugt. So kann der Ladungsträger entweder über geringe Distanz bei hoher Aktivierungsenergie oder über eine weitere Strecke bei niedrigem Energieaufwand springen. In organischen Halbleitern kann oftmals das Gaussian Disorder Modell (GDM) von Bässler et al. verwendet werden, welches gaußverteilte Energieniveaus bei ebenfalls gaußverteilten Abständen annimmt.<sup>26,49</sup>

### *Elektronische Kopplung*

Die intermolekulare elektronische Kopplung der Moleküle im organischen Festkörper ist, neben der Bildung von Polaronen und der Defektkonzentration, entscheidend für den Ladungstransport.<sup>26</sup> Relevant ist die Interaktion innerhalb des Materials, quantenmechanisch beschrieben durch das Transferintegral.<sup>50</sup> Eine regelmäßige Anordnung der Moleküle, kombiniert mit wohl-definiert gestapelten, wechselwirkenden molekularen  $\pi$ -Systemen kann elektronische Kopplung erzeugen. Wichtige Beiträge liefern die Distanz und die relative Verschiebung der  $\pi$ -Systeme.<sup>44,50</sup> Großer Überlapp der Wellenfunktion von  $\pi$ -Orbitalen, sowie räumliche Nähe der Moleküle wirken sich positiv auf die Ladungsträgerbeweglichkeit aus.<sup>44</sup> Die Stapelung von planaren  $\pi$ -Systemen in Folge der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen kann in drei relative Orientierungsmöglichkeiten unterteilt werden.<sup>26,50</sup> Sie können parallel, parallel

verschoben, sowie T-förmig angeordnet werden. Diese drei Anordnungen sind in Abbildung 2 anhand des grafisch einfachen Beispiels von Benzolringen gezeigt.<sup>50</sup>



**Abbildung 2:** Mögliche Anordnungen der Stapelung von planaren  $\pi$ -Systemen für  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Als einfaches Beispiel ist der Benzol-Dimer gezeigt. Eine parallele Anordnung von nicht substituierten Benzolringen ist jedoch energetisch ungünstig.

Das exakte Ausmaß der Wechselwirkungsenergie ist dabei stark vom Substitutionsmuster abhängig.<sup>51</sup> Durch Variation der Endgruppe von [1]Benzothieno[3,2-*b*]benzothiophen konnte durch quantenchemische Rechnung gezeigt werden, dass die Transferintegrale zwischen Molekülen in unterschiedlicher relativer Orientierung substantiell beeinflusst werden können. Dabei erreicht die T-förmige Anordnung teils nahezu gleiche Werte wie die parallel verschobene Orientierung.<sup>52</sup> Berechnungen an fluoriertem 2-ethylhexan-substituiertem benzodifurandion oligo(*p*-phenylvinyle) ( $F_4$ -BDOPV-EH) zeigen, dass das Transferintegral mit steigender Verschiebung aus der parallelen Anordnung geringer wird.<sup>50</sup>

### 2.1.2 Erzeugung freier Ladungsträger

Voraussetzung für eine elektrische Leitfähigkeit ist das Vorhandensein freier Ladungsträger im organischen Material. Diese repräsentieren geladene Moleküle, d.h. positive Ladungsträger entstehen durch Oxidation, negative durch Reduktion. Die einhergehende Veränderung der Ladungsverteilung des einzelnen Moleküls beeinflusst sowohl dessen Konformation, als auch das umliegende Gitter, quantifiziert durch die innere und äußere Reorganisationsenergie.<sup>53</sup> Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO ist meist hoch (2 - 3 eV), sodass thermische Anregung in intrinsischen Materialien nur einen geringen Beitrag zur Ladungsträgergeneration leistet.<sup>26</sup> Freie Ladungsträger müssen daher extrinsisch erzeugt werden, entweder durch optische Absorption, Dotierung oder per Injektion an Elektroden.

### Absorption

Mit der Absorption eines Photons ausreichender Energie wird ein Molekül aus seinem Grundzustand  $S_0$ , dessen Energieniveaus bis zum HOMO besetzt sind, in einen angeregten Zustand überführt. Ein Elektron wird in eines der unbesetzten Orbitale höherer Energie angehoben (vgl. auch Abbildung 7 Nummer 1).<sup>26</sup> Durch Lichtabsorption werden im Halbleitermaterial Exzitonen erzeugt.<sup>41</sup> In anorganischen Kristallen werden oft Mott-Wannier-Exzitonen beobachtet (Abbildung 3a). Durch die hohe dielektrische Abschirmung ist der Abstand zwischen Elektron und Loch größer als der Abstand der Gitteratome. In organischen Halbleitern entstehen in Folge niedriger relativer Permittivität auf einem Molekül lokalisierte Frenkel-Exzitonen, deren Bindungsenergie bis zu 1 eV betragen kann (Abbildung 3b).<sup>41,54</sup> Exzitonen können sich im organischen Halbleiter mit einer typischen Diffusionslänge von 5 - 40 nm bewegen.<sup>55</sup> Da ihre Dissoziation auf Grund starker Coulomb-Wechselwirkung intrinsisch schwer ist, müssen solche Exzitonen extrinsisch getrennt werden, beispielsweise durch ein elektrisches Feld, an einer Donator-Akzeptor-Grenzfläche oder durch Lokalisation eines Ladungsträgers in einem Fallenzustand.<sup>26</sup>

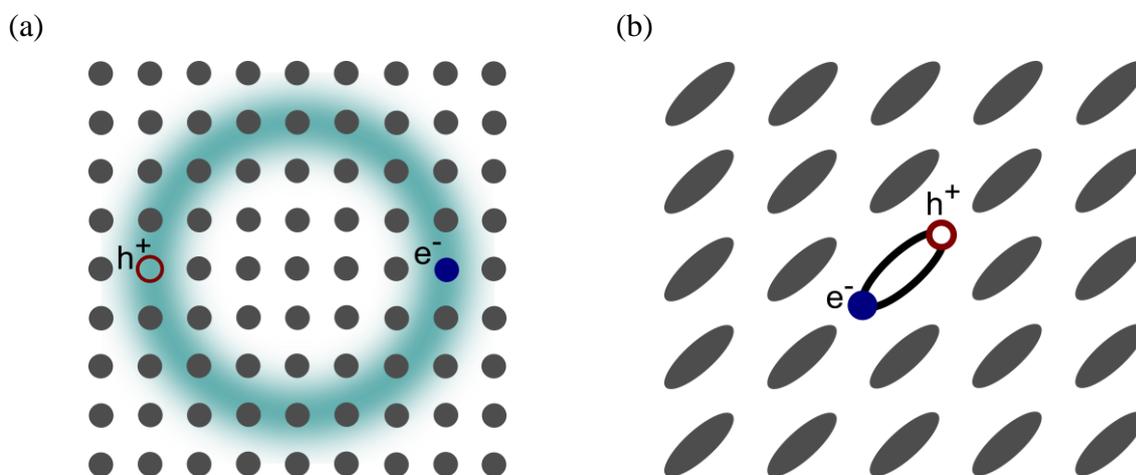


Abbildung 3: (a) Schema eines Mott-Wannier-Exzitons und (b) eines Frenkel-Exzitons im Kristallgitter.

### Dotierung

Der zweite Weg die Ladungsträgerdichte innerhalb eines organischen Festkörpers zu erhöhen ist dessen Dotierung. Im Fall der anorganischen Halbleitertechnik stellt die Möglichkeit der Erzeugung präziser Dotierungsprofile einen wichtigen Faktor für die Umsetzung vieler Bauteilkonzepte dar.<sup>16</sup> Die Dotierung organischer Halbleiter wird analog ebenfalls durch

Implantation von Donator- und Akzeptorzuständen umgesetzt. Das Material kann dazu beispielsweise Sauerstoff, Brom- oder Iodgasen ausgesetzt werden. Auch können gezielt kleine Atome wie Lithium, Cäsium oder Strontium in das Molekülgitter eingebracht werden. Die so erzeugten Dotierprofile werden jedoch über längere Zeit instabil, da kleinere extrinsische Defektzustände innerhalb des Molekülverbands diffundieren.<sup>16,26</sup>

Eine Alternative bietet molekulare Dotierung. Zur p-Dotierung muss das LUMO des Fremdmoleküls (Gast) nahe der Energie des HOMO der Matrix (Host) liegen; umgekehrt liegt im Fall der n-Dotierung das LUMO der Matrix nahe der Energie des HOMO des Gastes. Beide Situationen sind in Abbildung 4 dargestellt. Eine Redoxreaktion zwischen Matrixmolekülen und Gastmolekülen folgt und erzeugt geladene Moleküle. Analog zu Dotierung mit kleineren Atomen wird Diffusion und Aggregation beobachtet.<sup>16</sup> Der Dotierprozess in organischen Materialien ist durch die ungeordnete Struktur und schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung komplex und noch nicht vollständig aufgeklärt. Die Dotiereffizienz, d.h. das Verhältnis von Gastmolekülen zu freien Ladungsträgern, ist oft deutlich geringer als in anorganischen Halbleitern.<sup>27</sup> Zusätzlich sind organische Materialien selten intrinsisch, da oftmals Verunreinigungen aus der Synthese vorliegen oder die Moleküle sauerstoffempfindlich sind. Insbesondere energetisch passende n-Typ Moleküle sind auf Grund der geringen Elektronenbindungsenergie meist nicht luftstabil.<sup>16,27,56</sup> Auf Grund der Kompatibilität mit der etablierten Filmpräparation wird molekulare Dotierung gegenüber der mit kleineren Atomen oder Gasen bevorzugt.<sup>56</sup> In Bauteilen wie organischen Solarzellen oder Leuchtdioden kann eine solche Dotierung beispielsweise von Transportschichten die Effizienz deutlich steigern.<sup>16</sup>

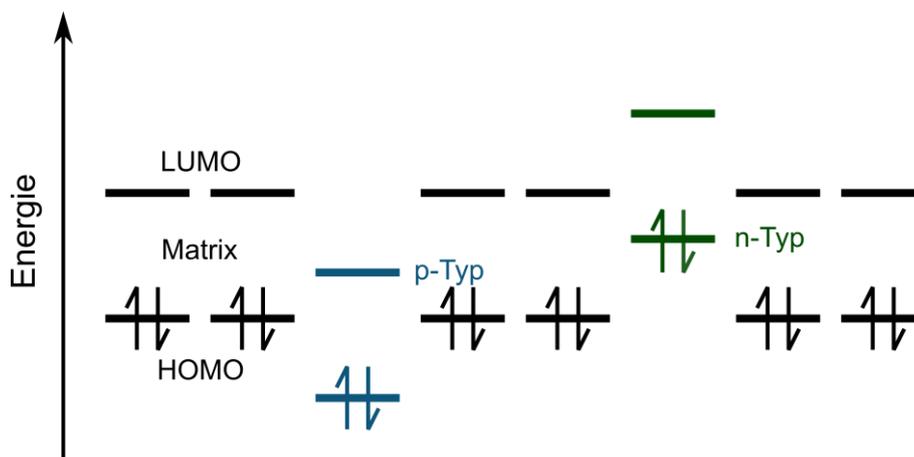
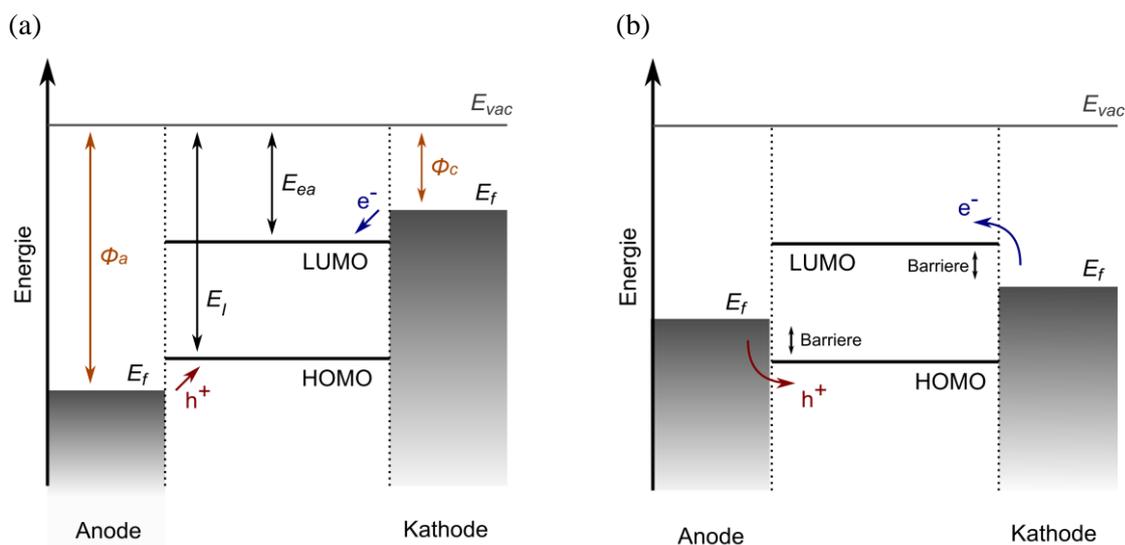


Abbildung 4: Molekulare Grenzorbitalenergien von p- oder n-Typ Dotiermolekülen (blau/grün) innerhalb einer Matrix (schwarz).

*Injektion*

Im Betrieb eines organisch elektronischen Bauteils wie einer OLED oder einem OFET werden Ladungsträger von den Elektroden in das organische Material injiziert. Dies kann, in einem vereinfachten Einelektronenbild, als Hinzufügen eines Elektrons ins LUMO oder Herausnehmen eines Elektrons aus dem HOMO, bzw. als Redoxreaktion betrachtet werden. Der resultierende Kontakt ist ohmsch oder nicht ohmsch, abhängig von der Austrittsarbeit  $\phi$  der relevanten Elektrode und der Ionisationsenergie  $E_I$  oder der Elektronenaffinität  $E_{ea}$  des organischen Materials. Diese können näherungsweise mit HOMO- und LUMO-Energieniveaus beschrieben werden, sind jedoch nur unter Auslassen der intermolekularen Wechselwirkung identisch. Wenn die Austrittsarbeit der Anode  $\phi_A$  gleich oder größer als  $E_I$  und die Austrittsarbeit der Kathode  $\phi_C$  gleich oder kleiner als  $E_{ea}$  ist, können Ladungsträger ohne zusätzliche Energiezufuhr injiziert werden, sodass ein ohmscher Kontakt entsteht (s. Abbildung 5a). Andernfalls existiert eine Injektionsbarriere (s. Abbildung 5b).



**Abbildung 5:** (a) Schematische Repräsentation der zur Ladungsträgerinjektion relevanten Energieniveaus eines organischen Halbleiters zwischen einer Anode und einer Kathode der Austrittsarbeiten  $\phi_A$  und  $\phi_C$  im offenen Stromkreis. Unter Vernachlässigung von Elektronenkorrelationseffekten werden HOMO und LUMO mit den  $E_I$  und  $E_{ea}$  gleichgesetzt. Zur Übersichtlichkeit wird nur ein Elektron-Loch-Paar betrachtet und Bandverbiegungen sind nicht eingezeichnet. Die Verteilung der HOMO und LUMO Energien ist zu einer horizontalen Linie vereinfacht. Fermi-Energien sind mit  $E_f$  und das Vakuumniveau mit  $E_{vac}$  bezeichnet. (b) Ladungsträgerinjektion im Fall weniger wohlangepasster Austrittsarbeiten, d.h. unter Ausbildung von Injektionsbarrieren.

Die auftretende Barriere kann in Näherung als Schottky-, bzw. Metall-Halbleiterkontakt beschrieben werden. An der Grenzfläche gleichen sich die Fermi-Energien durch Ladungsträgeraustausch an und es bildet sich eine Raumladungszone aus. Es kommt zur Bandverbiegung im Halbleiter. Abbildung 6 zeigt dieses Verhalten für einen n-Typ Halbleiter. Die Barriere  $\phi_B$  ist die Differenz der Austrittsarbeit  $\phi_{Metall}$  des Metalls und der Elektronenaffinität  $E_{ea}$  des Halbleiters.<sup>43</sup> Sie kann durch verschiedene Mechanismen überwunden werden. Durch Aufnahme thermischer Energie gleich oder größer des Abstands zur Leitungsbandkante können Ladungsträger durch thermionische Emission injiziert werden. Eine Diffusion von Ladungsträgern ist ebenfalls möglich. Außerdem erlaubt der quantenmechanische Tunneleffekt, kleine Distanzen zu überwinden.<sup>26</sup>

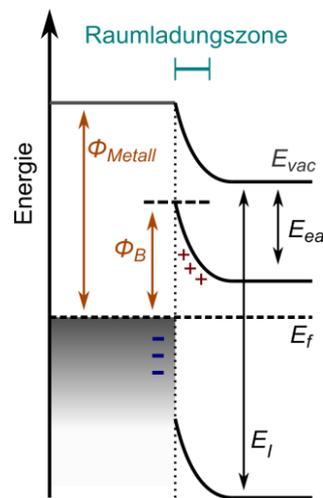


Abbildung 6: Bandverbiegung und Ausbildung einer Schottky-Injektionsbarriere  $\phi_B$  an einem Metall-Halbleiter-Kontakt nach Angleichen der Fermi-Energien. Im Fall des dargestellten n-Typ Halbleiters werden Elektronen beim Kontakt in das Metall injiziert und es entsteht eine Raumladungszone.

Bei angelegter Spannung kommt es durch im Metall erzeugte Spiegelladungen zu einer geringen Erniedrigung der Barrierenhöhe. Zur Verbesserung der Injektion wird oftmals eine Dotierung der Grenzfläche verwendet, welche die Raumladungszone verkürzt.<sup>16</sup>

Reale Kontakte sind außerdem dem Einfluss verschiedener Effekte ausgesetzt; (metallische) Oberflächen können durch Adsorbate oder Oxide bedeckt sein, Interdiffusion der Materialien an der Grenzfläche kann stattfinden, es können sich Oberflächendipole ausbilden oder es kommt zu chemischen Reaktionen.<sup>26,43,57–59</sup>

### 2.1.3 Limitierungen des elektrischen Stroms

Nachdem freie Ladungsträger etabliert wurden, kann ein Strom durch einen organischen Halbleiter im Dünnschicht zwischen zwei Elektroden verschiedenen Limitierungen unterworfen sein. Im Fall ohmscher Injektion erzeugt das angelegte Potential ab einer kritischen Höhe mehr Ladungsträger an der Grenzfläche, als das Volumenmaterial auf Grund seiner Ladungsträgerbeweglichkeit abtransportieren kann. Die so entstehende Raumladungszone erschwert die weitere Ladungsträgerinjektion.<sup>26</sup> Ein raumladungsbegrenzter Strom (space-charge limited current, SCLC), genauer die Stromdichte  $j$ , wird durch das Mott-Gurney-Gesetz in Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  und Vakuumpermittivität  $\epsilon_0$ , sowie der Spannung  $V$  und der Filmdicke  $d$  beschrieben:<sup>60</sup>

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (3)$$

Ist die Injektion in das organische Material der limitierende Faktor, wird der Strom als Produkt der Injektionsrate pro Volumeneinheit  $G$ , der Filmdicke und der Elementarladung bestimmt.<sup>26</sup>

$$j = eGd \quad (4)$$

## 2.2 Optische Prozesse

### 2.2.1 Intramolekular

Neben ihrer Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit sind optische Prozesse innerhalb organischer Halbleiter auch unabhängig davon relevant für deren Anwendung in Bauteilen der organischen Elektronik. Abbildung 7 zeigt die im Folgenden diskutierten relevanten Mechanismen.

#### *Absorption*

Die Spins ungepaarter Elektronen sind entweder antiparallel, d.h. ein Singulettzustand liegt vor, oder parallel, wodurch sich ein Triplettzustand ergibt. Die Spins der gepaarten Elektronen werden nicht beachtet, da sie in Summe Null ergeben. Optische Anregung aus dem Grundzustand  $S_0$  durch Absorption (Abbildung 7 Nummer 1) kann nur in ein Singulett

erfolgen, da der Übergang in einen Triplettzustand spinverboten ist. Auf Grund der geänderten Ladungsverteilung durch Besetzung antibindender Molekülorbitale im angeregten Zustand werden Bindungsabstände sowie -winkel verändert und es kommt zu einer Konformationsänderung.

Die optische Energielücke, d.h. der niedrig-energetischste optische Übergang ist, bedingt durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung, meist niedriger als die Energiedifferenz von  $E_{ea}$  und  $E_I$ . Den größten Beitrag liefert die Exzitonenbindungsenergie.<sup>26,61</sup> Insbesondere zur Beschreibung der Ladungsträgerinjektion an Grenzflächen kann die optische Lücke organischer Materialien daher nur als Näherung dienen. Oftmals wird die optische Lücke auch für den energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO herangezogen. Dabei ist zu beachten, dass im angeregten Zustand die Grenzorbitale jeweils einfach besetzt sind.<sup>61</sup>

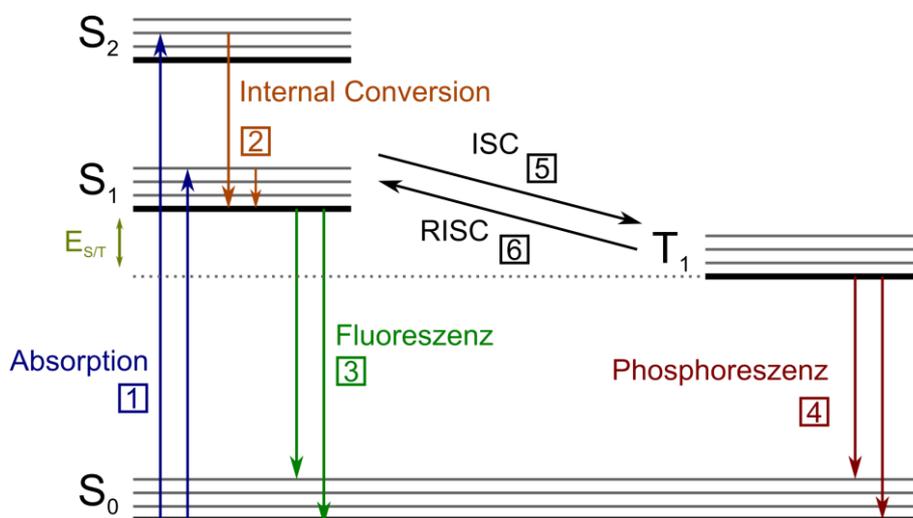
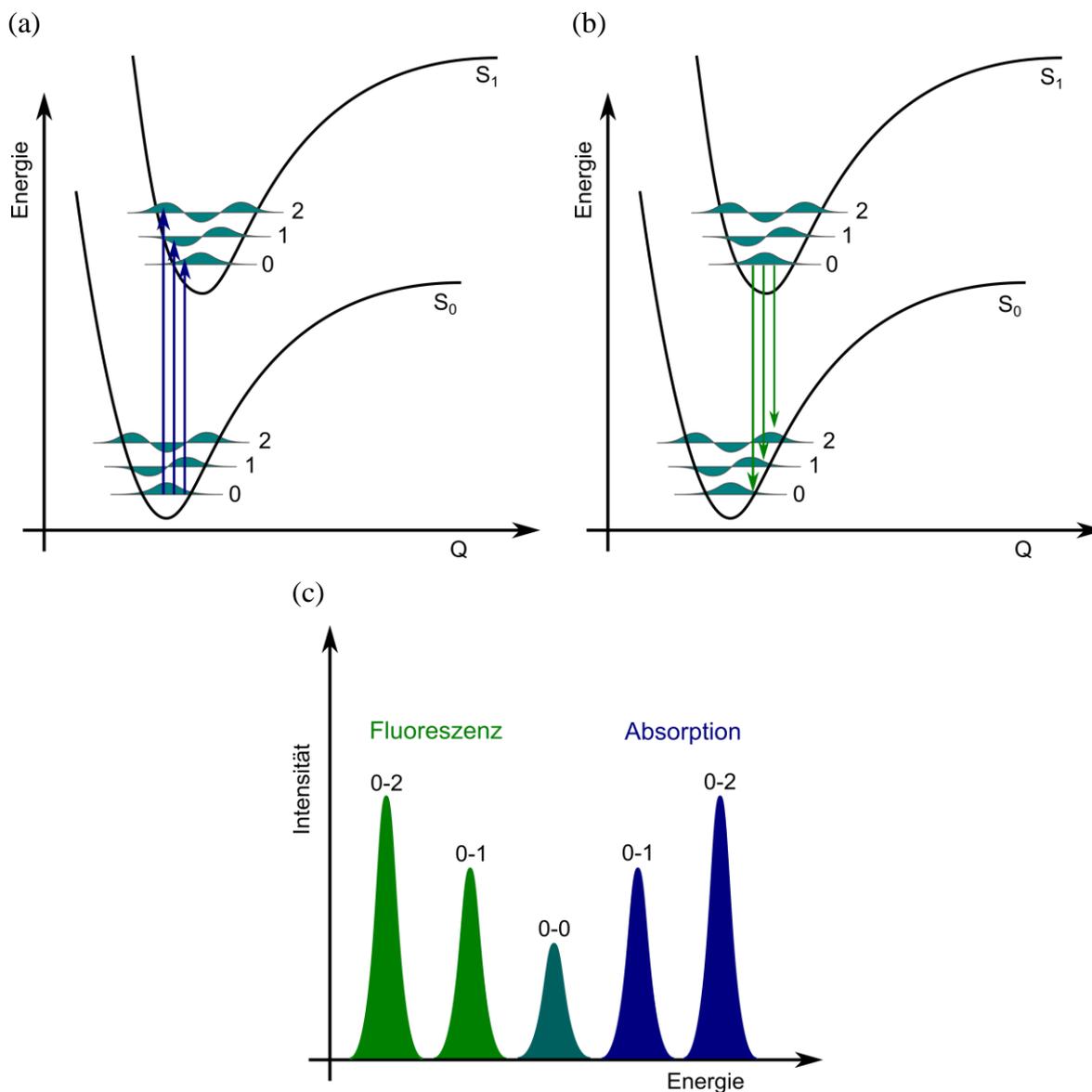


Abbildung 7: Jablonski-Diagramm der möglichen optischen Übergänge in organischen Molekülen. Vom Grundzustand  $S_0$  aus sind höhere angeregte Zustände durch höher liegende Linien (schwarz) dargestellt. Der Index an Singulett S und Triplett T gibt den Abstand zum Grundzustand an. Weiterhin sind vibronische Energieniveaus durch Unterteilung mittels grauer Linien angedeutet. Die Energiedifferenz  $E_{S/T}$  zwischen  $S_1$  und  $T_1$  ist markiert.

Zur vollständigen Beschreibung der Absorption muss der Beitrag der Molekülschwingung einbezogen werden. Oberhalb von 0 K sind die Atomkerne im Molekül nicht stationär, sondern oszillieren um ihre Gleichgewichtsposition. Ein elektronischer Zustand ist unterteilt in weitere vibronische Zustände, quantisiert mit jeweils ca. 100 - 300 meV.<sup>26</sup> Elektronische Übergänge finden auf einer kürzeren Zeitskala als Vibrationen statt, da die Kernbewegung langsamer als die der Elektronen ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist abhängig von initialer und finaler Konformation und dem Überlapp der jeweiligen (vibronischen) Wellenfunktionen, sodass die

elektronische Struktur in den optischen Spektren von einer vibronischen Feinstruktur ergänzt wird.<sup>26,62,63</sup> Abbildung 8a und c zeigen diesen Zusammenhang anhand der Potentialkurven der Zustände, aufgetragen über der Konformationskoordinate  $Q$  (Franck-Condon Prinzip).



**Abbildung 8:** Übergänge zwischen den Potentialkurven von  $S_0$  und  $S_1$  in Abhängigkeit der vibronischen Niveaus. Auf Grund unterschiedlicher Zeitskalen der Elektronen- und Kernbewegung finden diese bei gleicher Konformationskoordinate  $Q$  (vertikale Pfeile) statt. (a) Absorption, (b) Emission und (c) resultierende Intensitäten der vibronischen Übergänge, aus denen sich die Absorptions- und Emissionsspektren zusammensetzen. Zur besseren Übersicht sind nur drei vibronische Zustände gezeichnet.

Höhere angeregte Zustände können durch Absorption von Photonen einer Energie oberhalb der Absorptionskante erzeugt werden. Die Potentialkurve dieser Zustände überlappt häufig mit den höheren vibronischen Niveaus eines niedrigeren elektronischen Zustands, sodass ein Übergang unter thermischer Dissipation der Differenzenergie möglich wird. Dieser Prozess wird auch als interne Konversion (Abbildung 7 Nummer 2) bezeichnet.<sup>26</sup>

### *Emission*

Der inverse Prozess zur Absorption, die Emission von Photonen findet in guter Näherung meist ausgehend vom nullten vibronischen Niveau des ersten angeregten Zustands statt (Kashas Regel).<sup>64</sup> Unter Vernachlässigung der Konformationsänderung liegt daher der vibronische 0-0 Übergang von  $S_1$  zu  $S_0$  bei derselben Energie wie zuvor in Absorption. Übergänge in höhere vibronische Niveaus von  $S_0$  aus dem nullten vibronischen Zustand von  $S_1$  sind energetisch niedriger als die Anregung aus dem Grundzustand  $S_0$  in höhere Schwingungszustände von  $S_1$ . Ein Emissionsspektrum bildet das Spiegelbild des Absorptionsspektrums um 0-0 auf Seiten höherer Wellenlängen ab (vgl. Abbildung 8b und c). Ändert das angeregte Molekül durch Absorption seine Konformation stark, wird  $S_1$  stabilisiert und die 0-0 Übergänge von  $S_0$  und  $S_1$  in Absorption und Fluoreszenz erfolgen bei unterschiedlicher Energie. Sie sind um den Stokes-Shift gegeneinander verschoben.<sup>65</sup> Spektren von Molekülen in Lösung oder im Festkörper können in Folge des Einflusses ihrer dielektrischen Umgebung ebenfalls einen Stokes-Shift aufweisen, welcher an Spektren von Molekülen in der Gasphase nicht beobachtet wird.<sup>26</sup>

Lichtemission aus einem Singulettzustand wird als Fluoreszenz bezeichnet (Abbildung 7 Nummer 3). Phosphoreszenz, d.h. Emission aus Triplettzuständen (Abbildung 7 Nummer 4) wird trotz des spinverbotenen Übergangs in den Grundzustand beobachtet. Dies wird durch Intersystem Crossing (ISC, Abbildung 7 Nummer 5) ermöglicht. Es entsteht durch Beimischung eines Anteils an Singulettwellenfunktion zum Triplett, sodass der Übergang eine finite Übergangswahrscheinlichkeit erhält. Der energetische Abstand der Zustände und der Überlapp der Wellenfunktionen sind relevant.<sup>26</sup> Eine solche Perturbation von Singulett und Triplettzuständen kann beispielsweise durch Spin-Bahn-Kopplung erreicht werden. Die Änderung des Spindrehimpulses wird durch eine Änderung im Orbitaldrehimpuls kompensiert.<sup>66</sup> Spin-Bahn-Kopplung skaliert mit der Protonenzahl eines Atomkerns, sodass phosphoreszente Emittermaterialien oft Atome hoher Ordnungszahl enthalten.<sup>67</sup> ISC ist im Vergleich zur Fluoreszenz ein relativ langsamer Prozess. Der Triplettzustand eines

Zweielektronensystems liegt um die Energiedifferenz  $E_{S/T}$  unterhalb des Singulettzustands, da sich auf Grund der drei möglichen Anordnungen eines parallelen Spins eine Austauschwechselwirkung ergibt.  $E_{S/T}$  skaliert in guter Näherung mit dem Überlapp der Wellenfunktionen von  $S_0$  und  $T_1$ . Ein Übergang von  $T_1$  zurück in  $S_1$  kann ebenfalls möglich sein und wird als Reverse Intersystem Crossing bezeichnet (RISC, Abbildung 7 Nummer 6).<sup>26,62,63</sup>

### 2.2.2 Intermolekular

Die optischen Prozesse innerhalb organischer Chromo- und Lumophore können substantiell von dem sie umgebenden Medium beeinflusst werden. Eine Änderung der dielektrischen Umgebung, beispielweise von einem Lösungsmittel zum anderen, kann Absorptions- und Emissionsspektren durch unterschiedliche Stabilisierung von  $S_0$  oder  $S_1$  deutlich in Bezug auf die Wellenlänge verschieben (hypsochrome, bzw. bathochrome Verschiebung). Besonders Moleküle deren Konformation durch optische Anregung stark verändert wird sind von diesem Effekt beeinflusst. Auch die vibronische Feinstruktur kann sich verändern.<sup>68</sup>

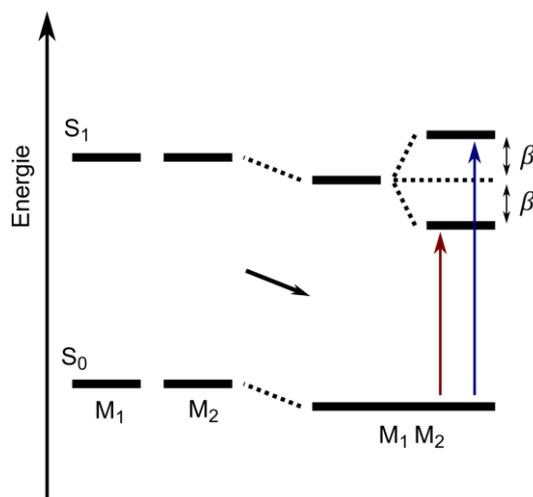


Abbildung 9: Energieschema eines Dimers/Excimers der Moleküle  $M_1$  und  $M_2$ . Die möglichen optischen Übergänge sind durch senkrechte Pfeile angedeutet und verdeutlichen die Rot- bzw. Blauverschiebung.

Eine molekulare Spezies kann im Festkörper mit einem benachbarten Molekül wechselwirken. Im Grundzustand bewirkt die Van-der-Waals-Polarisierung eine energetische Absenkung von  $S_0$ . Wird eines der Moleküle angeregt, ist auch  $S_1$  abgesenkt und spaltet in um die Energie  $2\beta$  unterschiedliche Energieniveaus auf. In Abhängigkeit der Stärke der Wechselwirkung  $\beta$

können Dimere oder Excimere entstehen. Ist die Wechselwirkung schwach, liegt ein Dimer vor. Starke Wechselwirkung führt zur Bildung von Excimeren, bei der sich die Moleküle reorientieren und annähern um ihre Wechselwirkung zu optimieren.<sup>26</sup> Abbildung 9 zeigt das Energieschema der Dimerisierung zweier Moleküle  $M_1$  und  $M_2$ .

Unterschiedliche Aggregate führen daher in Abhängigkeit der intermolekularen Kopplung zu Blau- oder Rotverschiebungen.<sup>69-71</sup> Diese können auch anhand der relativen Anordnungen ihrer Übergangsdipolmomente zueinander und zum elektrischen Feld des eingestrahlten Lichts beschrieben werden. Absorption wird durch die parallele Anordnung des Übergangsdipols eines Moleküls zum elektrischen Feld des eingestrahlten Lichts erleichtert. Liegen die Übergangsdipole zweier Moleküle parallel, ist ein phasengleicher Übergang energetisch ungünstig (H-Aggregat). Im Fall von linear angeordneten Übergangsdipolen ist der phasengleiche Übergang dagegen energetisch günstig (J-Aggregat). Für gewinkelt angeordnete Moleküle existieren Zustände zwischen den Grenzfällen.<sup>69</sup>

Interagieren unterschiedliche Spezies miteinander, so wird dies als Charge-Transfer oder Exciplex bezeichnet. An Grenzflächen kann es zur Anregung von Elektronen aus dem HOMO des einen Moleküls in das LUMO des benachbarten Moleküls einer anderen Spezies kommen. In Folge wird eine Absorbanz bei für die einzelnen Moleküle nicht zugänglichen, niedrigeren Energien beobachtet. Auch die Rekombination im inversen Prozess ist möglich und führt zu rotverschobener Emission.<sup>72</sup> Ein ähnliches Phänomen kann innerhalb starker elektrischer Felder auftreten, die eine Kopplung der beteiligten Moleküle in einem Elektroplex verursachen.<sup>73</sup> Diese Grenzflächeneffekte sind nicht durch optische Anregung, sondern nur durch Injektion von Ladungsträgern zugänglich.<sup>26</sup> Eine mögliche Erklärung besteht in der Bildung eines Vorläuferzustands (Precursor) aus einem positiv geladenen Molekül und einem im Grundzustand, innerhalb dessen beide Moleküle eine attraktive Wechselwirkung erfahren. Dieser Precursor erlaubt im nächsten Schritt die Bildung eines Exciplex durch Beteiligung der negativen Ladung.<sup>74</sup>

### 2.2.3 Rekombination von Ladungsträgern

Im organischen Halbleiter generierte Exzitonen können rekombinieren. Der Prozess wird als geminal bezeichnet, wenn das Elektron-Loch-Paar nach seiner Entstehung rekombiniert, bevor Elektron und Loch separiert werden können. Dies ist für durch Absorption erzeugte Exzitonen möglich. Die geminale Rekombination wurde von Onsager untersucht und von Braun

erweitert.<sup>75,76</sup> Ab einem kritischen Abstand  $R_C$  ist das Coulomb-Bindungspotential größer als die thermische Energie der Ladungsträger und eine Rekombination wird in diesem Bereich wahrscheinlich:

$$R_C = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r k T} \quad (5)$$

In typischen organischen Materialien (293 K,  $\epsilon_r \sim 5$ ) liegt  $R_C$  bei ca. 11 nm. Im Gegensatz dazu ist die Rekombination eines Elektrons und eines Lochs, welche in einen organischen Dünnschicht injiziert werden und während ihrer Bewegung im elektrischen Feld aufeinandertreffen, nicht-geminal. Die Rekombination ist dann ein bimolekularer Prozess und wird als Langevin-Rekombination bezeichnet.<sup>26</sup> Elektronen und Löcher bewegen sich durch den Halbleiter. Die Rekombinationsrate ist bestimmt durch das Produkt der Anzahl injizierter positiver und negativer Ladungsträger und deren Wahrscheinlichkeit aufeinander zu treffen. Diese Wahrscheinlichkeit  $\gamma$  ist nach Langevin von den Ladungsträgerbeweglichkeiten  $\mu_i$  bestimmt und gegeben durch:

$$\gamma = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i \mu_i \quad (6)$$

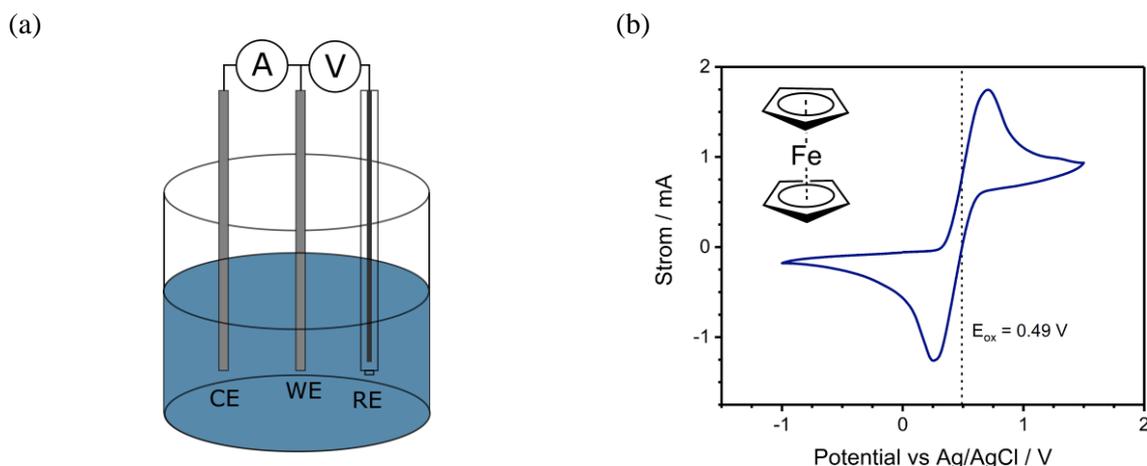
Weiterhin kann einer der beteiligten Ladungsträger in einem durch Defekte oder Grenzflächen erzeugten Fallenzustand gefangen sein. Die Rekombination kann dann im Shockley-Read-Hall-Formalismus beschrieben werden. Dieser betrachtet zusätzlich die Besetzungsrate der Fallenzustände, das thermisch aktivierte Verlassen eines Fallenzustands und die Rekombination eines freien Ladungsträgers mit einem besetzten Fallenzustand.<sup>77,78</sup> Fallenassistede Rekombination ist oftmals nicht-strahlend und daher insbesondere in OLED unerwünscht.<sup>77</sup> Da die Fallenkonzentration im organischen Halbleiter konstant ist, überwiegt ab einer ausreichenden Injektionsrate die Langevin-Rekombination.<sup>26</sup>

### 3. Experimentelle Grundlagen

#### 3.1 Bestimmung von molekularen Energieniveaus

Um ein detailliertes Verständnis der Moleküleigenschaften zu gewinnen, muss die energetische Struktur der Moleküle bestimmt werden. Mittels Photoemissionsspektroskopie (photoemission spectroscopy, PES) kann  $E_I$  gemessen werden; im inversen Prozess (Inverse Photoemissionsspektroskopie, IPES) ist auch  $E_{ea}$  zugänglich. Im Fall von dünnen Filmen aus organischem Material kann die Methode jedoch wegen der hohen eingestrahlten Energie die Probe verändern oder zerstören.<sup>79</sup> Orbitalenergien aus quantenchemischen Rechnungen an isolierten Molekülen wie beispielsweise im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (density functional theory, DFT) sind ebenfalls ein Anhaltspunkt zur Aufklärung der elektronischen Struktur organischer Materialien.<sup>80</sup>

Ein einfacheres Experiment ist die zyklische Voltammetrie, welche es ermöglicht die Redoxpotentiale gelöster Moleküle zu bestimmen.<sup>81,82</sup> Mittels zyklischer Voltammetrie können elektrochemische Reaktionen an Elektroden analysiert werden, um Informationen über deren Kinetik und Thermodynamik zu erhalten.<sup>83</sup> Dazu wird eine Dreielektrodenanordnung, bestehend aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode verwendet, welche in Abbildung 10a gezeigt ist. Der Analytlösung werden nicht redoxaktive Leitsalze hinzugegeben, um Potentialabfälle zu vermeiden und eine ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten.



**Abbildung 10:** (a) Skizze des Dreielektrodenaufbaus für zykl voltammetrische Messungen. Die Verschaltung der Elektroden in Lösung (blau) ist angegeben. WE bezeichnet die Arbeits-, CE die Gegen- und RE die Referenzelektrode. (b) Zykl voltammogramm von Ferrocen in TBABF<sub>4</sub>/DMF, innerhalb dessen die Lage des Oxidationspotentials (näherungsweise) eingezeichnet ist.

Der Stromfluss wird von einem Potentiostat zwischen Arbeits- und Gegenelektrode geregelt; die Referenzelektrode dient zur Bestimmung des Potentials der Arbeitselektrode. Als Referenzelektrode kommen wohldefinierte Redoxpaare wie die Ag/AgCl- oder die Kalomelektrode zum Einsatz.<sup>81</sup> Ein Stromfluss zwischen Referenz- und Arbeitselektrode wird vermieden, um die Referenzelektrode im Gleichgewichtszustand zu halten. Zur Messung wird das Potential durch Kontrolle des Stroms linear vom Startpunkt bis zu einem Umkehrpunkt verändert und dann in Gegenrichtung zurückgefahren. Dies wird als Dreieckspotential bezeichnet. Der Strom wird als Messgröße erfasst.

Charakteristische Strompeaks von redoxaktiven Substanzen in der Elektrolytlösung treten dann auf, wenn deren Redoxpotential gegenüber der Referenz erreicht wird (s. Abbildung 10b für Ferrocen).<sup>81</sup> Befindet sich kein redoxaktiver Stoff in der Lösung, wird nur ein Strom auf Grund der kapazitiven Aufladung an der Elektroden/Lösungsmittel-Grenzfläche beobachtet. Die Ausbildung der Redox-Peaks hängt mit der Konzentration der relevanten Spezies in der Umgebung der Arbeitselektrode zusammen.<sup>84</sup> Ausgehend von einer gleichmäßigen Verteilung der zu oxidierenden Spezies in der Lösung werden bei Erhöhung des Potentials oxidierte Moleküle an der Elektrode gebildet und dadurch die Konzentration der Moleküle im neutralen Zustand herabgesetzt. Der Strom erhöht sich und es entsteht ein Bereich hoher Konzentration oxidierter Moleküle vor der Elektrode, der auch Diffusionsschicht genannt wird. Ab dem Peakpotential wird der Strom durch die Verfügbarkeit weiterer nicht-oxidierter Moleküle bestimmt, die aus der Lösung zur Elektrode gelangen müssen. Die verstärkte Akkumulation der oxidierten Spezies an der Elektrode durch das weiter erhöhte Potential, d.h. das Wachstum der Diffusionsschicht, konkurriert zum Transport des Edukts zur Elektrode. Der beobachtete Strom wird, auf diese Weise limitiert, kleiner und nähert sich dem durch Diffusion begrenzten Wert an. Am Umkehrpunkt tritt der entgegengesetzte Prozess ein, sodass ein gespiegelter Verlauf des Hinwegs entsteht, welcher zur typischen Form eines Zyklovoltammogramms führt. Im Fall einer reversiblen Reaktion entspricht die Fläche unter der Stromkurve bei positivem Vorzeichen der bei negativem und die Peaks sind bei Standardbedingungen und optimaler Anordnung der Elektroden um ca. 57 mV gegeneinander verschoben.<sup>58,81</sup> Einen substantiellen Einfluss auf die Lage der Peakpotentiale hat die Vorschubgeschwindigkeit der Potentialänderung, da sie die Ausdehnung der Diffusionslage bestimmt. Schnellere Scans haben höhere Ströme zur Folge und die Peakpotentialdifferenz steigt, jeweils in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Spezies im Lösungsmittel. Näherungswerte für das

Redoxpotential  $E$  können durch den Mittelwert der Peakpotentiale  $E_{peak}^{ox/red}$  gewonnen werden (vgl. Abbildung 10b für Ferrocen):

$$E \approx (E_{peak}^{ox} + E_{peak}^{red})/2 \quad (7)$$

Referenziert man die Redoxpotentiale eines organischen Moleküls anhand einer bekannten Substanz, so können Näherungswerte für die Grenzorbitalenergien erhalten werden. Oftmals wird die Oxidation von Ferrocen (Fc) verwendet. Diese ist in vielen nicht wässrigen Lösungsmitteln reversibel, weil der elektrostatische Anteil der Solvatationsenthalpie des Ferrocenium-Ions sehr klein ist.<sup>85</sup> Da eine elektrochemische Oxidation in Näherung die Extraktion eines Elektrons aus dem Fc HOMO beschreibt, können unbekannte Redoxpotentiale des Analyten in Bezug auf die Energie des Fc HOMOs angegeben werden.<sup>82,86</sup> Die Referenz kann in einer separaten Messung im gleichen Messaufbau vermessen werden. Überlagern sich die Redoxpotentiale der Referenz und des Analyten nicht, so kann die Referenz der Analytlösung hinzugegeben werden, um im identischen System zu messen. Oftmals sind Redoxreaktionen an organischen Substanzen nicht reversibel, wodurch die Bestimmung der Redoxpotentiale nach dem obigen Schema nicht möglich ist. In guter Näherung können dann die Onsets  $E_{onset}^{ox}$  der jeweiligen Oxidations- oder Reduktionswelle genutzt werden. Trotz des systematischen Fehlers der Näherung werden hinreichend exakte Werte für eine Einschätzung der energetischen Niveaus eines organischen Dünnschichtfilms erhalten. Es ergibt sich der Zusammenhang:<sup>86</sup>

$$E_{HOMO} = 4.8 \text{ eV} + E_{onset}^{ox} \quad (8)$$

## 3.2 Spektroskopische Verfahren

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften organischer Halbleiter eignen sich Absorptions- und Emissionsspektroskopie. Experimente können an festen, gelösten und an Molekülen in der Gasphase durchgeführt werden. Die Effekte der unterschiedlichen Phase, bzw. des unterschiedlichen Zustands können im direkten Vergleich diskutiert werden. Die Absorptions-, bzw. Emissionskante, die optische Energielücke und Oszillatorstärken der

---

optischen Übergänge können aus solchen Spektren extrahiert werden.<sup>26,87</sup> Quanteneffizienzen ( $\eta_{PL}$ ), d.h. die Anzahl der emittierten Photonen dividiert durch die der absorbierten Lichtquanten, können durch eine Kombination von beiden Spektroskopietechniken bestimmt werden.<sup>88</sup> Zeitaufgelöste Messungen der Emission erlauben die Unterscheidung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz, durch die Bestimmung der Lebensdauer angeregter Zustände.<sup>26,89</sup> Auch eine theoretische Beschreibung der optischen Prozesse ist im Rahmen der zeitabhängigen DFT (time-dependent DFT, TD-DFT) möglich.<sup>90</sup>

#### 3.2.1 Messung der Quanteneffizienz

Eine messtechnische Bestimmung der Quanteneffizienz  $\eta_{PL}$  ist beispielsweise durch Verwendung einer Ulbrichtkugel möglich. Dazu wird zunächst die leere Kugel mit der gewünschten Anregungswellenlänge bestrahlt, um am Detektor die Anzahl der anregenden Photonen, bzw. ein dazu proportionales Signal zu erhalten. Im nächsten Schritt wird die Probe direkt in den Strahlengang innerhalb der Kugel eingebracht, wodurch das aus nicht absorbierten und reemittierten Photonen zusammengesetzte Spektrum detektiert wird. Der Anteil der absorbierten Photonen ist dann zur Intensitätsreduktion des Peaks der anregenden Wellenlänge proportional; die emittierten Photonen können durch die Integration des Fluoreszenzpeaks bestimmt werden.<sup>26</sup> Zur Korrektur des Beitrags von an der Probe zunächst gestreutem, dann nach Reflektion an den Wänden der Kugel erneut absorbiertem Licht muss außerdem noch ein Spektrum der Probe in der Ulbrichtkugel, jedoch außerhalb des direkten Strahlengangs des anregenden Lichts gemessen werden. Die mathematische Beschreibung kann nach deMello et al. erfolgen.<sup>91</sup> Eine Messung an gelösten Molekülen erweist sich auf diesem Weg jedoch meist schwer umsetzbar. Zusätzlich zur exakten Positionierung der Küvette innerhalb der Ulbrichtkugel müssen die Abmessungen der beiden Bestandteile aufeinander abgestimmt werden. Da innerhalb dieser Arbeit zunächst die Charakterisierung von Moleküleigenschaften von vorwiegendem Interesse ist, wurde auf eine alternative Messmethode an gelösten Molekülen zurückgegriffen. Ein Fluoreszenzstandard mit bekannter Quanteneffizienz kann als Referenz verwendet werden. Absorbanz- und Emissionsspektren von Standard (Index  $S$ ) und Probe (Index  $R$ ) müssen bei gleicher Konzentration und unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen werden. Die Quanteneffizienz der Probe kann dann aus dem Verhältnis der Integrale  $F$  unter dem Emissionsspektrum, der Brechungsindizes  $n$ , der Absorbanz  $A$  und der Quanteneffizienz des Standards  $\eta_{PL}^R$  bestimmt werden.<sup>88</sup>

$$\eta_{PL}^S = \frac{F^S (n^S)^2 (1-10^{-A^S})}{F^R (n^R)^2 (1-10^{-A^R})} \eta_{PL}^R \quad (9)$$

#### 3.2.2 Fluoreszenzlebensdauer

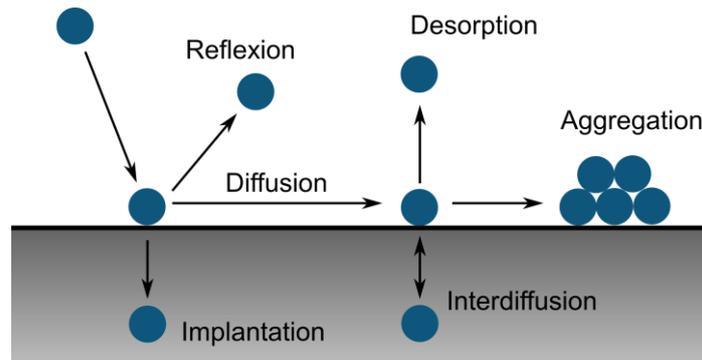
Zur Messung der Lebensdauer der optisch angeregten Zustände kann zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (time-correlated single photon counting, TCSPC) verwendet werden. Anhand des zeitlichen Abfalls des Photolumineszenzsignals kann beispielsweise zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden werden. Weiterhin können aus der Lebensdauer Informationen über strahlende und nicht-strahlende Prozesse im Molekül, sowie zur Oszillatorstärke eines optischen Übergangs gewonnen werden.<sup>26,92</sup>

Der zu charakterisierende Lumophore wird zeitlich gepulst optisch angeregt. In einem festgelegten Bereich nach dem Anregungspuls werden, eingeteilt in feste Intervalle, den sogenannten „Bins“, die emittierten Photonen detektiert. Nach der Detektion eines Photons wird der nächste Anregungspuls gestartet. Durch hinreichende Wiederholung entsteht ein Histogramm über die Bins, das die statistische Wahrscheinlichkeit des Emissionszeitpunkts eines Photons aus dem Lumophor wiedergibt. Diese Verteilung kann mit einem exponentiellen Zerfall  $\sim \exp(-t/\tau)$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$  gefittet werden, woraus die Lebensdauer  $\tau$  bestimmt wird. Um gestreutes Licht und messaufbauspezifische Fehler zu vermeiden, wird die sogenannte „instrument response function“ (IRF) durch einen nicht fluoreszierenden Streustandard ermittelt. Die daran bestimmte IRF muss im nächsten Schritt durch Dekonvolution aus den Messdaten des Lumophors entfernt werden.<sup>89</sup>

#### 3.3 Wachstum und Deposition von Dünnschichten

Organische Dünnschichten können unter anderem mittels physikalischer oder chemischer Gasphasenabscheidung (PVD, CVD) präpariert werden. Dabei wird das Ausgangsmaterial unter Hochvakuum sublimiert und kondensiert am Substrat. Die Sublimationsrate und somit auch die Wachstumsrate des Films wird über die Temperatur der Verdampfungsquelle geregelt. Im Fall der CVD werden zusätzlich Reaktionsgase eingeleitet.<sup>21,93</sup> Von Vorteil ist dabei das hohe Maß an Kontrolle und Reproduzierbarkeit der Verfahren, die außerdem meist keinen Einfluss auf tieferliegende Schichten in Multilagensystemen haben.<sup>93</sup> Weiterhin können durch die einstellbare Wachstumsrate *in situ* Messverfahren zur Charakterisierung in den

Präparationsprozess implementiert werden. Unter diesen Gesichtspunkten wird die Deposition aus der Gasphase häufig im Labormaßstab zur Forschung angewandt. Filmabscheidung von gelösten organischen Molekülen ist dagegen eine zeiteffiziente, vielversprechende Alternative zur Produktion in größerem Maßstab, da wie in Kapitel 1 besprochen Produktionskosten reduziert werden können.<sup>21,26</sup>



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung möglicher Prozesse beim Filmwachstum. Desorption und Reflexion im Verhältnis zur Adsorption bestimmen das Filmwachstum. Durch Aggregation bzw. Nukleation können sich Lagen oder Inseln bilden. Das Verhältnis zwischen (Inter-)Diffusion und der Rate an auftreffenden Molekülen kann den Wachstumsmodus beeinflussen. Eine Implantation ist im Fall organischer Moleküle weniger wahrscheinlich.

Das Filmwachstum organischer Moleküle durch PVD wird im Wesentlichen durch Adsorption, Diffusion auf der Oberfläche, Nukleation und Desorption bestimmt. Auch Implantation oder Interdiffusion in tiefer liegende Schichten sind, abhängig von der Substratbeschaffenheit, möglich. Die relevanten Prozesse sind schematisch in Abbildung 11 gezeigt.

Das Wachstum des organischen Materials kann in drei unterschiedliche Mechanismen unterteilt werden, welche vom Verhältnis der Kohäsionsenergie  $E_{co}$  zwischen den organischen Molekülen und deren Adhäsionsenergie  $E_{ad}$  in Bezug auf das Substratmaterial bestimmt werden.<sup>94</sup> Die drei Wachstumsmechanismen sind in Abbildung 12 dargestellt. Ist die Adhäsion stärker, wird die Oberfläche des Substrats zunächst von einer Monolage Moleküle bedeckt, auf welcher sukzessive weitere Monolagen aufwachsen (Frank-van der Merve-Mechanismus). Überwiegt die Kohäsion, so bilden die Moleküle isolierte Inseln, welche bei weiterer Molekülzufuhr radial größer werden (Volmer-Weber-Mechanismus). Kombiniertes Wachstum (Stranski-Krastanov-Mechanismus) tritt auf, wenn beide Energien ungefähr gleich groß sind. Auf der ersten Monolage wachsen in diesem Fall Inseln. Um das Filmwachstum zu beeinflussen wird oftmals die Temperaturabhängigkeit beteiligten Prozesse (vgl. Abbildung 11) durch Wahl einer passenden Substrattemperatur bei der Filmdeposition ausgenutzt.<sup>45,93,94</sup>

### 3. Experimentelle Grundlagen

---

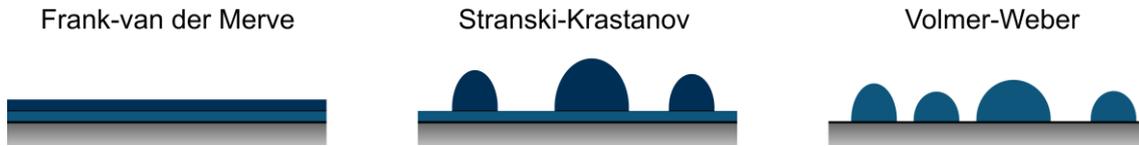


Abbildung 12: Schematische Repräsentation der Wachstumsmoden organischer Dünnschichten (gefärbt) auf einer Oberfläche (grau). Unterschiedliche Farben markieren die sequenzielle Abfolge von Wachstumsformen weiteren organischen Materials.

Als Methode zur Deposition von Dünnschichten aus Lösung kann die Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) verwendet werden. Dazu wird eine definierte Menge an gelöstem Material auf einem drehbaren Substrat mittig aufgetropft. Unter dem Einfluss der Zentrifugalkraft durch Rotation und der Adhäsionswechselwirkung mit dem Substrat wird der Tropfen radial gespreitet. Verdampfen des Lösungsmittels führt zur Bildung des Dünnschicht und kann durch Strömung im umgebenden Gas oder Heizen beeinflusst werden.<sup>95</sup> Abbildung 13 zeigt ein Schema des Prozesses. Die Dicke des präparierten Films ist bestimmt durch Lösungsmittel, Konzentration und Viskosität, sowie durch die Rotationsparameter Beschleunigung und Geschwindigkeit.<sup>21</sup> Am Allgemeinen führen höhere Umdrehungsgeschwindigkeit sowie niedrige Viskosität zu dünneren Filmen.

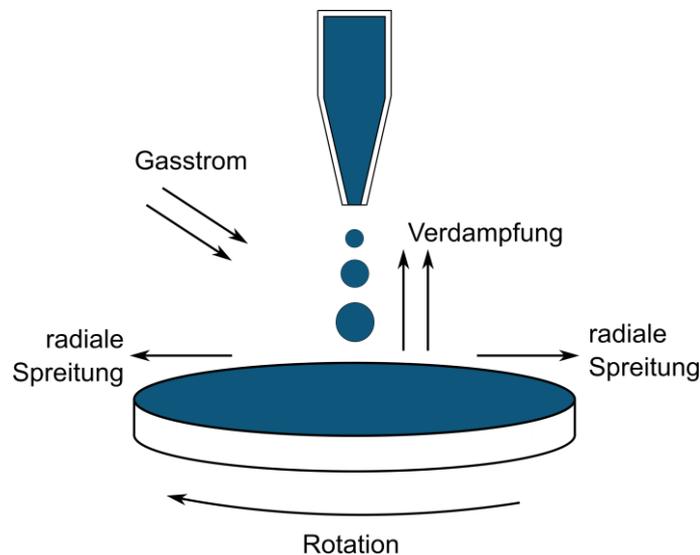
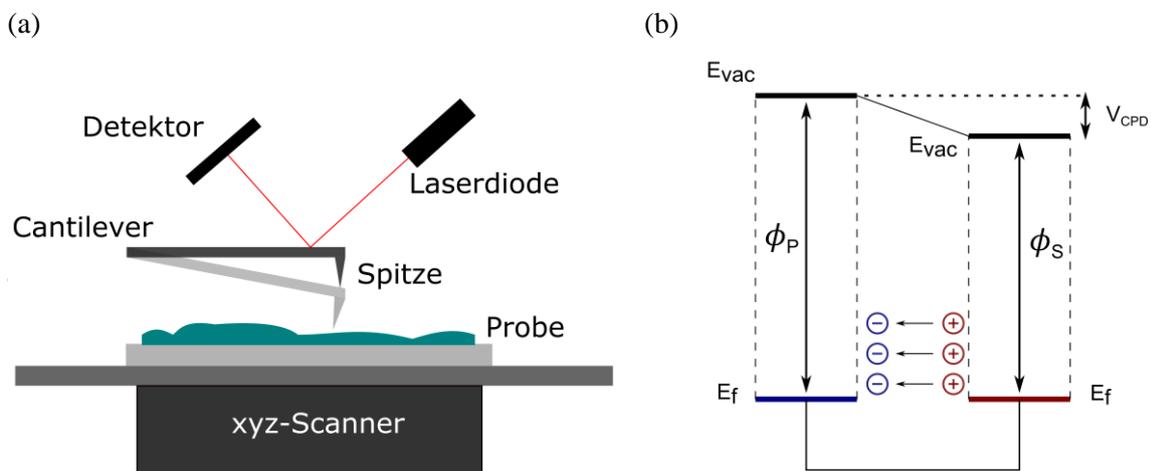


Abbildung 13: Rotationsbeschichtung einer Flüssigkeit (blau) durch Deposition auf einen rotierenden Substrat. Der aufgebraute Tropfen wird gespreitet. Neben der Rotationsgeschwindigkeit und Lösungseigenschaften wie Viskosität sind die Verdampfung des Lösungsmittels und der Einfluss der Strömung des Umgebenden Mediums prozessbestimmend.

### 3.4 Rasterkraft- und Kelvin-Sondenmikroskopie

Zur Charakterisierung des Filmwachstums und der Morphologie bieten sich Methoden der Mikroskopie an. Merkmale wie Kristallite, Körner, Löcher oder auch Moleküllagen decken einen großen benötigten Auflösungsbereich ab. Neben Länge und Breite ist insbesondere die Höheninformation essentiell zur exakten Beschreibung des jeweiligen Systems. Techniken der Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) sind daher ideal, zumal durch den Nicht-Kontakt-Modus eine zerstörungsfreie Messung umgesetzt werden kann. Im Unterschied zur Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy, SEM) können auch Materialien geringer elektrischer Leitfähigkeit und Isolatoren untersucht werden.<sup>96,97</sup>



**Abbildung 14:** (a) Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. (b) Ausbildung eines Kontaktpotentials  $V_{CPD}$  zwischen zwei Materialien unterschiedlicher Austrittsarbeiten  $\phi_S$  und  $\phi_P$  im geschlossenen Stromkreis durch Angleichung der Fermi-Energie  $E_f$ .

Dazu wird eine Messspitze mit einem Spitzenradius von einigen Nanometern verwendet, mit deren Hilfe die Probenoberfläche in einem Raster abgetastet wird. Die Messspitze ist am Ende eines Hebelarms (Cantilever) angebracht, dessen Bewegung durch die Reflektion eines Lasers, detektiert mittels CCD-Sensor, bestimmt wird. Im Fall der in dieser Arbeit verwendeten Geräte wird dazu die Probe unterhalb der Spitze durch einen xyz-Scanner von Piezoaktuatoren bewegt. Eine Skizze des Messaufbaus ist in Abbildung 14a zu sehen. Im einfachsten Fall des direkten Kontakts (Kontaktmodus) führt die Krafteinwirkung der Oberflächendetails auf die Spitze zu deren Verbiegung. Höheninformationen werden somit direkt bestimmt. Alternativ kann der Cantilever im Abstand weniger Nanometer oberhalb der Oberfläche bei seiner

Resonanzfrequenz zur Oszillation angeregt werden (Nicht-Kontakt-Modus). Die Oszillation wird von den Unterschieden in Van-der-Waals-Kräften, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder auch elektrostatischen Kräften in Amplitude und Phase verändert. Dies erlaubt bei Bewegung der Spitze über die Oberfläche die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie.<sup>98,99</sup> Die Phase der gemessenen im Vergleich zur ursprünglich aufgeprägten Schwingung wird insbesondere durch Änderungen des Elastizitätsmoduls verändert, wodurch ein Materialkontrast aufgelöst werden kann.<sup>100</sup>

Zudem sind in alternativen Betriebsmodi weitere Spitzen-Oberflächen-Wechselwirkungen zugänglich. Im Kontaktmodus kann beispielsweise die Leitfähigkeit am Berührungspunkt der AFM-Spitze bestimmt werden (conductive AFM, C-AFM).<sup>101</sup> Im Zuge dieser Arbeit ist die Kelvin-Sondenmikroskopie (Kelvin probe force microscopy, KPFM) von vorrangiger Bedeutung, mit deren Hilfe die Austrittsarbeit  $\phi_P$  einer Probenoberfläche in Referenz zur Austrittsarbeit  $\phi_S$  der Messspitze lokal aufgelöst werden kann.<sup>102</sup> Probenoberfläche und leitfähige Spitze müssen in einem offenen Stromkreis elektrisch kontaktiert sein. Die Fermi-Energien von Oberfläche und Spitze gleichen sich dann über einen kapazitiven Strom an und es entsteht die Spannung, bzw. das Kontaktpotential  $V_{CPD}$ . Zwischen Spitze und Probe besteht somit eine elektrostatische Kraft. Abbildung 14b zeigt eine Skizze des entsprechenden Energieschemas.  $V_{CPD}$  kann durch Anlegen eines externen Potentials ausgeglichen werden.

Bei der KPFM wird eine Wechselspannung  $V_{AC}$  und eine Offsetspannung  $V_{DC}$  zwischen Spitze und Probe angelegt. Der Cantilever wird durch  $V_{AC}$  zur Oszillation angeregt, deren Amplitude und Phase durch die auf die Spitze wirkende elektrostatische Kraft beeinflusst ist und somit als Messsignal dienen kann. Um Artefakte durch vom Höhenprofil verursachte Oberflächen-Spitze-Wechselwirkungen zu vermeiden, kann der KPFM-Messung ein regulärer AFM-Scan vorausgehen. Zunächst wird entlang einer Linie des gewünschten Bildausschnitts das Höhenprofil bestimmt. In einem zweiten Scan entlang des Höhenprofils bei gleichbleibendem Abstand zwischen Spitze und Probe wird dann der KPFM-Scan durchgeführt. Durch Nachregeln von  $V_{DC}$  auf die Spannung, bei welcher der Einfluss der elektrostatischen Kraft auf die Cantileveroszillation minimal ist, wird die Spannung  $V_{CPD}$  ermittelt. In Konsequenz kann das Kontaktpotential als Kontrast zur Bildgebung verwendet werden.<sup>102</sup> Die Austrittsarbeitendifferenz  $\Delta\phi$  am jeweiligen Messpunkt ergibt sich zu:<sup>102</sup>

$$e V_{DC} = e V_{CPD} = \Delta\phi \quad (10)$$

Da mit dieser Methode die Differenz der Austrittsarbeit von Messspitze und Probenoberfläche detektiert wird, muss die Spitze zur Bestimmung eines Absolutwerts gegenüber einer bekannten Referenzprobe kalibriert werden. Dazu wird oft Graphit (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG) mit einer Austrittsarbeit von 4.6 eV verwendet.<sup>103</sup>

Die Kelvin Probe erlaubt auch die Messung der Fermi-Energie organischer Dünnschichten. Deren Änderung durch Bedeckung, bzw. konsekutives Aufdampfen weiteren Materials kann dazu genutzt werden, Grenzflächeneffekte wie Bandverbiegungen oder Dipole zu bestimmen.<sup>57,104</sup> Im Schichtsystem einer OLED können so beispielsweise Injektionsbarrieren identifiziert werden. Die Methode kann auch *in operando* an OFET durchgeführt werden, um den Verlauf des elektrischen Potentials im Kanal mit räumlicher Auflösung zu verfolgen.<sup>105</sup>

#### 3.5 Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Ladungsträgerbeweglichkeit organischer Halbleiter kann auf verschiedene Weise gemessen werden; beispielsweise werden im Time-of-Flight Ansatz die Durchtrittszeiten gezielt angeregter Ladungsträger durch ein Prüfmaterial bestimmt, an welches ein homogenes elektrisches Feld mittels zweier Elektroden angelegt wird. Die Generation freier Ladungsträger erfolgt durch Lichtabsorption, Spannungspulse oder mittels THz-Strahlung.<sup>26</sup> Eine Messung der Feldeffektbeweglichkeit ist ebenso möglich.<sup>106</sup> Dazu wird ein OFET mit dem zu charakterisierenden Material als organischem Dünnschicht hergestellt. Eine detaillierte Betrachtung dieses Bauteils erfolgt in Kapitel 4.2. Solche Messungen können sowohl an kristallinen als auch an amorphen Dünnschichten erfolgen und beinhalten typische Einflussfaktoren, welche auch in Bauteilen auftreten: zusätzlich zur molekularen Nah- und Fernordnung spielt die Filmmorphologie eine bedeutende Rolle für das Messergebnis. Korngrenzen können als Streuzentrum für Ladungsträger fungieren oder Fallenzustände bereitstellen. Außerdem können elektrische Kontakte nicht oder nur teilweise benetzt werden.<sup>26</sup>

#### 3.6 Kristalle organischer Moleküle

##### 3.6.1 Röntgendiffraktometrie

Die relative Anordnung von Molekülen in Einkristallen kann mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt werden. Dazu wird der Kristall auf einem Goniometer montiert und mit fokussierter,

monochromatischer Röntgenstrahlung beleuchtet, welche ein Diffraktogramm erzeugt. Durch winkelabhängige Messungen kann dann in einem computergestützten Verfahren ein 3D-Modell der Elektronendichte aus den zweidimensionalen Reflexmustern erstellt werden, aus dem die Position der Atome in der Elementarzelle bestimmt wird.<sup>107</sup>

#### 3.6.2 Präparation von organischen Kristallen

Zur Präparation von Einkristallen kann sowohl auf lösungsbasierte Methoden, als auch auf Sublimation zurückgegriffen werden. Bei der Verwendung lösungsmittelbasierter Methoden kann es zur Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in der Kristallstruktur kommen. Bestimmender Faktor zum Erfolg ist die Nukleation der Moleküle. Zum einen sollten nicht zu viele Keime zur Verfügung stehen, um präferentiell wenige, große Kristalle zu erhalten. Weiterhin ist die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmend für die Kristallqualität; zu schnelles Wachstum führt zu Defekten im Kristallgitter und Zwillingskristallen. Auch Erschütterungen, welche zu plötzlicher Nukleation führen können, müssen vermieden werden.<sup>108</sup>

##### *Lösungsmittelverdampfung*

Eine Lösung des zu kristallisierenden Materials wird angesetzt und in einem Gefäß dicht verschlossen. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels durch eine kleine Öffnung wird die Konzentration des Moleküls erhöht, bis es kristallisiert (s. Abbildung 15a).<sup>108</sup>

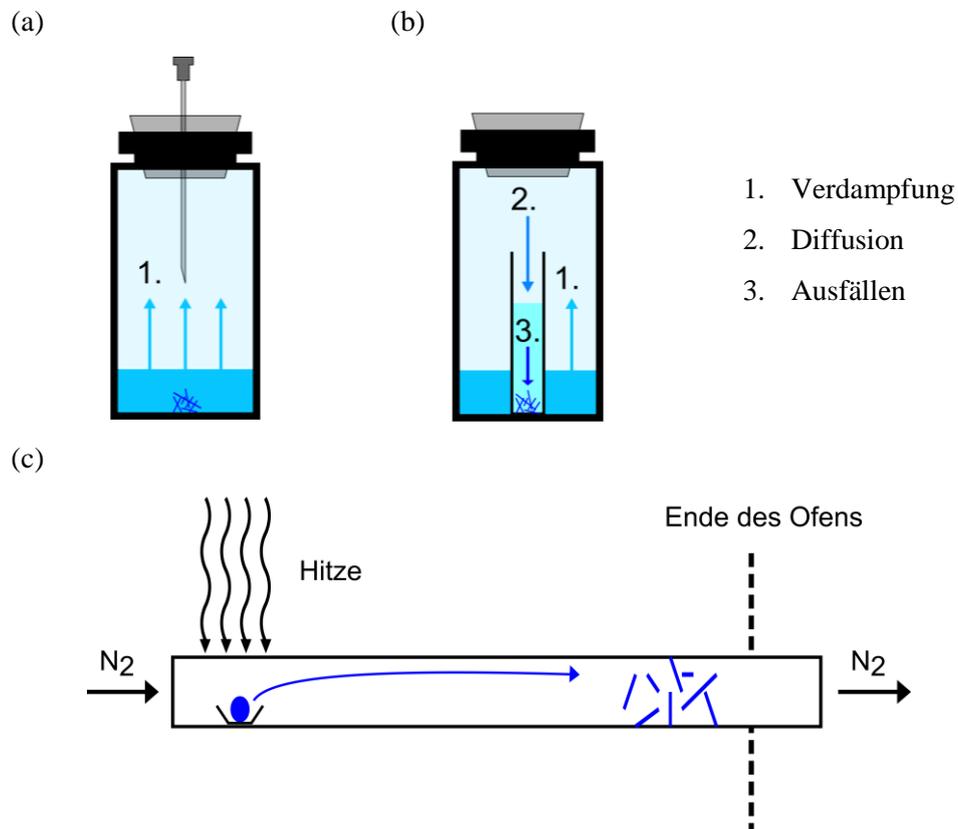
##### *Interdiffusion*

Eine Lösung A des zu kristallisierenden Moleküls wird in ein offenes Gefäß gefüllt. Dieses wird luftdicht in einem größeren Gefäß aufbewahrt, welches zu einem Anteil mit einem zweiten, typischerweise leicht flüchtigen Lösungsmittel B aufgefüllt ist. Eine langsame Diffusion von B in A führt zur Herabsetzung des Löslichkeitsprodukts. Dazu müssen die Lösemittel passend gewählt sein, sodass die Löslichkeit in B kleiner als in A ist (Abbildung 15b).<sup>109</sup>

##### *Sublimation*

Das zu kristallisierende Material wird unter Sauerstoffausschluss erhitzt; entweder im Vakuum oder in einem kontinuierlichen Inertgasstrom (s. Abbildung 15c). Die Moleküle in der Gasphase können dann in kälteren Bereichen resublimieren. Durch Kontrolle der Temperatur

kann die Wachstumsgeschwindigkeit eingestellt werden. Weiterhin kann, falls verwendet, der Inertgasstrom angepasst werden. Dieser hat über die Transportrate ebenfalls einen großen Einfluss auf das Kristallwachstum.



**Abbildung 15:** Grafische Darstellung verschiedener Methoden um organische Kristalle zu züchten. (a) Wachstum durch Verdampfung aus Lösung. (b) Wachstum durch Lösungsmittelinterdiffusion. (c) Wachstum aus der Gasphase durch Resublimation.

### 3.7 Verwendete organische Kontakt- und Matrixmaterialien

#### *PEDOT:PSS – Poly(3,4-ethylendioxythiophen):Polystyrolsulfonat*

Bei PEDOT:PSS handelt es sich um ein Gemisch aus dem leitfähigen p-Typ Polymer Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) mit Polystyrolsulfonat (PSS). PSS dient als Oxidationsmittel und trennt die PEDOT-Ketten voneinander, sodass eine Mikrodispersion in Wasser ermöglicht wird.<sup>14</sup> PEDOT:PSS ist bläulich transparent und wird in der organischen Elektronik als Lochtransportmaterial, bzw. Elektrodenmaterial verwendet.<sup>14</sup> Es existieren unterschiedliche kommerziell erhältliche Varianten, deren exakte Mischverhältnisse und

---

Additive nicht immer vom Hersteller veröffentlicht werden.<sup>15</sup> Die Austrittsarbeit eines durch Rotationsbeschichtung aufgetragenen Films von PEDOT:PSS AL 4083 wird mit 5.2 eV angegeben.<sup>110,111</sup>

#### *PVK - Poly(9-vinylcarbazol)*

Ähnlich wie PEDOT ist PVK ebenfalls ein Lochtransportpolymer. Es zeigt schwache Fluoreszenz im UV nahen blauen Bereich des sichtbaren Lichts bei 411 nm, wird jedoch hauptsächlich auf Grund seiner hohen HOMO-LUMO Lücke und guten Lochinjektionseigenschaften durch ein HOMO bei  $-5.8$  eV als Matrixmaterial in OLED verwendet.<sup>111-115</sup> Das LUMO von PVK liegt bei  $-2.2$  eV.<sup>111</sup> Im Gegensatz zu PEDOT:PSS ist es nicht wasserlöslich, kann jedoch aus Chlorbenzol aufgesponnen werden.<sup>112</sup>

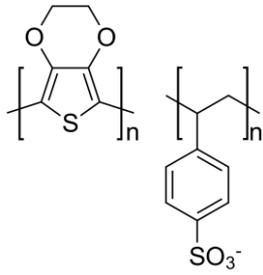
#### *BCP - Bathocuproin*

BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin) ist ein Elektronentransportmaterial, das sich auf Grund seiner hohen HOMO-LUMO-Lücke ebenfalls als Lochblockierschicht verwenden lässt. Sein LUMO liegt bei  $-3.1 \pm 0.1$  eV, das HOMO bei  $-6.4 \pm 0.1$  eV.<sup>116,117</sup> Wird es zusammen mit Aluminium als Kathodenmaterial genutzt, bilden sich an der Grenzfläche Transferzustände, welche die Elektroneninjektion begünstigen.<sup>58</sup> Die Materialkombination ist daher oft in OLED oder auch organischen Solarzellen anzutreffen.<sup>112,118</sup>

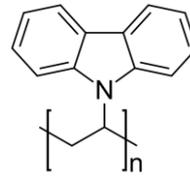
#### *OXD-7 - 1,3-Bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzol*

OXD-7 wird auf Grund seiner beiden Oxadiazol-Systeme vorrangig als Elektronentransportmaterial in OLED eingesetzt. Das LUMO des Moleküls liegt bei  $-6.5$  eV.<sup>119</sup> Sein energetisch tiefliegendes HOMO ( $-2.8$  eV) kann außerdem zum Blockieren von Löchern genutzt werden.<sup>112,119,120</sup>

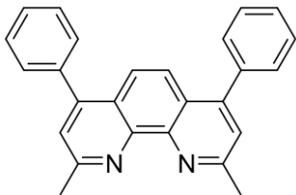
(a)



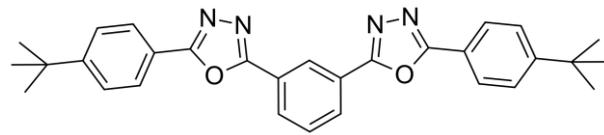
(b)



(c)



(d)



**Abbildung 16:** Strukturformeln der in Kapitel 3.7 vorgestellten Funktionsmaterialien. (a) PEDOT und PSS. (b) PVK. (c) BCP. (d) OXD-7.

# 4. Diskussion der relevanten elektronischen Bauteile

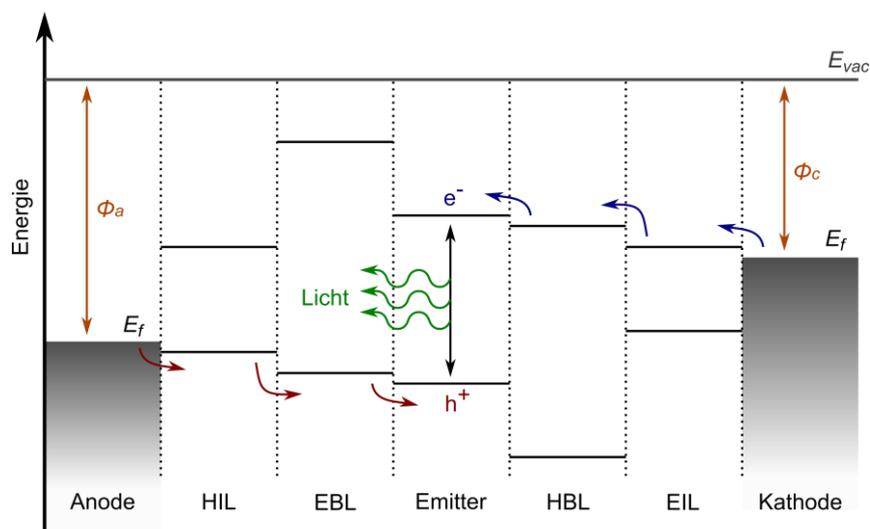
## 4.1 OLED - Organische Leuchtdioden

Innerhalb der verschiedenen Bauteilklassen der organischen Elektronik ist die OLED die am weitesten vorangetriebene und verbreitete Technologie. Seit der ersten Arbeit von Tang und VanSlyke im Jahr 1987,<sup>121</sup> wurde die Elektrolumineszenz von organischen Dünnschichten hin zur industriellen Produktion zur Anwendung in beispielsweise Displays entwickelt.<sup>29</sup> Die entstandenen Bauteile zeichnen sich durch weite Abstrahlwinkel, gute Farbsaturierung, hohe Kontrastwerte und niedrigen Energieverbrauch aus.<sup>30</sup> Nahezu zeitgleich haben sowohl *Samsung* als auch *Huawei* im Erstellungsjahr dieser Arbeit Smartphones mit biegsamen OLED-Displays angekündigt,<sup>122-124</sup> welche die einzigartigen Möglichkeiten der organischen Halbleitermaterialien in der Verbraucherelektronik aufzeigen.<sup>23,125</sup>

### 4.1.1 Grundlagen des Bauteils

Eine stark vereinfachte OLED besteht aus einem Dünnschicht eines organischen Lumophors, welcher von zwei Elektroden kontaktiert wird. Deren Austrittsarbeit ist an die Transportniveaus im Halbleiter energetisch angepasst, d.h. möglichst ähnlich. Typischerweise liegen nicht-ohmsche Kontakte vor, welche zur Ausbildung einer Raumladungszone und Bandverbiegung an der Grenzfläche führen. Im Kurzschluss fließen Ladungsträger bis die Fermi-Energien der beiden Elektroden auf dem gleichen Potential liegen. Der daraus folgende Potentialabfall ist das built-in Potential  $V_{bi}$ , welches dementsprechend durch den Unterschied der Austrittsarbeit der Elektroden definiert ist. Wird ein positives Potential an die HOMO- und ein negatives Potential an die LUMO-Seite angelegt, so werden Ladungsträger injiziert, sofern die Spannung höher als  $V_{bi}$  ist. Bei einer Spannung in Sperrichtung oder zu niedriger Spannung wird unterhalb des Durchbruchs ein durch Löcher oder Unreinheiten im Film verursachter, parasitärer Strom beobachtet, der dem Ohm'schen Gesetz folgt. Für höhere Spannungen in Vorwärtsrichtung entsteht ein Driftstrom, welcher dem Diffusionsstrom auf Grund von Ladungsträgerakkumulation an der Grenzfläche gegenübersteht. Weitere Erhöhung der Spannung führt zu einem raumladungsbegrenzten Strom. Die injizierten Ladungsträger rekombinieren lokalisiert auf einzelnen Molekülen, sodass ein der optischen Energielücke entsprechendes Photon emittiert wird.<sup>26</sup>

Austrittsarbeit und Grenzorbitalenergie sind oft nicht vollständig aufeinander anpassbar. In Konsequenz wird mehr Energie, bereitgestellt durch eine höhere Betriebsspannung, benötigt, um die Injektionsbarrieren zu überwinden. Eine Designstrategie gegen diese Problematik ist die Verwendung von organischen Zwischenlagen mit geeigneteren Grenzorbitalen, innerhalb derer aber keine Rekombination stattfindet. Diese werden Elektronen- bzw. Lochinjektionslagen genannt (hole injection layer, HIL und electron injection layer EIL). Ebenso können Transportlagen (hole transport layer, HTL und electron transport layer ETL) verwendet werden. Deren primäre Aufgabe ist der Ladungsträgertransport bestimmt durch ihre Leitfähigkeit, beispielsweise um eine beidseitig ausgeglichene Injektion von Elektronen und Löchern in den Emitter zu gewährleisten. Ein weiteres vielfach eingesetztes Architekturelement sind Blockierschichten, die den Durchtritt von injizierten Ladungsträgern durch die Emitterschicht verhindern, um die Ladungsträger innerhalb der Rekombinationszone zu halten (hole blocking layer, HBL und electron blocking layer, EBL). Solche Zwischenschichten erlauben den Transport von Löchern oder Elektronen durch geschickte Wahl der energetischen Lage des jeweiligen Grenzorbitals. Löcher werden beispielsweise durch einen organischen Halbleiter mit einem tiefen HOMO zwischen Emitter und Kathode blockiert. Das LUMO muss jedoch durchlässig für Elektronen sein. Die Kombination der verschiedenen Lagen in einem Multischichtsystem ist in Abbildung 17 gezeigt.<sup>26</sup>



**Abbildung 17:** Schematische Darstellung der Energieniveaus einer mehrschichtigen OLED im offenen Stromkreis. Es wurden dieselben Vereinfachungen wie in Abbildung 5 verwendet. Injektions- und Blockierschichten für Löcher (HIL/HBL) sowie für Elektronen (EIL/EBL) sind eingezeichnet. An der Grenze zu den Blockierschichten sind die Grenzorbitalenergien so gewählt, dass nur ein Ladungsträgertyp durchgelassen wird, während für den jeweils anderen eine Injektionsbarriere auftritt (vgl. Abbildung 5). Ladungsträger rekombinieren im Emitter unter Aussendung eines Photons der Energie der optischen Lücke.

Die Effizienz einer OLED wird durch die externe Quanteneffizienz (EQE)  $\eta'$  beschrieben, die das Verhältnis aus emittierten Photonen zu injizierten Elektronen angibt. Sie kann in eine Reihe aus Einzelbeiträgen zerlegt werden:<sup>26,126</sup>

$$\eta' = \eta_{rec} \cdot \eta_{S/T} \cdot \eta_{PL} \cdot \eta_{out} \quad (11)$$

Die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination gegenüber dem strahlungslosen Durchtritt von Ladungsträgern durch den Emitter wird mit  $\eta_{rec}$  einbezogen. Blockierschichten verbessern diesen Faktor maßgeblich. Weiterhin sind im Idealfall Elektronen- und Lochbeweglichkeiten im Emitter gleich groß, sodass die Rekombinationszone zentriert ist. Der Rekombinationsprozess selbst ist ebenfalls relevant, da fallenassistierte Rekombination in OLED oftmals strahlungslos erfolgt.<sup>77</sup> Der zweite Faktor  $\eta_{S/T}$  beschreibt das Verhältnis der zur strahlenden Rekombination beitragenden Zustände des organischen Emitters zur Anzahl der erzeugten Elektronen-Loch-Paare. Er ist bestimmt durch die Spin-Statistik. Die Injektion von Ladungsträgern an Elektroden ist nicht spinspezifisch, sodass Singulett- und Triplettzustände entstehen. Im Fall eines Fluoreszenzemitter ist  $\eta_{S/T}$  0.25, ein Triplettmitter führt zu einem Wert von 1.<sup>126</sup>  $\eta_{PL}$  ist die Quanteneffizienz des Emittermaterials. Der letzte Beitrag  $\eta_{out}$  wird als Auskopplungseffizienz bezeichnet und beschreibt die Anzahl an Photonen, welche das Bauteil verlassen können ohne im Schichtsystem gestreut zu werden. Brechungsindizes und Grenzflächenstruktur tragen maßgeblich zu diesem Faktor bei. Typische Werte liegen bei 25 - 50%.<sup>26</sup> Neben der Bauteileffizienz werden je nach Anwendungsgebiet weitere Charakteristiken relevant: zusätzlich zu schwer zu verallgemeinernden Anforderungen an Biegsamkeit oder optische Transparenz ist die Farbe des emittierten Lichts einer OLED essentiell wichtig. Zur Beschreibung wird der Farbraum der Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) genutzt.<sup>26,127</sup>

### 4.1.2 Etablierte Emitter

Um die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle vom Gesichtspunkt der in OLED verwendeten Materialien aus zu diskutieren, folgt eine kurze Übersicht der bisher prominenten Materialsysteme und Designprinzipien. Das erste von Tang und VanSlyke verwendete Emittermolekül war Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) ( $Alq_3$ ), ein Komplex von drei

---

bidentaten Liganden um ein Aluminium(III) Zentrum.<sup>121</sup> In der ersten OLED Generation wurden Fluoreszenzemitter verwendet.<sup>128-130</sup>

Typische Vertreter sind Alq<sub>3</sub> (grün), *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-di(*m*-tolyl)benzidin (TPD, blau) oder 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl (dPVBi, blau).<sup>128,129</sup> Dünne Filme, insbesondere von Alq<sub>3</sub>, wurden mit starken Fluoreszenzemittern dotiert, deren elektrische Leitfähigkeit im reinen Film nicht ausreicht. Mit diesem Matrix Konzept konnten Farbvariationen und höhere EQE erreicht werden.<sup>129</sup> Alq<sub>3</sub> kann beispielsweise mit 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin (coumarin 6, grün), 4-(dicyanomethylen)-2-*tert*-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin-4-ylvinyl)-4H-pyran (DCJTB, rot) oder dPVBi (weiß) dotiert werden.<sup>129</sup> Das Host-Guest Prinzip wird auch heute noch mit moderneren Emittern verwendet.<sup>30,131,132</sup> Als Alternative zu kleinen Molekülen wurden ab 1990 lumineszente Polymere in OLED verwendet (polymer OLED, PLED). Das erste Bauteil basierte auf Poly(*p*-phenylen-vinyl) (PPV, grün-gelb).<sup>128,133</sup> Zusätzlich zu den Vorteilen der Prozessierbarkeit aus Lösung werden Polymere auch als Matrixmaterialien für stärkere Emitter genutzt.<sup>134</sup> Poly(9-vinylcarbazol) (PVK, blau) ist ein typisches Beispiel.<sup>112,134</sup>

In der zweiten OLED Generation werden phosphoreszente Emitter (PhOLED) verwendet.<sup>132</sup> Im Jahr 1999 wurde das Konzept erstmals an einem mit 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21*H*,23*H*-porphin Platin(II) (PtOEP, rot-orange) dotierten Matrixmaterial berichtet.<sup>135</sup> Seitdem ist das gemeinsame Merkmal dieser Emitterklasse die Verwendung eines schweren Übergangsmetall-Zentralions aus der zweiten oder dritten Reihe des Periodensystems (wie Ru, Rh, Os, Ir oder Pt), das starke Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht (heavy atom effect).<sup>129,130,136</sup> Die durch Injektion erzeugten Triplettzustände werden durch Phosphoreszenz ebenfalls der Elektrolumineszenz zugänglich, wodurch  $\eta_{S/T}$  von 0.25 auf 1 verbessert wird.<sup>129,135,136</sup> Insbesondere Iridium(III) wird bevorzugt genutzt.<sup>137</sup> Durch seine 5d<sup>6</sup> Elektronenkonfiguration kann es von einem oktaedrischen Ligandenfeld koordiniert werden und es sind sowohl homoleptische als auch heteroleptische Komplexe bekannt.<sup>136</sup> Repräsentative Beispiele sind Tris[2-phenylpyridin-C<sup>2</sup>,*N*]iridium(III) (Ir(ppy)<sub>3</sub>, grün) oder Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C<sup>2</sup>,*N*](picolato)iridium(III) (FIrpic, „sky-blue“).<sup>30,136</sup>

OLED der dritten Generation stellen das Konzept der thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenz (activated delayed fluorescence, TADF) in den Vordergrund,<sup>130,138,139</sup> welches erstmals im Jahr 2009 umgesetzt wurde.<sup>140</sup> Wenn die Energiedifferenz  $\Delta E_{S/T}$  zwischen S<sub>1</sub> und T<sub>1</sub> innerhalb eines Moleküls gering ist, kann sie durch thermische Energiezufuhr in einem RISC

Prozess überwunden werden.<sup>63,140</sup> Dies kann durch räumliche Separation von HOMO und LUMO erreicht werden, wodurch sich der Überlapp ihrer Wellenfunktionen reduziert.<sup>63</sup> Die getrennten Donator- und Akzeptorgruppen können entweder auf einem, oder auch auf zwei verschiedenen Molekülen liegen, wodurch sich ein Exciplex bildet.<sup>63,141</sup> TADF Moleküle sind rein organisch und benötigen daher keine kritischen Bestandteile wie Iridium.<sup>139</sup> Unter einer großen Auswahl an Vertretern sei an dieser Stelle 2,4,5,6-tetra(carbazol-9-yl)-1,3-dicyanobenzol (4CzIPN, grün) mit einer Quanteneffizienz  $\eta_{PL}$  von 94% genannt.<sup>142,143</sup> Unabhängig von der konkreten OLED-Generation werden an jeder Stelle neue Emittermaterialien gesucht, zur Steigerung der Bauteileffizienz, zur exakten Anpassung an die Erfordernisse einer Anwendung oder unter dem Gesichtspunkt der Kostenersparnis in der Herstellung.

### 4.1.3 Stabilität

Eine fortlaufende Aufgabe der OLED-Technologie ist die Verbesserung der Bauteillebensdauer. Diese wird meist als der Zeitraum angegeben, in dem ein Verlust von 50% der anfänglichen Lumineszenzintensität erfolgt. Die OLEDs der ersten Generation wie die von Tang und VanSlyke hatten Lebensdauern von  $10^{-1}$  h, welche mittlerweile auf  $10^7$  h verbessert werden konnten.<sup>144</sup> PhOLED können im Fall langwelliger Emission ebenfalls solche Lebensdauern erreichen.<sup>144</sup> Auf Grund der hohen Energie der entsprechenden angeregten Zustände liegen blaue PhOLED ca. ein bis zwei Größenordnungen darunter.<sup>144,145</sup> Dies ist unter anderem Motivation für die Entwicklung von TADF-Emittern, obwohl deren maximale Lebensdauern zu diesem Zeitpunkt nicht mehr als 3775 h erreicht haben.<sup>130,139,146</sup> Die Verschlechterung der OLED-Funktion kann einer Vielzahl von Mechanismen zugeordnet werden. Bauteilfehlfunktionen können direkt nach der Herstellung, durch Auftreten sogenannter „Dark-Spots“, oder als langsamer Prozess hin zum Verschwinden der Lumineszenz auftreten. Im Allgemeinen bedeutet eine höhere Betriebsspannung auch meist einen schnelleren Funktionsverlust. Während des Betriebs entsteht durch den elektrischen Widerstand Wärme. Diese kann beispielsweise die Schichtmorphologie beeinflussen oder Kristallisation, bzw. Phasenübergänge hervorrufen.<sup>144</sup> Die Glasübergangstemperatur der OLED-Materialien ist daher ein wichtiger Faktor.<sup>147</sup> Weiterhin können Prozesse wie die Interdiffusion der organischen Moleküle an Grenzflächen oder die Diffusion von Elektrodenmaterialien und Defekten identifiziert werden.<sup>144</sup> In dotierten Matrixsystemen

können Aggregation oder Entmischung als Folge der Erwärmung auftreten.<sup>148</sup> Materialspezifische elektro- oder photochemische Reaktionen ergeben oft Reaktionsprodukte, die als Auslöser nicht-strahlender Rekombination, d.h. als Fallenzustände wirken können. Das Auftreten von „Dark Spots“ wird durch Delamination und Ablation des Kathodenmaterials hervorgerufen und führt zum Funktionsverlust des Bauteils.<sup>144,149,150</sup> Die Ablation des meist metallischen Kathodenfilms beruht auf der Entwicklung gasförmiger Zersetzungsprodukte der organischen Materialien.<sup>144,150</sup> Die Bauteilprozessierung hat ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die spätere Funktion, da beispielsweise Staubpartikel Fehlstellen im Schichtsystem erzeugen.<sup>150</sup> Die Filmdeposition kontrolliert die Morphologie, Schichtdicken und das Vorhandensein von kurzschlussverursachenden Löchern. Auch die Sauberkeit des Substrats beeinflusst die Qualität organischer Materialien. Zur Vermeidung externer Einflüsse wie UV-Einstrahlung oder Oxidation durch Luftsauerstoff werden Bauteile oftmals verkapselt.<sup>139,144</sup>

### 4.1.4 Technische Umsetzung in Displays

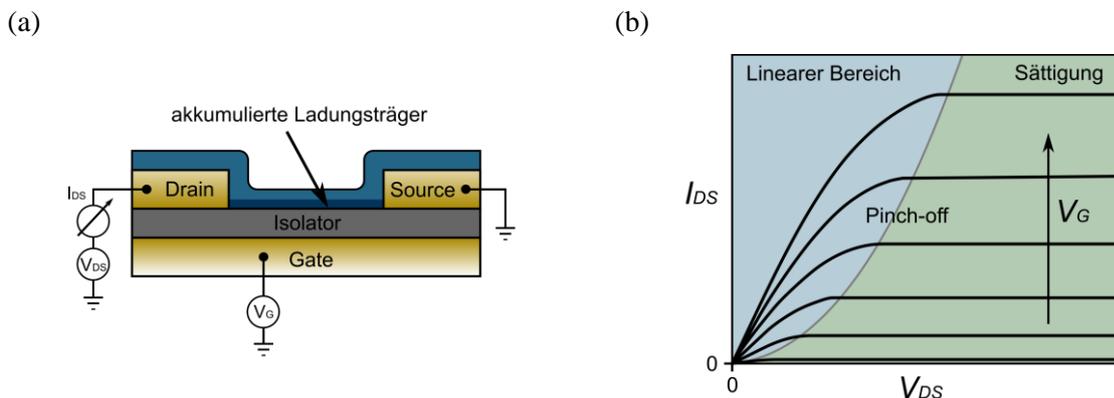
Flüssigkristallbildschirme (liquid crystal displays, LCD) sind die aktuell dominante Display-Technologie, welche in Fernseh- und Computerbildschirmen oder auch Smartphones vorzufinden ist. Die Vorteile liegen in der Lebenszeit, Auflösung und maximaler Leuchtkraft. Ein inhärenter Nachteil ist dagegen die wegen des Funktionsprinzips unumgänglich nötige Hintergrundbeleuchtung. In LCDs wird die optische Transparenz eines Bildpunktes gesteuert.<sup>29</sup> OLED sind selbst-emittierende Bauteile. Sie haben eine breitere Farbpalette (Gamut), kürzere Schaltzeiten, sowie größere Abstrahlwinkel und können im ausgeschalteten Zustand ein echtes Schwarz wiedergeben.<sup>29,30</sup> Gerade im Bereich kleinerer Displays sind OLED kompetitiv, sodass die Frage nach der für die jeweilige Anwendung geeigneteren Technologie an Relevanz gewinnt.<sup>151</sup>

Zur technischen Anwendung in Displays werden rote, grüne und blaue OLED in einer zweidimensionalen Matrix angeordnet. Diese individuellen Bildpunkte werden dann zur Zusammensetzung der Bildinformation angesteuert. In einer passiven Matrix teilt sich dazu eine Reihe von Pixeln eine Kathode und eine Spalte von Pixeln eine Anode, zwischen denen die Schaltspannung angelegt wird. Mittels hochfrequenter Schaltung bei mindestens 50 Hz wird der Eindruck eines statischen Bildes erzeugt, da in einem solchen System nicht alle Bildpunkte einzeln geschaltet werden können.<sup>129</sup> PM-OLED (passive matrix OLED) werden nur in kleinen Displays verwendet, da proportional zur Anzahl der einzelnen Dioden der

Stromfluss bzw. die nötige Steuerspannung vergrößert werden muss. Außerdem treten parasitäre Effekte auf, welche den Kontrast verringern. Eine Alternative ist die aktive Matrix, in der jede einzelne OLED unabhängig gesteuert wird (active matrix OLED, AM-OLED). Die Schaltungslogik wird von Dünnschichttransistoren ermöglicht, welche jeweils einer OLED zugeordnet sind.<sup>129</sup> AM und PM Technologien werden auch in LCD-Displays verwendet.

## 4.2 OFET - Organische Feldeffekttransistoren

Dünnschichttransistoren (thin film transistors, TFT) sind etablierte Elektronikbauteile, unter anderem in der Displaytechnologie.<sup>152,153</sup> Die erste Kommerzialisierung wurde mit a-Si:H TFT (hydrogenisiertes amorphes Silizium) möglich, welche allerdings durch Ladungsträgerbeweglichkeiten von nur ungefähr  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  limitiert sind.<sup>21,153</sup> Alternative Materialien wie polykristallines oder mikrokristallines Silizium wurden entwickelt.<sup>152,153</sup> Neben diesen anorganischen Herangehensweisen führten die Vorteile organischer Materialien zur Forschung an organischen Feldeffekttransistoren. Seit den Anfängen in den 1980er Jahren hat sich deren Leistungsfähigkeit stark verbessert.<sup>154,155</sup> Beginnend bei ehemals erreichten Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $10^{-7}$  bis  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , erreichen moderne OFET Werte oberhalb von  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>156</sup> Anstelle von Dünnschichten können sogar Monolagen organischer Moleküle verwendet werden.<sup>157</sup> Der organische Halbleiter kann gedruckt oder auf hochflexiblen Substraten aufgebracht werden.<sup>158,159</sup> Neben dem Einsatz als Steuerelement, unter anderem in der RFID-Technik, sind zudem auch Sensoranwendungen möglich.<sup>160,161</sup>



**Abbildung 18:** (a) BGBC-Feldeffekttransistor. Die zur Messung des Ausgangskennlinienfelds verwendete Schaltung ist eingezeichnet. Durch den Pfeil wird die Ladungsträgerakkumulationsschicht angedeutet, welche durch Anlegen einer Gate-Spannung entsteht. (b) Zeichnung eines (idealen) Ausgangskennlinienfelds. Linearer und Sättigungsbereich, sowie der Pinch-Off bei  $V_{DS} = |V_G - V_{TH}|$  mit  $V_{TH} = 0$  sind markiert.

#### 4.2.1 Grundlagen des Bauteils

Ein OFET in einer typischen Architektur, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurde, besteht aus Source- und Drain-Elektrode auf einem Isolator, welche durch einen mit organischem Halbleitermaterial gefüllten Kanal getrennt sind. Unterhalb des Isolators befindet sich die dritte Elektrode, das Gate. Eine Skizze dieses Aufbaus ist in Abbildung 18a gezeigt. Zur Beschreibung der Bauteilfunktion wird im Folgenden der Halbleiter als p-Typ angenommen. Zunächst liegen Source- und Drain-Kontakt auf Erde, sodass keine Ladungsträger injiziert werden. Ein negatives elektrisches Potential  $V_G$ , angelegt an das Gate, polarisiert den Isolator, wodurch positive Ladungsträger in einigen wenigen Monolagen des Halbleiters an der Grenzfläche zum Isolator akkumulieren. Eine Spannung  $V_{DS}$  zwischen Drain und Source führt dann zum Strom  $I_{DS}$ . Dieser Strom ist proportional zur Menge der akkumulierten Ladungsträger, sodass er über Variation der Gate-Spannung gesteuert werden kann. Liegen Ladungsträgerfallenzustände an der Grenzfläche vor, müssen diese zunächst gefüllt werden, bevor freie Ladungsträger zur Verfügung stehen. Im Fall eines p-Typ Halbleiters ist die dazu nötige Gate-Spannung  $V_{TH}$  negativ. Durch Dotierungseffekte können auch positive  $V_{TH}$  auftreten. Sofern  $V_{DS} < |V_G - V_{TH}|$  ist, kann das Bauteil als einstellbarer Widerstand beschrieben werden, da eine lineare Änderung von  $I_{DS}$  mit  $V_G$  möglich ist (linearer Bereich). Da sich die Potentiale von Drain- und Gate-Kontakt überlagern, existiert ein „Pinch-Off“-Punkt bei  $V_{DS} = |V_G - V_{TH}|$ . An diesem wird die Ladungsträgerkonzentration vor dem Drain-Kontakt soweit reduziert, dass  $I_{DS}$  mit steigendem  $V_G$  konstant bleibt (Sättigungsbereich). Ein typisches Ausgangskennlinienfeld  $I_{DS}(V_{DS})$  eines OFET ist in Abbildung 18b gezeigt.

Aus der Abhängigkeit  $I_{DS}$  von  $V_G$  (Transferkennlinie) kann die Ladungsträgerbeweglichkeit extrahiert werden. Dies ist im linearen und im Sättigungsbereich möglich. Weiterhin müssen die Kanallänge  $L$ , dessen Breite  $W$  und die Flächenkapazität des Isolators  $C_i$  bekannt sein.<sup>26,106,162</sup>

$$\mu_{lin} = \frac{L}{C_i W V_{DS}} \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} \quad (12)$$

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{C_i W} \left( \frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_G} \right)^2 \quad (13)$$

Die in diesem Zusammenhang am Dünnschicht bestimmten Beweglichkeiten sind allerdings nicht zwingend identisch mit der Ladungsträgerbeweglichkeit im Einkristall. Filmmorphologie, bzw. der Einfluss von Korngrenzen oder die Orientierung der Moleküle in der Schicht beeinflussen den Strom durch das Bauteil.<sup>163–165</sup> Außerdem wird mit steigender Beweglichkeit im Film, d.h. höherer Leitfähigkeit, der Einfluss der Kontaktwiderstände zwischen Elektroden und Halbleitermaterial signifikant.<sup>21,156</sup> Liegt der Kontaktwiderstand nahe des Transportwiderstands durch den Kanal oder ist größer, reduzieren Potentialabfälle an den Elektroden das effektive Potential über den Kanal. Hauptbeiträge zum Kontaktwiderstand sind Injektionsbarrieren und der Ladungstransport an den Grenzflächen des organischen Dünnschicht zu den Elektroden.<sup>21</sup> In Konsequenz ist eine Unterschätzung der Ladungsträgerbeweglichkeit als Stoffeigenschaft aus den Bauteildaten möglich.<sup>166</sup>

Prinzipiell sind vier relative Anordnungen der Kontakte im OFET umsetzbar. Neben der in Abbildung 18a gezeigten und auch in dieser Arbeit verwendeten „bottom gate bottom contact“-Struktur BGBC können Elektroden auch vertauscht werden, was zum „top gate top contact“-Design (TGTC) führt. Alternativ werden nur das Gate oder nur Source und Drain anders positioniert („bottom gate top contact“, BGTC, oder „top gate bottom contact“, TGBC).<sup>21,162,167</sup> Wird im Fall von BGBC der Halbleiter erst im letzten Schritt auf die Kontakte aufgebracht, entsteht ein nicht weiter beeinflusster, unverfälschter Halbleiterfilm. Andererseits ist dieser dem Einfluss der Umgebung ausgesetzt. Wird der Isolator oberhalb des organischen Halbleiters prozessiert, entsteht eine Verkapselung.<sup>21,162</sup>

#### 4.2.2 Etablierte organische Halbleiter

Typische in OFET verwendete Moleküle sind Acene, insbesondere Pentacen sowie Phthalocyanine oder Rubren.<sup>21,168,169</sup> Wegen ihrer noch relativ einfachen Molekülstruktur werden sie als Modellsysteme genutzt.<sup>21</sup> Umfangreiche Funktionalisierung um Beweglichkeiten oder auch die Löslichkeit zu verbessern führt zu guten Ergebnissen. So wurde beispielsweise für Inkjet-gedrucktes 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacen (TIPS-Pentacen) eine Ladungsträgerbeweglichkeit im Bauteil von  $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  berichtet.<sup>170</sup> Weiterhin stoßen auch aus Thiophenringen aufgebaute Moleküle wie Dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophen (BTBT) oder Dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophen (DNNT) auf Interesse, mit denen  $16.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , bzw.  $11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht wurden.<sup>171–173</sup> Gemischt mit Polystyrol zeigt 2,7-Dioctyl[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophen (C8-BTBT) eine Beweglichkeit von bis zu

43 cm<sup>2</sup>/Vs.<sup>174</sup> Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) ist ein weiteres Beispiel für Polymere in OFET.<sup>21</sup> Nanodrähte aus Poly[4-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]-dithiophen-2-yl)-*alt*-[1,2,5]thiadiazolo-[3,4-*c*]pyridin] (PCDTPT) Einkristallen erreichen als Extrembeispiel 92.64 cm<sup>2</sup>/Vs.<sup>175</sup>

Im Vergleich zu p-Typ Halbleitern wie den oben exemplarisch genannten wurden deutlich weniger n-Typ Moleküle mit ebenfalls deutlich geringeren Beweglichkeiten im Bauteil berichtet.<sup>167</sup> Dies beruht zum Teil auf deren Grenzorbitalenergien in Bezug auf die Austrittsarbeit metallischer Elektroden. Niedrige Ionisierungsenergien (2 - 3 eV) werden benötigt um Elektronen aus solchen Kontakten zu injizieren, wodurch die Moleküle stark reaktiv sind. Außerdem sind Elektronen als Ladungsträger dafür anfällig an Korngrenzen, Defekten der Isolator/Halbleiter Grenzfläche und Fallenzuständen unterhalb des Halbleiter-LUMOs gefangen zu werden.<sup>21</sup> In der CMOS-Architektur („complementary metal oxide semiconductor“) nachempfundenen logischen Schaltkreisen werden jedoch organische n-Typ Halbleiter benötigt.<sup>167</sup> Eine Strategie dazu ist die Funktionalisierung von p-Typ Molekülen mit elektronenziehenden Gruppen, um Grenzorbitale zu niedrigeren Energien zu verschieben. Zinkphthalocyanin (ZnPc) kann beispielsweise fluoriert werden (F<sub>16</sub>ZnPc), wodurch das LUMO seine Energie von -3.9 eV zu -5.0 eV verändert.<sup>176</sup> Weitere Beispiele für organische n-Typ Halbleiter sind Naphthalin- und Perylendiimide (NDI, PDI), Azulene oder Isoindigo-Derivate.<sup>167,169</sup> 6-Dichloro-1,4,5,8-naphthalen tetracarboxyl diimid (Cl<sub>2</sub>-NDI) erreicht Elektronenbeweglichkeiten von 8.6 cm<sup>2</sup>/Vs.<sup>177</sup> Das weniger luftstabile Fulleren (C<sub>60</sub>) kommt auf 11 cm<sup>2</sup>/Vs.<sup>169,178</sup>

## 5. Untersuchte organische Molekülsysteme

### 5.1 Imidazo[1,5-*a*]pyridin und -chinolin Lumophore

Imidazo[1,5-*a*]pyridine (IP) sind blaues Licht emittierende Lumophore. Ihre Molekülstruktur ist in Abbildung 19 gezeigt und kann zum größeren Imidazo[1,5-*a*]chinolin (IC, gestrichelte Linien) Homologen erweitert werden. In der Literatur sind vor allem IP vertreten, während über IC bisher nur vereinzelt berichtet wurde. Neben einigen Anwendungsbereichen in der Medizin wird die Stoffklasse vor allem hinsichtlich ihrer Lumineszenz erforscht, beispielsweise als Tracer-Molekül in der Fluoreszenzmikroskopie von (biologischen) Proben.<sup>179–186</sup> Eine Vielzahl von Arbeiten behandelt die Synthese dieser Moleküle. Es existieren One-Pot Synthesen oder auch mikrowellenassistierte Strategien, wodurch IP und IC schnell und einfach zu erhalten sind.<sup>187,188</sup> Sie werden daher auch als „low-cost“ Emitter eingeordnet.<sup>189</sup> Hinzu kommt, dass sie ohne auf toxische Reagenzien zurück greifen zu müssen synthetisch verfügbar sind.<sup>185</sup> Gerade unter dem Gesichtspunkt des Substitutionsgedankens können sie sich daher zu einem relevanten Material entwickeln. Nur wenige Studien thematisieren jedoch photophysikalische Eigenschaften oder analysieren diese durch gezielte Variation der Molekülstruktur.<sup>184</sup> Auch die durch ihr vergrößertes  $\pi$ -System interessanten IC wurden kaum untersucht.

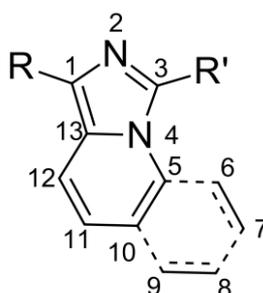


Abbildung 19: Strukturformel der IP (durchgezogene Linien) und IC (durchgezogene und gestrichelte Linien).

Durch Verwendung von Donator- und Akzeptorgruppen ergibt sich ein hohes Potential für chemische Modifikation und somit Anpassungsmöglichkeiten für spezifische Anwendungen; das gewählte Funktionalisierungsmuster an R und R' (Abbildung 19), sowie am IP/IC Grundgerüst hat einen starken Einfluss auf die Moleküleigenschaften.<sup>184,190</sup> Bisher wurden Quanteneffizienzen von 44% erreicht, wobei ein nah verwandtes Molekül mit 72% berichtet

wurde.<sup>185,191</sup> Durch hohe Oxidationspotentiale besitzen IP und IC eine exzellente Redoxstabilität, sodass eine Zersetzung auf diesem Weg erschwert ist. Zusätzlich zeichnen sie sich durch hohe Stokes-Shifts gegenüber anderen Lumophoren aus, wodurch die Möglichkeit der Reabsorption des emittierten Lichts reduziert wird.

Ihre attraktiven Eigenschaften machen IP und IC auch für die OLED Technologie zu kostengünstigen und vielseitigen Ergänzungsmaterialien. Sie können entweder als Strukturmerkmal größerer Moleküle im Design von Lumophoren oder als reines Emittermaterial verwendet werden. Weiterhin erlaubt das Moleküldesign eine Verwendung als Ligand in Metallkomplexen. In späteren Arbeiten könnte der „heavy atom effect“ genutzt werden, um Triplettlumineszenz durch Spin-Bahn-Kopplung zu ermöglichen.<sup>187,192</sup> Je nach verwendetem IP/IC können im direkten Vergleich mit etablierten Polypyridin-Liganden ähnliche bis bessere photophysikalische Eigenschaften und Koordination beobachtet werden.<sup>185</sup> Bereits bekannte Komplexe behalten die blaue Photolumineszenz und Oxidationsstabilität der IP und IC bei.<sup>187</sup>

Zu Beginn dieser Arbeit wurden vor allem Synthesewege und optische Eigenschaften der IP berichtet. Eine Charakterisierung der Molekülgruppe als Funktionsmaterial im festen Zustand beschränkte sich auf ein, in einen Polymerdünnfilm eingebettetes, IP und einen geladenen, heteroleptischen Pt-Komplex mit einem IP-Liganden, der in einer lichtemittierenden Elektrochemiezelle (light-emitting electrochemical cell, LEC) verwendet wurde.<sup>187,189</sup> Daher stellen die Präparation von dünnen Filmen aus unterschiedlichen IP/IC sowie deren strukturelle, elektrische und optische Charakterisierung einen lohnenden Ausgangspunkt dar, um ihre Eignung für Anwendungen in OLED zu diskutieren.

### 5.2 Metall bis(bis(8-chinoliny)amid) Komplexe

Die molekularen Eigenschaften von Metallkomplexen werden stark durch das Zentralmetall beeinflusst: daraus erwächst die Möglichkeit der Anpassung durch Variation.<sup>193</sup> Sollen solche Moleküle eine Anwendung als organische Halbleiter finden, ist die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Liganden nötige Voraussetzung für einen Ladungstransport.<sup>50,169,194</sup> In Kombination entsteht ein Netzwerk gekoppelter organischer Halbleitermoleküle, dessen Modifikation im Idealfall keine Störung von Nah- oder Fernordnung bewirkt. Dieses Konzept ist zum Teil durch Phthalocyanine umsetzbar, welche auch entsprechend hohe

Ladungsträgerbeweglichkeiten ähnlich denen der Acene ermöglichen. Ihre scheibenförmige Struktur führt zur molekularen Packung in kolumnaren Strukturen oder im Fischgrätenmuster.<sup>168,169,195</sup>

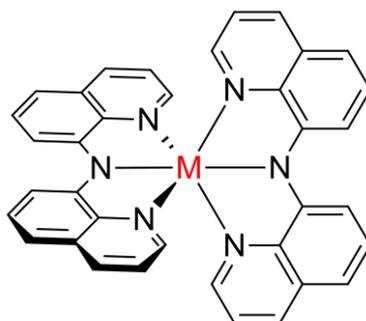


Abbildung 20: Strukturformel der Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe mit dem rot markierten Zentralmetall M (Cr, Mn, Fe, Zn).

In einem für organische Halbleiter erstmalig in Betracht gezogenen Moleküldesign, welches von Harald Locke vorgeschlagen und gemeinsam als vielversprechend identifiziert wurde, könnte ein ähnliches Verhalten zum Tragen kommen. Dazu wurden literaturbekannte geladene Komplexe erstmalig ohne Gegenionen synthetisiert.<sup>196</sup> Die Komplexstruktur ist in Abbildung 20 gezeigt. Zwei zangenförmige, planare bis(8-chinolinyl)amid (BQA) Liganden sind oktaedrisch um ein zweifach positiv geladenes Metallzentrum (Cr, Mn, Fe, Zn) koordiniert. Das von einem Liganden gebildete  $\pi$ -System ermöglicht intermolekulare Kopplung, wodurch zwei planare Systeme jeweils parallel sowie, in der orthogonalen Ebene, T-förmig wechselwirken. Die Komplexe können so entlang von zwei orthogonalen Richtungen wechselwirken, was eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit ermöglichen sollte. Der Einbau unterschiedlicher Zentralmetalle ohne Destabilisierung der Packung kann zur Anpassung der Bandstruktur bzw. der Energieniveaus genutzt werden. Analog zur anorganischen Halbleitertechnologie könnte so, auch durch die Verwendung geladener Moleküle, eine gezielte molekulare Dotierung möglich werden. Die molekulare Charakterisierung von BQA-Metallkomplexen, die Präparation von Einkristallen und dünnen Filmen sowie deren strukturelle und elektrische Charakterisierung gestattet einen viel versprechenden Ansatz zur Entwicklung einer neuen Materialgruppe für organische Halbleiter.

## 6. Experimentelle Durchführung

### 6.1 Zu charakterisierende Materialien

Tabelle 1: In dieser Arbeit untersuchte IP und IC Moleküle.

	<b>IUPAC-Nomenklatur</b>	<b>R</b>	<b>R'</b>
IP1	1,3-diphenylimidazo[1,5- <i>a</i> ]pyridin	phenyl	phenyl
IP2	3-(4-methoxyphenyl)-1-(phenyl)imidazo[1,5- <i>a</i> ]pyridin	phenyl	4-methoxyphenyl
IP3	1,3-di(pyridin-2-yl)imidazo[1,5- <i>a</i> ]pyridin	pyridin-2-yl	pyridin-2-yl
IP4	1-(naphthalenyl)-3-(phenyl)imidazo[1,5- <i>a</i> ]pyridin	naphthalenyl	phenyl
IP5	1-(naphthalenyl)-3-(pyridin-2-yl)imidazo[1,5- <i>a</i> ]pyridin	naphthalenyl	pyridin-2-yl
IC1	1-(naphthalenyl)-3-(phenyl)imidazo[1,5- <i>a</i> ]chinolin	naphthalenyl	phenyl
IC2	3-(pyridin-2-yl)-1-(phenyl)imidazo[1,5- <i>a</i> ]chinolin	phenyl	pyridin-2-yl
IC3 (PCIC)	1-(pyridin-2-yl)-3-(chinolin-2-yl)imidazo[1,5- <i>a</i> ]chinolin	chinolin-2-yl	pyridin-2-yl
IC4	3-(4-fluorophenyl)-1-(naphthalenyl)imidazo[1,5- <i>a</i> ]chinolin	naphthalenyl	4-fluorophenyl
IC5	3-(4-fluorophenyl)-1-(chinolin-2-yl)imidazo[1,5- <i>a</i> ]chinolin	chinolin-2-yl	4-fluorophenyl

Die in dieser Arbeit untersuchten IP und IC wurden in einer mikrowellenassistierten Reaktion, welche keine kritischen oder anderweitig stark schädlichen Edukte verwendet, synthetisiert und per IR- und NMR-Spektroskopie, sowie durch Analyse der exakten Masse verifiziert.<sup>188</sup> Alle IP und IC wurden vor der Verwendung zur Charakterisierung oder Probenpräparation durch Sublimation in einem Röhrenofen unter Hochvakuum (150 - 200 °C,  $< 5 \times 10^{-5}$  mbar) aufgereinigt. Im Anschluss wurde eine Veränderung der Moleküle durch diese thermische Belastung mittels NMR-Spektroskopie ausgeschlossen. Eine Sublimation war im Fall der Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe auf Grund geringer Luftstabilität nicht durchgehend möglich und wurde daher nicht durchgeführt. Das Material wurde nach der Aufreinigung in einem Soxhlet-Apparat erhalten und vor seiner Verwendung in einer Glove-Box gelagert. Alle weiteren Lösungsmittel und Chemikalien wurden von kommerziellen Bezugsquellen erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Tabelle 2: In dieser Arbeit untersuchte Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe.

<b>Komplex</b>
Cr(BQA) <sub>2</sub>
Mn(BQA) <sub>2</sub>
Fe(BQA) <sub>2</sub>
Zn(BQA) <sub>2</sub>

### 6.2 Zyklische Voltammetrie

Eine Skizze des Dreielektrodenaufbaus zur zyklischen Voltammetrie mitsamt eines gemessenen Voltammogramms von Ferrocen ist in Abbildung 10 gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine gekapselte, leckfreie Ag/AgCl Elektrode (LF-2, *Warner Instruments*) sowie vor jeder Messung ausgeglühte Platindrähte als Arbeits- und Gegenelektrode verwendet. Alle Messungen an IP und IC wurden bei einer Konzentration von 5 mmol/L des Analyten und von 0.1 mol/L tetrabutylammonium tetrafluoroborat (TBABF<sub>4</sub>, *Sigma Aldrich*) in Dimethylformamid (DMF, *Carl Roth GmbH*) mit einem *Ivium Technologies* IviumStat Potentiostat durchgeführt. Dazu wurde eine geschlossene elektrochemische Zelle PECC-2 von *Zahner Scientific Instruments* in einer Handschuhbox unter Ausschluss von Wasser und sauerstofffreien Bedingungen (< 0.5 ppm) befüllt, ausgeschleust und an das Potentiostat angeschlossen. Die Analytlösung wurde ebenfalls innerhalb der Handschuhbox angefertigt. Als interne, sowie teilweise externe Referenz wurde Ferrocen (*Sigma Aldrich*, > 98 %, 5 mmol/L in DMF) genutzt. Da eine exakte Wägung innerhalb der verwendeten Handschuhbox durch Druckänderungen nicht möglich ist, wurde im Fall der Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe je eine Spatelspitze (ca. 0.1 - 0.3 mg/mL) des Analyten verwendet. An diesen Lösungen wurden auch die in Kapitel 7.4 gezeigten Absorbanzspektren in Lösung bestimmt.

### 6.3 Spektroskopische Verfahren

#### 6.3.1 Messung der Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz wurde durch Absorptionsmessungen an einem *JASCO V-760* Spektrometer und einem *Agilent 8453* Spektrometer sowie durch Emissionsmessungen an einem *Jasco Germany FP-8300* Spektrometer bestimmt. Dazu wurden jeweils Lösungen des Analyten in Chloroform (*Carl Roth GmbH*) einer Konzentration von 10, 25, 50, 75 und 100 µmol/L angefertigt. Diese zeigten ein ausreichend lineares Verhalten der Maxima in Abhängigkeit der Konzentration, sodass keine signifikanten Aggregationseffekte identifiziert werden konnten. Quanteneffizienzen sowie alle berichteten Spektren sind bei einer Konzentration von 10 µmol/L angegeben. Als Brechungsindex der Chloroformlösung wurde  $n^S = 1.445$  angenommen.<sup>197</sup> Als Referenz diente Chininsulfat in äquivalenter Konzentration in 0.5 M Schwefelsäure (*Carl Roth GmbH*) mit  $n^R = 1.339$  und  $\eta_{PL}^R = 0.546$ .<sup>88</sup> Die in den

nachfolgenden Kapiteln gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der IP und IC in Lösung sind ebenfalls im Rahmen dieser Messungen entstanden.

### 6.3.2 Fluoreszenzlebensdauer

TCSPC wurde in dieser Arbeit an Lösungen von 20  $\mu\text{mol/L}$  der jeweiligen Moleküle in Chloroform (*Sigma Aldrich*) durchgeführt. Als Streustandard zur Bestimmung der IRF wurde eine Lösung von ZnO-Nanopartikeln mit 40 nm Durchmesser in dest. Wasser verwendet. Das ZnO wurde nach Augenmaß zugegeben, bis sich eine hinreichende Trübung einstellte. Im Fall von Messungen an Dünnschichten wurde als Streustandard ein mit Schleifpapier aufgerautes Substrat verwendet. Als Substrat für die Dünnschichten wurde GE124 Quarzglas (*Ted Pella Inc.*) verwendet. Der Messaufbau bestand aus einem *IBH* FluoroCube innerhalb dessen mit einer, durch einen 380 nm Bandpass gefilterten, *IBH* LED bei 370 nm angeregt wurde. Zur Datenauswertung und Dekonvolution der IRF wurde die Software *DecayFit* 1.3 eingesetzt.<sup>198</sup>

### 6.3.3 Fluoreszenzmikroskopie

Zur Bildgebung und spektralen Analyse des von Einkristallproben emittierten Lichts wurde ein Fluoreszenzmikroskop verwendet. Es handelt sich dabei um ein Lichtmikroskop, dessen Lichtquelle mit einem spektralen Filter angepasst werden kann. In dieser Arbeit wurde das Licht einer Quecksilberdampfampe gefiltert, sodass bei einer Wellenlänge von 365 nm angeregt wurde. Als Detektor wurde ein *Hamamatsu Photonics* PMA-12 CCD genutzt.

### 6.3.4 Optische Messungen an Dünnschichtproben

Im Verlauf dieser Arbeit wurden unterschiedliche Absorptions- und Photolumineszenzspektrometer zur optischen Charakterisierung dünner Filme genutzt. Diese sind nachfolgend tabelliert:

Tabelle 3: Verwendete Spektrometer.

Absorption	Photolumineszenz
<i>Analytik Jena</i> Specord 40	<i>Agilent</i> Cary Eclipse
<i>JASCO</i> V-760	<i>Hamamatsu</i> PMA-12 CCD
<i>Tec5</i> Evaluation Line	

---

### 6.4 Rasterkraftmikroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten AFM-Messungen wurden mit einem *AIST-NT* SmartSPM und *Seiko Instruments* SEIHR Spitzen aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software GWYDDION 2.47.<sup>199</sup> Die hinzugezogenen KPFM-Messungen und Messwerte wurden von Clemens Geis am Institut für Angewandte Physik der JLU Gießen durchgeführt und zur Verfügung gestellt. Dazu wurden ein *AIST-NT* VacuScope 1000, sowie *OPUS* 160AC-GG Spitzen verwendet. Die Referenz zur quantitativen Bestimmung von Austrittsarbeiten war HOPG (*MikroMasch* HOPG/ZYB/DS/1) mit einer Austrittsarbeit von 4.6 eV.<sup>103</sup> Eine detailliertere Beschreibung der Messmethodik ist in Clemens Geis Dissertationsschrift zum Thema „Charakterisierung des elektrischen Kontaktverhaltens an Grenzflächen organischer Halbleitermaterialien“ zu finden.<sup>200</sup>

### 6.5 DFT-Rechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse von quantenchemischen DFT-Rechnungen zur Ergänzung experimenteller Messdaten diskutiert. Diese wurden von Harald Locke am Institut für Organische Chemie der JLU Gießen angefertigt und zur vorliegenden Diskussion zur Verfügung gestellt. Es wurde eine komplette Strukturverfeinerung ohne Symmetriestrektionen an je einem einzelnen Molekül durchgeführt. Dazu wurde die Software *Gaussian* in Version 16 Rev. B.01, sowie ein Def2TZVP Basissatz und das B3LYP Hybridfunktional verwendet.<sup>201–205</sup>

### 6.6 Probenpräparation

#### 6.6.1 Dünnsfilme

Mit Ausnahme der Verwendung in Bauteilen und falls nicht konkret darauf hingewiesen ist, wurden Dünnsfilmproben in dieser Arbeit auf GE124 Quarzglas (*Ted Pella Inc.*) aufgebracht. Dazu wurde das Substrat zunächst gereinigt. Die zurechtgeschnittenen Glasstücke wurden in dieser Reihenfolge jeweils in Aceton ( $\geq 99.8\%$ ), Isopropanol ( $\geq 99.8\%$ ), Ethanol ( $\geq 99.8\%$ ) und dest. Wasser (alle *Carl Roth GmbH*) für mindestens 5 min im Ultraschallbad gesäubert. Anschließend wurden die Substrate für mindestens 20 min einer UV/Ozon-Behandlung

ausgesetzt. Die Dünnschichten wurden daraufhin per PVD aufgebracht. Dazu wurde das Material in Pulverform in einen Bornitrid-Tiegel (*Kurt J. Lesker Company*) gefüllt, welcher innerhalb des jeweiligen experimentellen Aufbaus durch einen resistiv geheizten Tantaldraht erwärmt wurde. Die Depositionsrates wurden mittels der Quarzmikrowaage-Technik (quartz microbalance, QCM) bestimmt. Der aus der Abweichung von QCM- zu Probenposition entstehende Geometriefaktor wurde durch Kalibrierung anhand der Absorption eines Kupferphthalocyanindünnschichtfilms einbezogen.<sup>206</sup> Sofern nicht anders angegeben, wurden durch langsame Erwärmung im Hochvakuum ( $< 10^{-6}$  mbar) stabile Raten von 0.5 - 2 nm/min eingestellt. Die dazu nötige Materialdichte wird für IP und IC jeweils separat diskutiert. Eine exakte Schichtdickenbestimmung erfolgte sofern relevant mittels AFM. Im Fall der Metall bis(bis(8-chinoliny)amid) Komplexe wurde eine Dichte von 1.5 g/cm<sup>3</sup> auf Basis der Dichte eines aus der Gasphase erhaltenen Zn(BQA)<sub>2</sub>-Einkristalls angenommen. Unterschiede in der Materialprozessierung werden weiterhin dann diskutiert, sobald sie relevant für die in den nächsten Kapiteln präsentierten Ergebnisse sind.

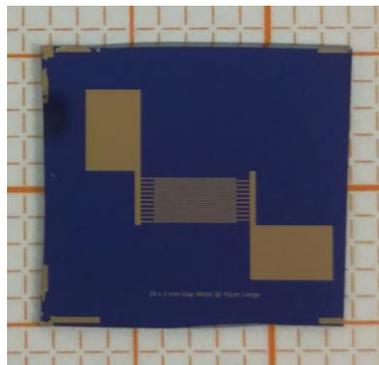
### 6.6.2 Einkristalle

Im Fall der IP und IC wurden Kristalle per Sublimation unter einem Stickstoffstrom von 0.015 L/min in einem *KOYO Thermo Systems Co. Ltd.* KTF030N Röhrenofen erhalten. Dies war für IC<sub>3</sub>, IC<sub>4</sub> und IC<sub>5</sub> möglich. Weiterhin wurden Kristalle von IP<sub>2</sub> und IC<sub>3</sub> durch Verdampfen des Lösungsmittels Tetrahydrofuran (THF) und für IP<sub>1</sub> durch Verdampfen einer Mischung von Pentan, DCM und Essigsäureethylester (8:1.33:0.66, *Sigma Aldrich*) erhalten. Kristalle von Cr(BQA)<sub>2</sub> wurden durch Verdampfen von DCM erhalten. Im Fall von Mn(BQA)<sub>2</sub> und Zn(BQA)<sub>2</sub> diffundierte *n*-Hexan in eine THF-Lösung. Für Fe(BQA)<sub>2</sub> wurde eine Diffusion von Methanol in DCM genutzt. Weiterhin wurden Zn(BQA)<sub>2</sub> Kristalle durch Sublimation im Vakuum bei 220 °C und  $\sim 10^{-2}$  mbar erhalten.

Die zur Strukturbestimmung nötige Röntgendiffraktometrie an den Einkristallen wurde jeweils durch einen Kristallographen durchgeführt. IP und IC wurden von S. Katao am Nara Institute of Science and Technology (NAIST) mit einem *Rigaku R-AXIS RAPID* Diffraktometer unter monochromatischer Mo-K<sub>α</sub> Strahlung vermessen. Die Einkristalle der Metall bis(bis(8-chinoliny)amid) Komplexe und von IP<sub>1</sub> wurden von Dr. J. Becker am Institut für Anorganische Chemie der JLU Gießen charakterisiert. Es wurden ein *Bruker D8 Venture System* und Cu-K<sub>α</sub> Strahlung verwendet.

### 6.6.3 Fotolithographische Herstellung von Interdigitalstrukturen

Zur *in situ* Messung des von Dünnschichten transportierten Stroms, sowie als Bestandteil der OFET wurden Interdigitalstrukturen verwendet. Ein Beispiel ist in Abbildung 21 gezeigt. Zur fotolithographischen Präparation der Strukturen auf Siliziumwafern (*Silicon Materials*) mit einem 300 nm dicken, thermisch gewachsenen SiO<sub>2</sub>-Film wurden die Wafer in Aceton ( $\geq 99.8\%$ ) und Isopropanol ( $\geq 99.8\%$ ) gereinigt und unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Die Interdigitalstruktur mit einer Kanallänge von 5  $\mu\text{m}$  (10  $\mu\text{m}$ ) und einer Breite von 1.5  $\mu\text{m}$  (3  $\mu\text{m}$ ) wurde darauf prozessiert. Als Haftvermittler für den Positivresist ma-P1215 (*micro resist technology*) wurde Hexamethyldisilazan (HMDS, *micro resist technology*) verwendet. Beide wurden nacheinander bei 3000 U/min mittels Rotationsbeschichtung aufgesponnen und jeweils danach bei 100 °C auf einer Heizplatte getrocknet. Im Anschluss wurde der belackte Wafer durch eine Schattenmaske für 10 - 14 s mit UV-Licht belichtet. Nach der Entwicklung in ma-D331 (*micro resist technology*) für ca. 1 min wurden 50 nm Gold durch Elektronenstrahlverdampfung in einem *Leybold UNIVEX 300* aufgebracht. Die Struktur wurde daraufhin in Aceton entwickelt und mittels Lichtmikroskopie und Messung des elektrischen Widerstands auf ihre Funktion überprüft.



**Abbildung 21:** Fotografie einer in dieser Arbeit verwendeten Gold-Interdigitalstruktur (Mitte) auf einem Stück eines Siliziumwafers. Die flächigen Kontaktpads befinden sich jeweils in der oberen linken und der unteren rechten Ecke. Es ist eine Struktur mit 40  $\mu\text{m}$  Kanallänge gezeigt, anhand derer der grundlegende Aufbau gut zu erkennen ist.

### 6.7 Elektrische *in situ* Messungen

Zur Messung des Stromflusses durch einen organischen Dünnschicht während dessen Wachstum wurden Interdigitalstrukturen als Substrat verwendet. Diese wurden innerhalb einer PVD-Kammer an beiden Kontaktpads von gefederten Nadelspitzen elektrisch kontaktiert (s. Abbildung 22). Zum Anlegen der Spannung und zur Messung des Stroms wurde ein *Keithley* 6430 sub-Femtoammeter verwendet. Nachdem die Kammer evakuiert und die gewünschte Aufdampfrate eingestellt wurde, begann die Messung. In regelmäßigen Abständen von 10 s wurden 10 V angelegt und die zugehörige Stromstärke protokolliert.

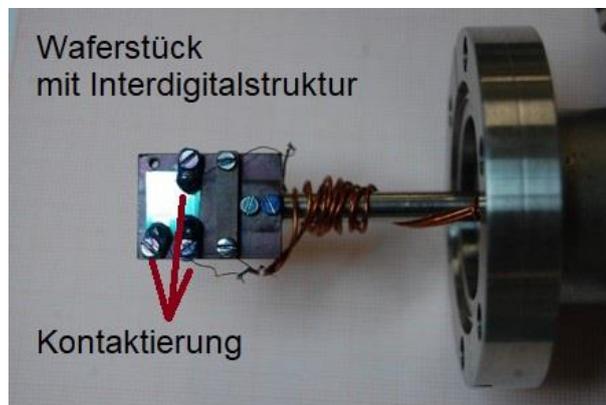


Abbildung 22: Fotografie des zur Dünnschichtdeposition mittels PVD und zur elektrischen *in situ* Charakterisierung verwendeten Probenhalters inklusive der Kontaktierung durch Nadelspitzen an den Elektroden.

### 6.8 Optische *in situ* Messungen

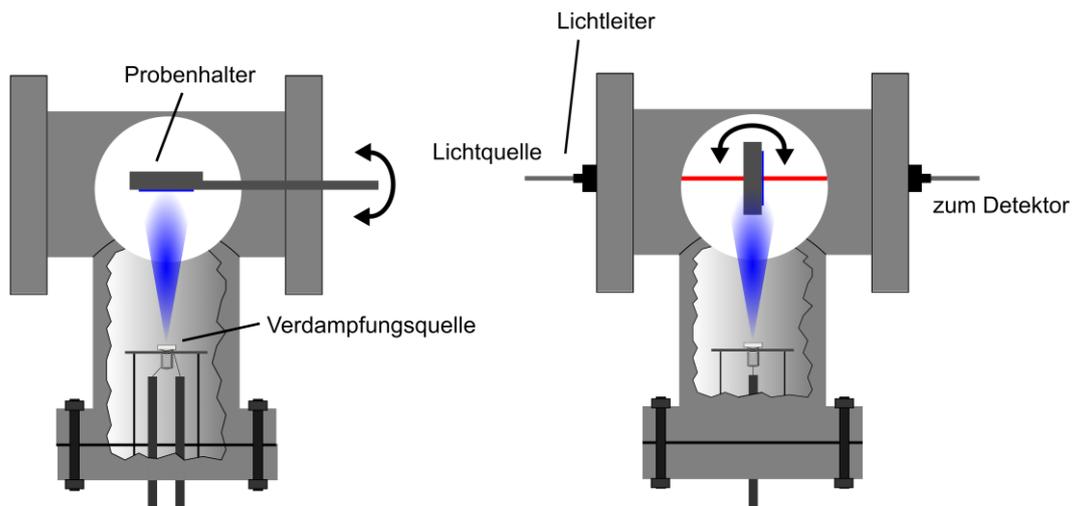
Die Änderung der optischen Eigenschaften eines organischen Halbleiters während seines Wachstums auf einem transparenten Substrat aus GE124 Quarzglas wurde durch *in situ* Messungen der Absorbanz zugänglich. Dazu wurden schichtdickenabhängige UV/Vis-Spektren aufgenommen. Dies erfolgte während des PVD-Prozesses innerhalb einer Präparationskammer bei Hochvakuum. Es wurde eine PVD-Kammer genutzt, deren Probenhalter drehbar ist, wie in Abbildung 23 gezeigt. Zwei optische Durchführungen erlauben den Anschluss von Glasfaserkabeln (*Ocean Optics*), über die eine Lichtquelle und ein Detektor angeschlossen werden (*Tec5* Evaluation Line Spektrometer). In der Bedampfungsposition ist das Substrat zum Molekülstrahl hin orientiert (Abbildung 23 links); wird es gedreht, so kann es in den Strahlengang (Abbildung 23 rechts, rot) eingebracht werden. Der Probenhalter ist

## 6. Experimentelle Durchführung

U-förmig aufgebaut um Transmission zu ermöglichen. Am Detektor des Spektrometers kommt das transmittierte Licht  $T$  an, das sich um den Betrag der Absorption  $A$  und der Reflektion  $R$  von der Ursprungsintensität  $T_0$  unterscheidet. Unter Vernachlässigung des reflektierten Anteils kann so die Absorbanz  $Abs$  unter Bezug auf eine Referenzmessung für  $T_0$  aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz bestimmt werden:

$$Abs = -\log\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (14)$$

Zur Messung wurden zunächst langsame Aufdampfraten von 0.15 nm/min eingestellt und alle 0.25 nm Schichtdicke ein Absorbanzspektrum aufgenommen. Bei 5 und 10 nm erreichter Schichtdicke wurde der Intervall auf 0.5, bzw. 1 nm sowie die Rate auf 0.3, bzw. 0.6 nm/min verdoppelt. Als Referenz diente die Transmission des unbedampften Substrats.



Ei. Kontakte für resistive Heizung

**Abbildung 23:** Prinzip der Messung optischer Absorbanz am Dünnschicht während der PVD. Der Probenhalter ist drehbar gelagert (Pfeile), wodurch das Substrat aus dem Verdampfungskegel des organischen Materials in den Strahlengang der Transmissionsmessung und zurückgedreht werden kann. Vom linken zum rechten Bild ist der Ausschnitt der PVD-Kammer jeweils um  $90^\circ$  entlang einer vertikalen Achse von der Verdampfungsquelle zum Probenhalter gedreht. Außerdem ist das Substrat zur Messung der Absorbanz in den Lichtstrahl (rot) gedreht.

### 6.9 Herstellung und Charakterisierung der Testbauteile

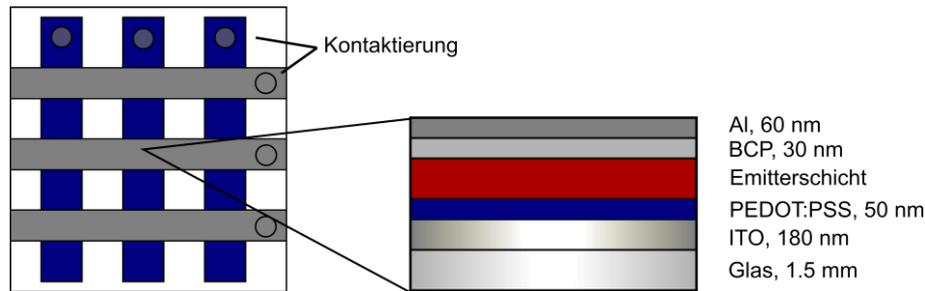
#### 6.9.1 OLED

Zur Herstellung von OLED Testbauteilen wurden die nachfolgend beschriebenen Arbeiten in einer Flowbox durchgeführt, um eine Staubkontamination zu vermeiden. Es wurden zwei Bauteildesigns umgesetzt (vgl. Abbildung 24 und Abbildung 25). Die grundlegende Herstellung der OLED wird zunächst anhand des chronologisch ersten Aufbaus beschrieben: ein mit ITO beschichtetes Glassubstrat (*Zhuhai Kaivo Optoelectronic Technology Co., Ltd.*) wurde auf eine Fläche von 3.5 x 3.5 cm zugeschnitten. Mit Klebeband wurden drei äquidistante 0.4 mm breite Streifen der ITO Oberfläche mit je 1 mm Abstand zur oberen und unteren Substratkante abgeklebt. Die so vorbereiteten Substrate wurden für 15 min in einer Mischung aus Salzsäure (HCl, 37%, *Carl Roth GmbH*), Schwefelsäure (HNO<sub>3</sub>, 65%, *Carl Roth GmbH*) und dest. Wasser im Verhältnis 4:1:3 geätzt, sodass nur die abgeklebten ITO Streifen übrigblieben. Im Anschluss wurden die Substrate wie unter 6.6.1 beschrieben gereinigt. Mittels dynamischer Rotationsbeschichtung bei 3000 U/min für 33 s wurden 150 µL durch einen 0.45 µm Spritzenfilter filtriertes PEDOT:PSS (*Ossila AL 4083*) aufgesponnen. Der Dünnsfilm wurde bei 120 - 130 °C für 10 min getrocknet. Um Kurzschlüsse zu vermeiden wurde das PEDOT:PSS um die ITO-Anode herum vollständig mit einem in dest. Wasser getauchten Wattestab entfernt. Auf diesem anodischen Kontakt wurden Emitterschichten in drei unterschiedlichen Variationen aufgebracht. Im einfachsten Fall wurde das Emittermaterial per PVD aufgedampft. Alternativ wurde zuvor eine 10 mg/mL Lösung von PVK ( $2.5 \times 10^4 - 5 \times 10^4$  MW, *Sigma Aldrich*) in Chlorbenzol ( $\geq 99.8\%$ , *Sigma Aldrich*) durch Rotationsbeschichtung aufgesponnen, analog wie für PEDOT:PSS beschrieben. Als drittes Design wurde das Emittermaterial in eine Matrix von PVK und OXD-7 ( $> 99.4\%$ , *Ossila*) eingebettet. Die Stammlösung wurde im Gewichtsverhältnis von 45:30:1 von PVK:OXD-7:Emitter angesetzt. Als Kontrollexperiment wurde weiterhin eine Lösung von PVK:OXD-7 im Gewichtsverhältnis 6:4 hergestellt. Diese Lösungen wurden ebenfalls analog per Rotationsbeschichtung auf PEDOT:PSS aufgebracht. Unabhängig von der gewählten Emitterstruktur wurden im Anschluss 30 nm BCP (*Sigma Aldrich*) als Elektroneninjectionsschicht mit einer Rate von ca. 0.5 nm/min aufgedampft. Nach abermaligen Entfernen des Materials zwischen den ITO-Streifen durch in Aceton getauchte Wattestäbe, wurde die 60 nm dicke Kathodenschicht aus Aluminium mittels Elektronenstahlverdampfung in einem *Heraeus Univex 300* unter Hochvakuum bei einer Rate

## 6. Experimentelle Durchführung

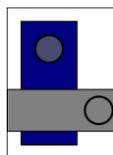
---

von ca.  $1.0 \text{ \AA/s}$  aufgebracht. Durch Verwendung einer Schattenmaske wurden 0.5 mm breite Streifen orthogonal zu den ITO-Kontakten strukturiert, sodass jeweils an den Schnittpunkten eine OLED angesprochen werden konnte. Zur Kontaktierung mittels gefederter Nadelkontakt wurde Tropfen von Silberleitlack als Vermittler genutzt. Die so hergestellte Struktur und das Schichtsystem sind Abbildung 24 skizziert dargestellt.



**Abbildung 24:** Skizze der verwendeten ersten Bauteilarchitektur. Die Aufsicht zeigt die Matrix aus überlappenden Anoden- (blau) und Kathodenstreifen (grau). An den Kontaktierungspunkten wurden jeweils Verstärkungen aus Leitsilberpaste angebracht. Ein Schema des Schichtsystems zwischen Kathode und Anode ist in Seitensicht beispielhaft aus der mittleren OLED herausgeführt.

Da in langfristiger Perspektive Messungen der Elektrolumineszenz innerhalb einer Ulbrichtkugel ermöglicht werden sollen, wurde das Design der OLED so angepasst, dass einzelne Dioden erhalten werden (s. Abbildung 25). Diese können auf Grund ihrer Größe durch die runden Öffnungen der Ulbrichtkugel (1 cm Durchmesser) geführt werden. Das ITO-beschichtete Glas wurde dazu auf eine Größe von 1.3x0.9 cm zugeschnitten und dann analog zur ersten Architektur weiter prozessiert. Die Präparation des Schichtsystems erfolgt analog zu der zuvor beschriebenen. Einzig die Konzentration der [PVK:Emitter:OXD-7]-Lösung für die Host-Guest-Bauweise wurde auf 20 mg/mL geändert. Die in Kapitel 7.2 präsentierten OLED sind im ersten Design präpariert, Kapitel 7.3 zeigt OLED in veränderter Bauweise.



**Abbildung 25:** Skizze der verwendeten zweiten Bauteilarchitektur. Die Aufsicht zeigt die überlappenden Anoden- (blau) und Kathodenstreifen (grau). Am Überlapp der Elektroden befindet sich die Diode (vgl. Abbildung 24).

## 6. Experimentelle Durchführung

---

Elektrolumineszenzspektren wurden mit einem *Hamamatsu C10082CA* Detektor durch ein *Ocean Optics* UV/Vis Glasfaserkabel und eine Linse mit 8 mm Durchmesser unterhalb des Glassubstrats aufgezeichnet. Die Betriebsspannung der OLED wurde mit einem *Keithley 2400* Sourcemeter angelegt, über das auch der Strom durch das Bauteil gemessen wurde. Der Aufbau ist in Abbildung 26 dargestellt. Zunächst wurden die Messgeräte mit der von den Herstellern gelieferten Software *MiniSpecEvaluation* und *LabTracer* kontrolliert. Ab Kapitel 7.3 stand dazu die LabVIEW Software „LED-ER“ zur Ansteuerung und Synchronisation von C10082CA und *Keithley 2400* zur Verfügung, welche von den studentischen Hilfskräften Daniel Holzacker und Fabian Preuß programmiert wurde.

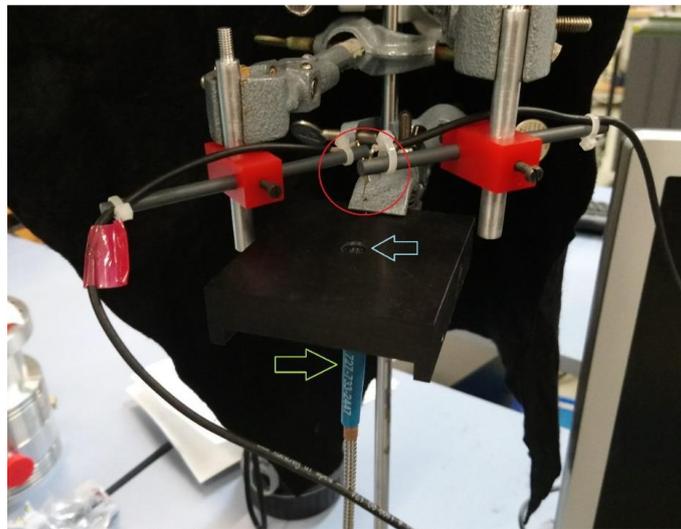


Abbildung 26: Messaufbau zur Aufnahme von Elektrolumineszenzspektren. Die gefederten Nadelpins zur elektrischen Kontaktierung sind rot umkreist. Der Lichtleiter, sowie die Linse, auf welcher die Probe aufgelegt wird, sind durch Pfeile gekennzeichnet. Zur Verfügung gestellt von Julia Ruhl.

### 6.9.2 OFET

Die in dieser Arbeit hergestellten OFET-Strukturen wurden präpariert um Dünnschichten von Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexen hinsichtlich ihrer Ladungsträgerbeweglichkeit zu charakterisieren. Dazu wurde eine BGBC-Bauteilarchitektur gewählt, um den Dünnschicht vor der Belastung durch die Prozessierung darüber liegender Schichten zu schützen. Als Grundlage der OFET wurden Interdigitalstrukturen verwendet. Auf Grund der HOMO-Energieniveaus der Komplexe (s. Kapitel 7.4) wurde Gold als Elektrodenmaterial genutzt. Der Gate-Kontakt wurde durch unter der Oxidschicht des Wafers gelegenes p-Typ Silizium realisiert. In

---

ausreichender Entfernung (ca. 2 mm) eines Elektrodenpads der Interdigitalstruktur wurde dazu das Oxid mechanisch entfernt. Alle drei Kontaktpunkte, d.h. beide Pads und der Durchbruch zum Silizium, wurden daraufhin mit Leitsilberpaste bestrichen, um eine Kontaktierung mit gefederten Nadelspitzen ohne Beschädigungen zu ermöglichen. Die Kontaktierung im Probenhalter ist in Abbildung 22 gezeigt. Es handelt sich um denselben Probenhalter, bzw. dieselbe PVD-Kammer wie zur elektrischen *in situ* Messung. Die Source-Drain-Spannung wird mittels *Keithley* 6430 sub-Femtoammeter angelegt, welches auch den zugehörigen Strom misst. Eine Beschaltung des Gates erfolgt über ein *Keithley* 487 Picoammeter. Das Schaltbild ist in Abbildung 18 dargestellt. Mit dem beschriebenen Aufbau lassen sich gezielt Dünnschichten einer gewünschten Dicke präparieren und im Anschluss im Hochvakuum auf ihre Ladungsträgerbeweglichkeiten im Feldeffekt hin analysieren. Auf Grund der Oxidationsempfindlichkeit der Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe wurde der Tiegel innerhalb einer Handschuhbox befüllt und dann innerhalb von maximal 5 min an die OFET-Präparationskammer angeflanscht und evakuiert. Dieses Vorgehen wurde im Verlauf der Arbeit als nicht ausreichend zur Verhinderung einer Oxidation des Rohmaterials identifiziert, woraufhin die Verdampfungsquelle modifiziert wurde. Durch die Verwendung eines Verschlussmechanismus vor der Quelle („Gate-Valve“) konnte diese innerhalb der Handschuhbox verschlossen und unter Stickstoffatmosphäre gehalten werden, bevor sie an die Präparationskammer angebracht wurde.

## 7. Ergebnisse und Diskussion

### 7.1 Charakterisierung von PCIC als Emittermaterial

*Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse wurden zusammen mit Jasmin Martha Herr in geteilter Erstautorenschaft publiziert.<sup>207</sup>*

Zu Beginn dieser Arbeit wurde unter den synthetisch zu Verfügung stehenden IP und IC das bereits bekannte und auf Grund seines einfachen Substitutionsmusters zweier Phenylringe an R und R' naheliegende Di(phenyl)imidazo[1,5-*a*]pyridin (IP1) als erster Kandidat zur Herstellung von dünnen Filmen und OLED ausgewählt.<sup>183</sup> Dieses erwies sich jedoch als ungeeignet, da auf dem Weg der PVD keine Dünnschichten erhalten werden konnten. Eine niedrige Verdampfungstemperatur im Hochvakuum, hervorgerufen durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen und niedriges Molekulargewicht, wurde als Ursache identifiziert. Auch Rotationsbeschichtung erzeugt auf Quarzglassubstraten nur wenig nutzbare Filme mit niedriger Oberflächenbedeckung durch geringe Benetzung, bzw. starke Aggregation des Lumophors, wie in Abbildung 27 gezeigt.

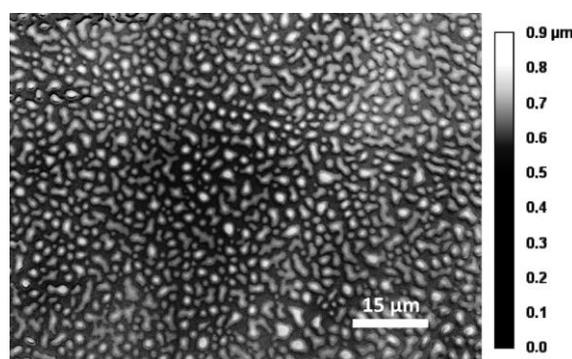


Abbildung 27: Aufnahme eines aus THF-Lösung aufgesponnenen Dünnschichtfilms von IP1 mit dem konfokalen Lasermikroskop. Auf der Oberfläche bildet sich ein unregelmäßiger Film aus unverbundenen Inseln des Materials.

Eine Verbesserung kann mit 1-(pyridin-2-yl)-3-(chinolin-2-yl)imidazo[1,5-*a*]chinolin (IC3/PCIC) als Ausgangsmaterial erzielt werden. Als höheres Homologes der IP verspricht es, neben positiven Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften durch einen vergrößerten Chromophor, auch verbesserte elektrische Eigenschaften durch verstärkte elektronische Kopplung wegen einer stärkeren intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung.<sup>208</sup> Da es sich bei PCIC um ein bisher unbekanntes Molekül handelt, wurde die im Folgenden ausgeführte

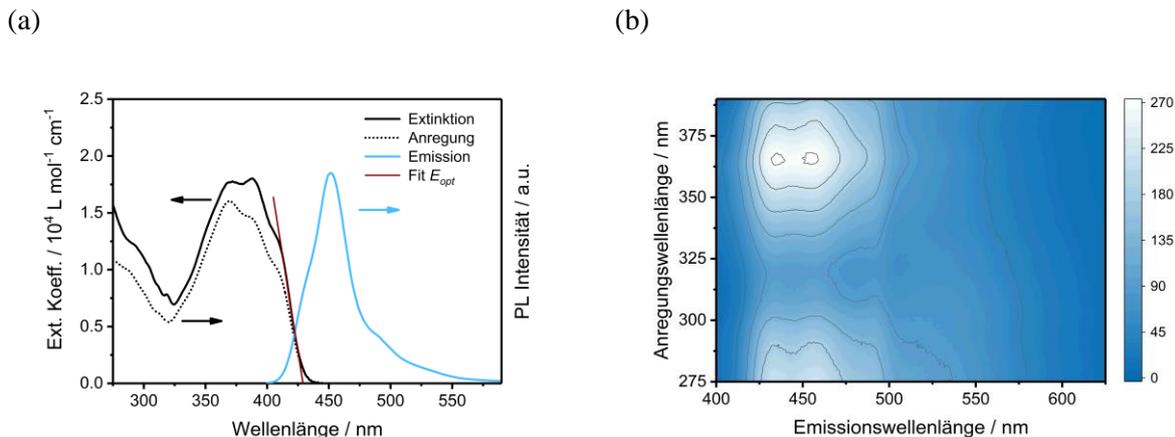
Charakterisierung der molekularen Eigenschaften vorgenommen. Dieser folgt die erstmalige Präparation und Charakterisierung von kristallinen, sowie von Dünnschichtproben.

Die Extinktion und Photolumineszenz von PCIC (10  $\mu\text{mol/L}$  in Chloroform) ist in Abbildung 28a gezeigt. Um die vibronische Struktur des Grundzustands besser aufzulösen, wurde außerdem ein Anregungsspektrum aufgenommen. Dabei wurde in Abhängigkeit der anregenden Wellenlänge die Photolumineszenz bei 460 nm protokolliert, sodass in Übereinstimmung mit der Kasha Regel nur Emission aus dem nullten vibronischen Niveaus des ersten angeregten Zustands betrachtet wird. Eine Absorption von Licht beginnt unterhalb von 430 nm und kann in zwei Komponenten unterhalb von jeweils 430 nm und 325 nm unterteilt werden. Diese können auf Grund ihrer spektralen Breite unterschiedlichen Anregungen zugeordnet werden. Das Photolumineszenzspektrum (388 nm Anregungswellenlänge) beginnt oberhalb von 410 nm und zeigt ein Maximum bei 452 nm. Es existiert nur ein geringer Überlapp von Emission und Absorption, passend zu den typischerweise großen Stokes-Shifts der IP. Dieser ist allerdings nicht klar zu extrahieren, da der jeweilige vibronische 0-0 Übergang in den Spektren durch weitere, sich in der Flanke mutmaßlich überlagernde, vibronische Übergänge nicht eindeutig bestimmt werden kann. Abbildung 28b zeigt einen Konturplot der Emission und Absorption. Die gewählte anregende Wellenlänge hat keinen Einfluss auf die spektrale Form, sodass davon ausgegangen werden kann, dass jeweils aus dem ersten angeregten Zustand emittiert wird. Durch einen linearen Fit (s. Abbildung 28a) der Absorptionskante  $\lambda_{a.e.}$  kann eine optische Lücke  $E_{opt}$  von 2.89 eV nach

$$E_{opt} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{a.e.}} \quad (15)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  bestimmt werden.<sup>87</sup> Nimmt man weiterhin an, dass alle Banden zwischen 430 und 325 nm einem einzigen elektronischen Übergang zugeordnet werden können, kann mit dem Brechungsindex  $n$  des Lösungsmittels die Oszillatorstärke  $f$  des elektronischen Übergangs aus dem Integral des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon(\nu)$  über die Wellenzahl  $\nu$  bestimmt werden:<sup>26</sup>

$$f = \frac{4.32 \cdot 10^{-9}}{n} \cdot \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (16)$$



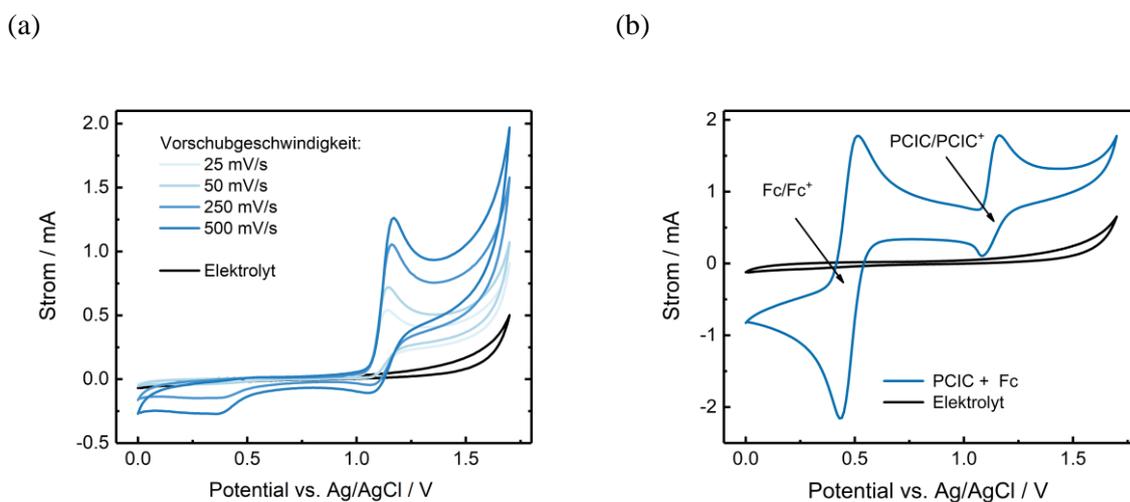
**Abbildung 28:** (a) Extinktions-, Anregungs- (Detektor fest auf 460 nm) und Photolumineszenzspektren (Anregung bei 388 nm) von PCIC in Chloroform (10  $\mu\text{mol/L}$ ). Der Fit zur Bestimmung der optischen Lücke ist rot eingezeichnet. (b) Photolumineszenz in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge.

Um eine klare Trennung von der Extinktion unter 325 nm zu erreichen, wurde das Spektrum mit äquidistanten Gaussfunktionen gleicher Halbwertsbreite („full width at half maximum“, FWHM) angefitet ( $R^2 = 0.9999$ ). Die Oszillatorstärke ergibt sich dann zu 0.19, was typisch für einen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang ist.<sup>26</sup> Die spektrale Form deutet weiterhin auf eine starke Änderung der Konformation von PCIC bei optischer Anregung hin, da das Extinktionsmaximum nicht am vibronischen 0-0 Übergang liegt. Optische Übergänge finden demnach vorzugsweise zu vibronisch höher angeregten Zuständen statt, d.h. die Potentialkurve des ersten elektronisch angeregten Zustands ist gegenüber der des Grundzustands verschoben. Die Quanteneffizienz der Photolumineszenz wurde mit der unter 3.2.1 beschriebenen Referenzmethode zu 0.28 bestimmt. Im direkten Vergleich zu 1-(2-pyridyl)-3-phenylimidazo[1,5-*a*]pyridin, einem ähnlichen Molekül mit kleinerem  $\pi$ -System und einer Quanteneffizienz von 0.21 (bestimmt mit derselben Methode, jedoch in Acetonitril), deutet sich die erwartete Erhöhung der optischen Übergangswahrscheinlichkeit durch Vergrößerung des konjugierten Ringsystems an.<sup>208</sup> Verglichen mit Alq<sub>3</sub>, einem typischen OLED Emittermaterial der ersten Generation mit einer unter vergleichbaren Bedingungen bestimmten Quanteneffizienz von 0.15, ist PCIC ebenfalls effizienter.<sup>209</sup>

Die Ergebnisse von zykelvoltammetrischen Experimenten an PCIC sind in Abbildung 29a gezeigt. Das Signal des reinen TBABF<sub>4</sub>/DMF-Elektrolyten zeigt keine von Verunreinigungen hervorgerufenen Reduktions- oder Oxidationswellen. Durch Zugabe von PCIC ergibt sich ein oxidativer Peak mit einem Onset  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$  von 1.08 V vs. Ag/AgCl. Auf dem Rückweg vom Umkehrpunkt des Potentials entsteht bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten keine reduktive

## 7. Ergebnisse und Diskussion

Welle; die Oxidation erscheint irreversibel. Erhöht man die Vorschubgeschwindigkeit von 25 mV/s hin zu 500 mV/s, ergibt sich ein kleines, reduktives Signal auf dem Rückweg der ersten Oxidation. Dies deutet auf eine der Oxidation von PCIC nachfolgende irreversible chemische Reaktion hin. Durch schnellere Vorschubgeschwindigkeit wird diesem nachfolgenden Prozess das Edukt entzogen, weshalb dann eine Reduktion zum neutralen Zustand beobachtet wird. Eine Reduktion von PCIC ist im gewählten Elektrolyten nicht zugänglich, da dessen mögliches Potentialfenster nicht ausreichend groß ist. Zieht man die optische Lücke von 2.89 eV näherungsweise vom Onset der Oxidation ab, so sollte die Reduktion unterhalb von  $-1.81$  V vs. Ag/AgCl erfolgen. Bei diesen Potentialen wird jedoch der Elektrolyt selbst reduziert. Der in Abbildung 29a erkennbare reduktive Peak im Bereich von 0 bis 0.5 V vs. Ag/AgCl auf dem Rückweg vom Umkehrpotential kann der Reduktion des durch Oxidation von PCIC gebildeten Reaktionsprodukts zugeordnet werden, da dieser mit der Anzahl an Zyklen ansteigt. Durch Zugabe von Ferrocen, zu sehen in Abbildung 29b, kann der Onset der Oxidation  $E_{onset}^{ox}$  referenziert und das HOMO von PCIC näherungsweise bestimmt werden. Der Onset von Ferrocen liegt bei 0.38, der von PCIC bei 1.08 V vs. Ag/AgCl, wodurch sich eine Lage des PCIC HOMO bei  $-5.5$  eV ergibt. Wie bereits am stark positiv liegenden Onset der Oxidation erkennbar, bedeutet ein solches energetisch tiefliegendes HOMO eine erschwerte Oxidation, bzw. eine erhöhte Stabilität gegenüber oxidativem Stress. Zusammen mit der zuvor bestimmten optischen Lücke kann die Energie des ersten optisch angeregten Zustands somit bei  $-2.61$  eV angenähert werden.

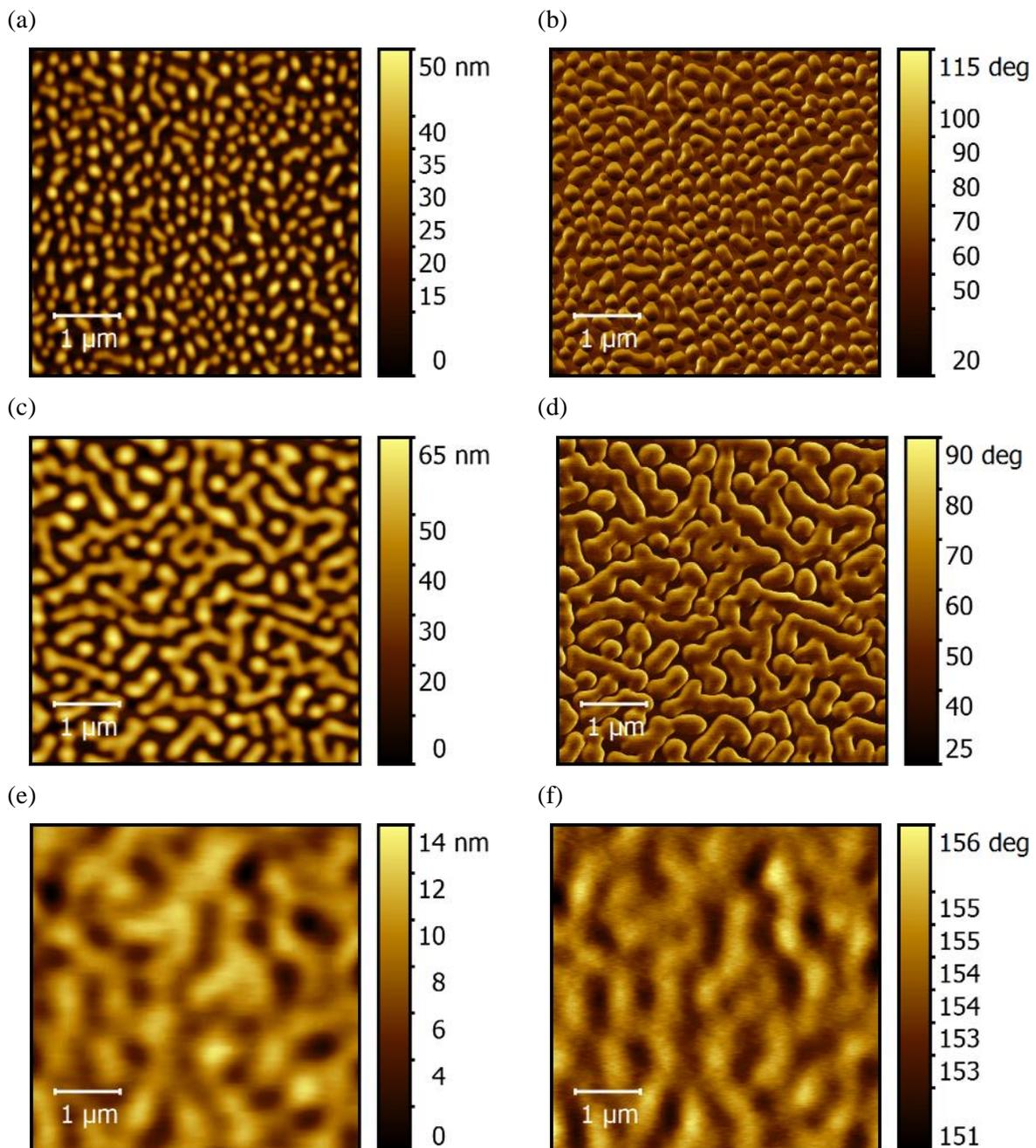


**Abbildung 29:** (a) Zykl voltammogramme einer Lösung von PCIC in TBABF<sub>4</sub>/DMF bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten, sowie einer reinen Elektrolytlösung. (b) Zykl voltammogramm bei 250 mV/s nach Zugabe von 5 mmol Ferrocen.

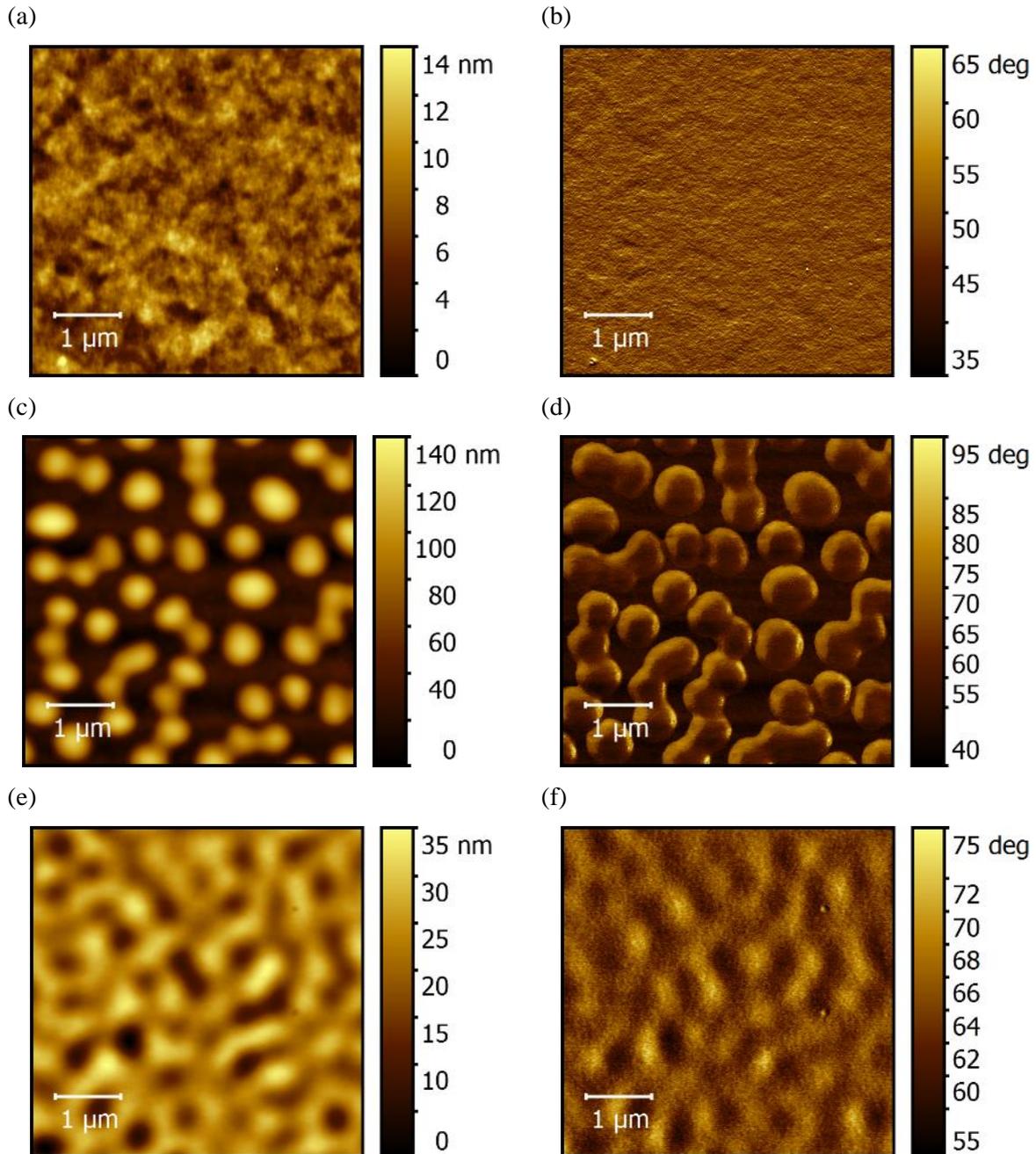
Nach dieser Charakterisierung der molekularen Eigenschaften wurde, in Bezug auf eine Verwendung als Emitter innerhalb einer OLED, eine Schichtpräparation mittels PVD etabliert. Im Gegensatz zu IP1 wurden stabile Aufdampfraten erhalten, sodass eine wohlkontrollierte Prozessierung von PCIC zum Dünnsfilm möglich ist. Abbildung 30 zeigt mittels AFM das schichtdickenabhängige Wachstum von PCIC auf einer Quarzglasoberfläche. Diese wurde wegen ihrer geringen Oberflächenrauigkeit, chemischen Stabilität sowie der UV-Transparenz für weiterführende Absorptionsspektroskopie in Transmission ausgewählt. Die Filmdickenangaben beziehen sich nachfolgend auf die mittels QCM bestimmten mittleren Filmdicken. Die dazu nötige Dichte des aufgedampften Materials wurde aus der in Abbildung 30a gezeigten AFM-Aufnahme extrahiert. Dazu wurden die Körner in einem Bereich von  $10 \times 10 \mu\text{m}$  durch einen Watershed-Algorithmus in der Software *GWYDDION 2.47* markiert. Deren Volumen wurde dann mit der per QCM bestimmten, aufgedampften Masse verrechnet. Es ergibt sich eine Dichte von  $1.4 - 1.6 \text{ g/cm}^3$ , deren Mittelwert von  $1.5 \text{ g/cm}^3$  zur Angabe der nachfolgenden Filmdicken von PCIC genutzt wurde.

Bei niedriger Filmdicke (Abbildung 30a, 13 nm Dicke) ist ein klares Inselwachstum sichtbar, woraus sich eine stärkere Kohäsionsenergie zwischen den PCIC-Molekülen im Vergleich zur Adhäsion zur Oberfläche folgern lässt; passend zur erwarteten relativ starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung. Die Inseln haben im Mittel einen Durchmesser von 86 nm, berechnet aus der kreisförmig angenommenen Inselfläche, und sind 32 nm hoch, berechnet als Mittelwert der Höhe aller Messpunkte innerhalb der Inseln. Das Substrat wird zu 33% bedeckt. Abbildung 30b zeigt das zugehörige Bild der Phase der AFM-Cantileveroszillation, welches wie in Kapitel 3.4 beschrieben einen Materialkontrast aufzeigt. Der Phasenkontrast von bis zu  $30^\circ$  deutet darauf hin, dass sich kaum organisches Material zwischen den Inseln befindet. Daraus kann auf einen Volmer-Weber-Wachstumsmodus auf Quarzglas geschlossen werden, spätere KPFM Messungen auf PEDOT zeigen jedoch, dass Stranski-Krastanov-Wachstum ebenso möglich ist. Weiteres Aufdampfen von PCIC führt zum Wachstum der Inseln, welche bei 26 nm Filmdicke beginnen zusammenzuwachsen (Abbildung 30c). Die Oberflächenbedeckung steigt auf 41%; es erhöht sich vorwiegend der durchschnittliche mittlere Durchmesser der Inseln auf 158 nm, während die mittlere Höhe auf 47 nm anwächst. Durch die „grabenartige“ Struktur beschreibt der mittlere Durchmesser die Inseln nur näherungsweise, kann jedoch zum Vergleich herangezogen werden. Eine Filmdicke von 153 nm bedeckt die Oberfläche vollständig, sodass in Abbildung 30e der Eindruck einer Füllung der in Abbildung 30c vorhandenen Struktur

entsteht. Eine maximale Tiefe der Löcher in Abbildung 30e von nur 14 nm, sowie ein nur noch kleiner Phasenkontrast (Abbildung 30f) zeigen, dass kein freiliegendes Quarzglas mehr vorliegt. Bei der Verwendung von Dünnschichten im Schichtsystem einer OLED ist solch eine geschlossene Schicht Voraussetzung für die kurzschlussfreie Bauteilfunktion.



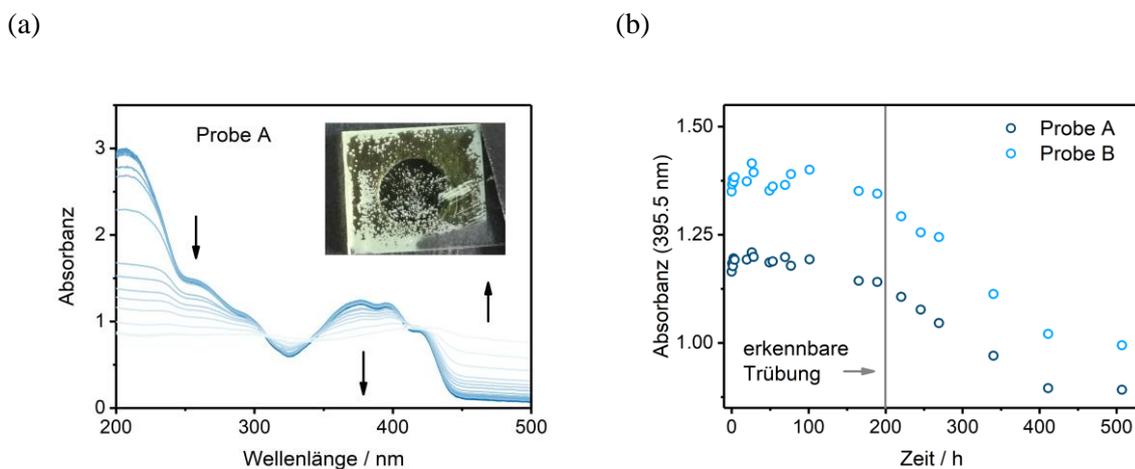
**Abbildung 30:** Wachstum von PCIC im PVD-Prozess auf einem Quarzglassubstrat. Gezeigt sind Rasterkraftmikroskopieaufnahmen bei (a) 13 nm, (c) 26 nm und (e) 153 nm Schichtdicke (mittels QCM bestimmt) und die zugehörigen Phasenkontraste der Cantileveroszillation (b, d und f).



**Abbildung 31:** Wachstum von PCIC im PVD-Prozess auf einem mit PEDOT:PSS beschichteten ITO/Glassubstrat. Gezeigt sind Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der (a) PEDOT:PSS Oberfläche, sowie bei (c) 30 nm und (e) 82 nm PCIC-Schichtdicke (mittels QCM bestimmt) und die zugehörigen Phasenkontraste der Cantileveroszillation (b, d und f).

Um einem Bauteil-Schichtsystem näher zu kommen, wurde das Experiment mit PEDOT:PSS beschichtetem ITO wiederholt. Diese Kombination ist in OLED-Strukturen verbreitet und kann, wie später gezeigt, auch für PCIC-Bauteile als anodischer Kontakt eingesetzt werden.

Die Ergebnisse der schichtdickenabhängigen AFM-Messungen sind in Abbildung 31 gezeigt. Die unbedampfte Oberfläche des PEDOT:PSS (Abbildung 31a) weist eine Oberflächenrauigkeit von 1.75 nm RMS („root mean square“) auf. Die ITO-Schicht wurde bedeckt, wie im gleichförmigen Phasenkontrast (Abbildung 31b) erkennbar wird (vgl. auch Abbildung 37a, b und Anhang A Abbildung 65). Einzelne Korngrenzen sind im Höhenkontrast allerdings noch zu sehen. Wird auf eine solche Oberfläche PCIC aufgedampft, ist die Oberfläche bei einer Schichtdicke von 32 nm nur zu 32% von Inseln bedeckt (Abbildung 31c). Dies kann im Vergleich zu Abbildung 30b, innerhalb derer die Inseln schon bei 26 nm auf Quarz beginnen zusammenzuwachsen, auf eine geringere Anzahl von Nukleationskeimen für das Schichtwachstum oder schlechtere Benetzung zurückgeführt werden. Auf einer vergleichbar großen Fläche liegen weniger, dafür aber mit einem mittleren Durchmesser von 251 nm und einer mittleren Höhe von 84 nm größere Inseln vor. Bei einer Schichtdicke von bereits 80 nm ist ein geschlossener Film zu beobachten (Abbildung 31e), verglichen mit ungefähr 150 nm, die dafür auf dem Quarzsubstrat benötigt wurden. Auf dem organischen Untergrund PEDOT:PSS ist es demnach möglich dünnere geschlossene Schichten zu erhalten, gut für eine Verwendung als Anode. Röntgendiffraktometrie an einem PCIC-Dünnschicht von 200 nm Schichtdicke (durchgeführt von Dr. Christoph Richter am Institut für Physikalische Chemie der JLU Gießen) zeigt nur einen breiten Reflex bei  $21.5^\circ$ , welcher dem bekannten Signal des amorphen Quarzuntergrunds entspricht.<sup>210</sup> Die Messung deutet, zusammen mit der glatten, gleichförmigen Oberfläche, auf einen amorphen Dünnschicht hin.



**Abbildung 32:** (a) Änderung der Absorbanz eines PCIC-Dünnschichtes auf Quarzglas (90 nm Schichtdicke) im Verlauf der Lagerung für drei Wochen im Dunkeln. Die Pfeile zeigen die Richtung der Veränderung an. (b) Veränderung des Absorbanzsignals bei 395.5 nm zweier im Dunkeln gelagerter PCIC-Dünnschichten. Ab 200 h tritt eine mit dem Auge erkennbare Trübung ein.

Während der Lagerung eines PCIC-Dünnsfilms im Dunkeln bei Laboratmosphäre (ca. 22 °C, 20% relative Luftfeuchtigkeit) tritt eine Veränderung der optischen Eigenschaften ein. Periodische Inspektion der Proben zeigt einen Verlust der Färbung hin zu einem milchigen Eindruck, welcher nach ca. einer Woche eintritt. Diese Veränderungen dauern ungefähr drei Wochen an, bis ein konstanter Zustand erreicht wird. Milchig erscheinende Domänen breiten sich während dieser Zeit auf der Filmoberfläche aus (vgl. Abbildung 32a, Inset). Das Verhalten wurde mittels Absorbanzspektroskopie nachverfolgt. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 32a gezeigt, zur einfacheren Interpretation wurde in Teil b die Intensität bei 395.5 nm gegen die Zeit aufgetragen. Der protokollierte Intensitätsverlust ist auf einen steigenden Anteil reflektierten Lichts  $R$  zurückzuführen: unter der Annahme von  $R = 0$  wird die Absorption  $A = 1 - T - R$  durch Messung der Transmission  $T$  bestimmt. Reflexion kann somit nicht von Absorption unterschieden werden. Eine (ansteigende) spektral unabhängige Absorption deutet jedoch wegen ihrer schwachen Wellenlängenabhängigkeit auf Reflexion hin. Messungen der Oberflächenmorphologie mittels AFM sind nach dieser Veränderung nicht mehr möglich. Daher wurde konfokale Lasermikroskopie eingesetzt um den Dünnsfilm zu charakterisieren. Abbildung 33 zeigt die Morphologie der Oberfläche. Diese ist mit kristallin erscheinenden, nadelförmigen Domänen bedeckt, welche die Reflexion verursachen. Es kann von einer Rekristallisation von PCIC-Dünnsfilmen ausgegangen werden.

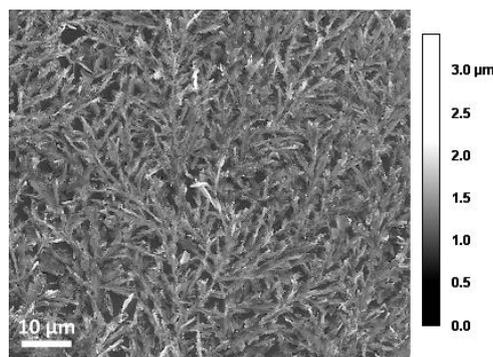


Abbildung 33: Aufnahme der Oberfläche eines für drei Wochen im Dunkeln gelagerten PCIC-Dünnsfilms auf Quarzglas mittels konfokaler Lasermikroskopie.

Die optische Absorption von frisch aufgedampften PCIC-Dünnsfilmen ähnelt stark der Extinktion in Lösung, was den amorphen Charakter der Filme bestätigt. Abbildung 34 zeigt den Absorptionskoeffizienten eines Dünnsfilms im direkten Vergleich. Einige vibronische Moden unterhalb von 370 nm sind durch den Einfluss der molekularen Interaktion etwas

---

hervorgetreten, besonders augenfällig ist jedoch eine bathochrome Verschiebung von 18.5 nm, sodass die optische Lücke im Dünnsfilm zu 2.77 eV bestimmt wird. Dies kann auf den Einfluss der geänderten dielektrischen Umgebung im Festkörper, bzw. auf intermolekulare Wechselwirkung zurückgeführt werden.

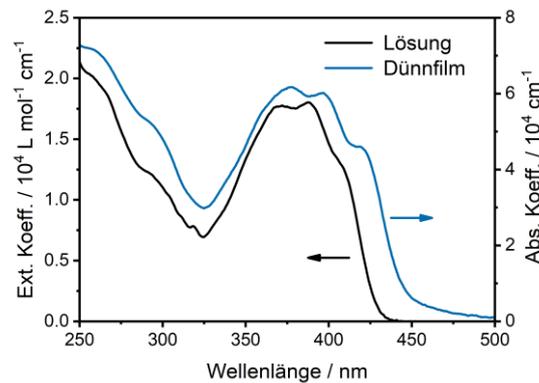
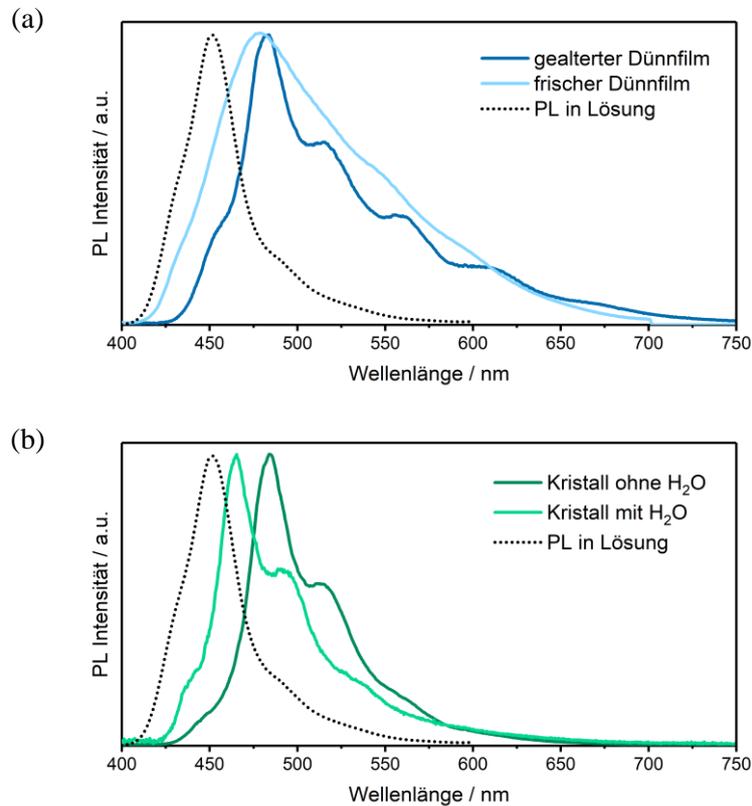


Abbildung 34: Vergleich der wellenlängenabhängigen Extinktions- und Absorptionskoeffizienten von PCIC.

Da Absorbanzspektren auf Grund des hohen Anteils an Streuung durch die Oberflächenrauigkeit mittels Transmissionsmessungen schwer zugänglich sind, wurden Photolumineszenzspektren des frischen und des gealterten Dünnsfilms aufgenommen. Diese sind in Abbildung 35a zusammen mit der Photolumineszenz der PCIC-Lösung aus Abbildung 28 gezeigt. Alle Spektren konnten an Luft aufgenommen werden; ein Quenching der Lumineszenz durch Sauerstoff scheint daher nicht, oder nur in geringem Maß, stattzufinden. Die Emission der verschiedenen Dünnsfilme zeigt klare Unterschiede. Der frisch aufgedampfte PCIC-Dünnsfilm zeigt ein breites Spektrum ohne hervortretende vibronische Feinstruktur, während die gealterte Probe eine deutliche Separation der vibronischen Maxima aufweist. Dies ist ein Anzeichen für definierte vibronische Moden im gealterten Film, wie sie für eine geordnete, kristalline Struktur zu erwarten sind. Demgegenüber bestätigt das breite Spektrum des frischen Films eine weniger strenge Nah-, bzw. Fernordnung entsprechend einer amorphen Struktur, wie schon zuvor aus den Ergebnissen der Röntgenbeugung und der optischen Absorption (Abbildung 34) geschlossen und ebenfalls in Übereinstimmung mit der im AFM gemessenen sehr glatten Oberfläche ohne erkennbare Domänen (vgl. Abbildung 30e). Für beide Dünnsfilme ist die Photolumineszenz gegenüber der in Lösung stark rotverschoben. Auf Grund der bathochromen Verschiebung der Absorption ist dieses Verhalten zu erwarten (vgl.

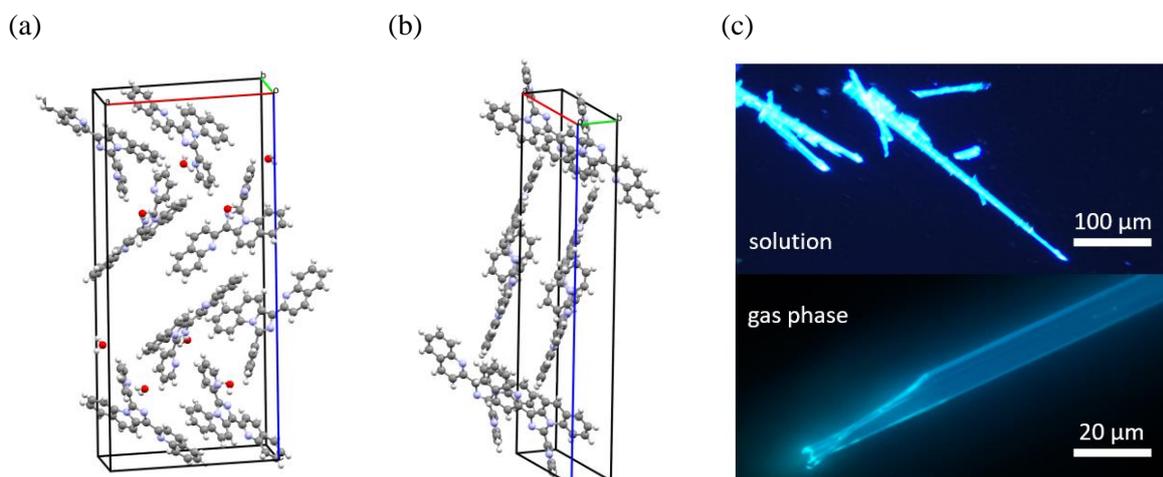
Abbildung 34). Das Maximum der Emission des gealterten Films liegt weiter zu längeren Wellenlängen hin verschoben, was auf eine stärkere intermolekulare Wechselwirkung im Kristall hinweist.



**Abbildung 35:** Normierte Photolumineszenzspektren von (a) frischen und gealterten PCIC-Dünnschichten auf Quarzglas und (b) von aus Lösung und durch Sublimation erhaltenen PCIC-Einkristallen, jeweils im Vergleich zur Emission einer PCIC/Chloroform-Lösung.

Zur weiteren Aufklärung wurden PCIC-Einkristalle präpariert und charakterisiert. Dazu wurde zum einen Lösungsmittelverdampfung (THF), zum anderen die Präparation aus der Gasphase per Sublimation gewählt. Die aus Lösung erhaltenen Einkristalle weisen eine orthorhombische Einheitszelle mit den Achsen  $a = 16.9220 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.89210 \text{ \AA}$ , und  $c = 37.6073 \text{ \AA}$  auf, die in Abbildung 36a gezeigt ist. Die Raumgruppe ist  $Pna2_1$ . Die Zelle enthält Wassermoleküle aus dem Kristallisationsprozess, welche eine typische Verunreinigung in THF sind. Durch Sublimation wurden erwartungsgemäß wasserfreie Kristalle erhalten. Deren Einheitszelle ist monoklin ( $P2_1/n$ ), mit den Achsen  $a = 11.1868 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.4013 \text{ \AA}$  und  $c = 36.303 \text{ \AA}$ , sowie dem Winkel  $\beta = 95.2564^\circ$ . Die Struktur ist in Abbildung 36b gezeigt. Mit  $1.39 \text{ g/cm}^3$  stimmt die daraus ermittelte Dichte in Näherung mit der aus der AFM Messung bestimmten überein; die

amorph angeordneten Moleküle im frischen Dünnschicht sind mit im Durchschnitt  $1.5 \text{ g/cm}^3$  dichter gepackt. Diese dichtere Packung führt jedoch nicht zur stärkeren optischen Kopplung der Übergangsdipole. Das in Abbildung 35b gezeigte Photolumineszenzspektrum des wasserfreien Einkristalls ist mit einem Maximum bei 485 nm ähnlich weit gegenüber dem des Lösungsspektrums ins Rote verschoben wie das der Dünnschichtproben. Die Abbildung zeigt eine gute Übereinstimmung der Peakposition beider Dünnschichtspektren mit der des wasserfreien Kristalls. Auch die vibronische Feinstruktur zeigt lokale Maxima an vergleichbaren Positionen, sodass der gealterte Dünnschicht als rekristallisiertes PCIC identifiziert werden kann. Die Photolumineszenz des wasserenthaltenden Kristalls liegt näher an der in Lösung gemessenen, da die intermolekulare Distanz, Wechselwirkung und Veränderung der dielektrischen Umgebung durch die dazwischenliegenden Wassermoleküle beeinflusst wird.



**Abbildung 36:** Einheitszellen von durch unterschiedliche Wachstumsmethoden entstandenen PCIC-Kristallen. (a) Lösungsmittelverdampfung. (b) Sublimation. Im Fall von (b) sind zwei benachbarte Einheitszellen gezeigt, um die Stapelordnung der Moleküle zu verdeutlichen. (c) Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen der Kristalle bei 365 nm Anregung.

Beide Kristallstrukturen sind in Abbildung 36 im Vergleich gezeigt. Innerhalb der durch Sublimation gewachsenen Einkristalle liegen die Chinolinyl-Gruppen mit einer Verdrehung von  $\pm 3.2^\circ$  gegenüber dem Imidazo[1,5-*a*]chinolin-Kern vor, wodurch ein nahezu planares Subsystem entsteht. Die Pyridyl-Gruppe ist dagegen um  $\pm 64.3^\circ$  aus der Ebene herausgedreht. Die das  $\pi$ -System enthaltenden Ebenen sind in einem Abstand von  $6 \text{ \AA}$  mit einer leichten Verschiebung parallel gestapelt. Demgegenüber wurde die Struktur der aus Lösung erhaltenen

Kristalle verändert, auch was die Konformation der Moleküle selbst betrifft. Die Chinolinyl-Gruppe ist in diesem Fall um  $+14.1^\circ$ , bzw.  $-15^\circ$  relativ zum Chromophorkern gedreht, wodurch sie schwächer mit dem  $\pi$ -Orbitalsystem wechselwirkt. Die Stapelordnung der PCIC Moleküle ist außerdem gestört. In beiden Fällen wird die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Molekülen verringert, weshalb die Differenz der Rotverschiebung in den Photolumineszenzspektren auftritt.<sup>211</sup>

Die ermittelten Moleküleigenschaften von PCIC bieten gute Voraussetzungen zur Untersuchung als Emittermolekül in OLED. Die blaue Photolumineszenz bei 452 nm hat eine Quanteneffizienz von 28% in Lösung. Mit der Bestimmung des HOMO bei  $-5.5$  eV und der optischen Lücke von 2.89 eV (2.77 eV im Dünnsfilm) ist die Grundlage zur passenden Wahl der elektrischen Kontaktmaterialien im Bauteil geschaffen. Dazu wurde außerdem das Wachstum einer geschlossenen PCIC-Schicht bei einer hinreichend geringen Dicke von 80 nm auf PEDOT:PSS, einem typischen Anodenkontaktmaterial gefunden. Frisch aufgedampfte Filme sind amorph, passend für die isotrope Emission von Licht. Weiterhin wurde eine Interaktion der Moleküle, bzw. von deren Übergangsdipolen in den festen Proben aufgezeigt, die auf eine elektronische Kopplung hinweist und eine gewisse Leitfähigkeit verspricht. Auf dieser Basis wird im nächsten Kapitel die Anwendung in OLED erprobt.

## 7.2 Elektrolumineszenz in PCIC-Testbauteilen

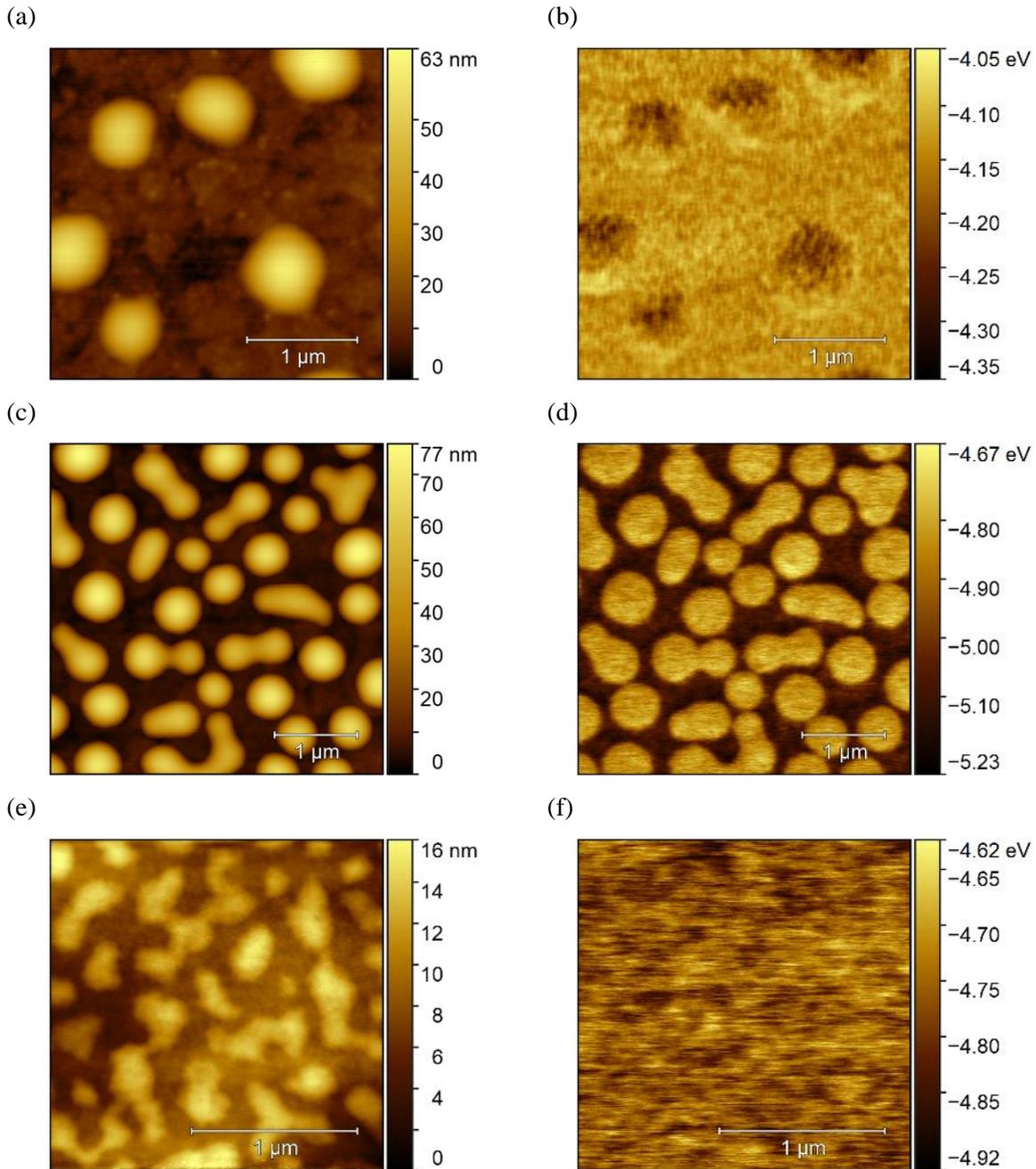
Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse wurden zusammen mit Clemens Geis in geteilter Erstautorenschaft publiziert.<sup>212</sup>

OLED-Testbauteile wurden angefertigt, um die Elektrolumineszenz von PCIC zu charakterisieren. Vertreter der IC (und IP) wurden bis dahin nicht in solchen optoelektronischen Bauteilen verwendet. Daher ist die Bauteilarchitektur, bzw. Schichtabfolge bewusst einfach gehalten, sodass ein Verständnis der Funktionsweise des Bauteils trotz des unbekanntem Emittermaterials möglich wird. Ziel ist eine leichte Zuordnung der Emissionswellenlänge zu Rekombinationsprozessen, sowie die Bestimmung der spektralen Form der Elektrolumineszenz. Nachfolgend soll zunächst die ausgangs gewählte Schichtstruktur diskutiert werden. Als Substratmaterial wurde mit ITO beschichtetes Glas gewählt, welches das bekannte Photolumineszenzspektrum transmittiert. Um die Oberflächenrauigkeit des ITO herabzusetzen und eine bessere Ladungsträgerinjektion durch Absenken der Austrittsarbeit zu ermöglichen, wurde eine dünne Schicht PEDOT:PSS aufgesponnen.<sup>111</sup> Deren Dicke beträgt ca. 50 nm, ermittelt mittels AFM an einer Schichtkante. Wie in Kapitel 7.1 gezeigt ergibt ein solches Substrat im PVD-Prozess eine geschlossene PCIC-Schicht ab ungefähr 80 nm Dicke. Zur Sicherheit wurden 100 nm PCIC aufgebracht. Auf der Seite des PEDOT:PSS-Kontakts können so, mit einer noch hinreichend gering abgeschätzten Barriere von 0.3 eV, Löcher injiziert werden (vgl. Tabelle 4). Zur Elektroneninjektion wurde BCP gewählt, zu dem sich eine größere Barriere von 0.6 eV abschätzen lässt. Da dieses Material in Kombination mit einer Aluminiumkathode vorteilhafte Grenzflächenzustände ausbildet, wurde eine solche Kathodenstruktur genutzt.<sup>58</sup>

Tabelle 4: Relevante Energiewerte zur Diskussion der Bauteilfunktion der hergestellten OLED.

	$E_{HOMO} / \phi$ eV	$E_{LUMO}$ eV
ITO	-4.65 <sup>111</sup>	-
PEDOT:PSS	-5.2 <sup>15,111</sup>	-
PVK	-5.8 <sup>111,115</sup>	-2.2 <sup>111</sup>
BCP	-6.5 ± 0.1 <sup>116</sup>	-3.1 ± 0.1 <sup>116,117</sup>
OXD-7	-6.5 <sup>119</sup>	-2.8 <sup>119</sup>
PCIC	-5.5	(-2.6)*

\*opt. Lücke von HOMO abgezogen



**Abbildung 37:** Rasterkraftmikroskopische Höhenkontraste und zugehörige KPFM-Aufnahmen von (a, b) ITO/PEDOT:PSS mit 10 nm PCIC, (c, d) ITO/PEDOT:PSS/PVK mit 10 nm PCIC und (e, f) ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCIC mit 3 nm BCP.

Um diese Annahmen im realen Bauteil zu überprüfen, wurden in Zusammenarbeit mit Clemens Geis schichtdickenabhängige KPFM-Messungen durchgeführt. Deren detaillierte Analyse ist in einer gemeinsamen Publikation und seiner Dissertation durchgeführt.<sup>200</sup> An dieser Stelle werden die Ergebnisse genutzt, um daran die Funktionsweise der OLED zu diskutieren.

Die Deposition von PCIC auf ITO/PEDOT:PSS führt bereits ab einer Schichtdicke von ca. 1 nm, d.h. im Bereich einer Monolage, zur Veränderung der Austrittsarbeit des Substrates. Die Austrittsarbeit des PEDOT:PSS, bestimmt zu  $5.09 \pm 0.03$  eV, wird auf ca. 4.3 eV herabgesetzt. Abbildung 37a und b zeigen lokal aufgelöst die Höhe und Austrittsarbeit einer 10 nm dicken PCIC-Schicht auf PEDOT:PSS. In Reproduktion der Ergebnisse aus Kapitel 7.1 ist die Ausbildung von PCIC-Inseln erkennbar. Die Austrittsarbeit der dazwischenliegenden Bereiche ist allerdings nahezu gleich zu der der Inseln. Dies deutet auf eine deckende Monolage PCIC und die Existenz eines starken Oberflächendipols zwischen PEDOT:PSS und PCIC hin.<sup>57,104</sup> Es liegt demnach ein Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus vor. Als Kontrollexperiment zeigt KPFM nach thermischer Desorption, dass zwar die PCIC-Inseln entfernt, jedoch die starke Bindung der Monolage nicht bei gleicher Temperatur (20 K über der Verdampfungstemperatur im PVD-Prozess) gelöst werden kann. BCP wächst auf PCIC ebenfalls im Stranski-Krastanov-Modus. Das Höhenprofil, sowie der KPFM-Kontrast eines 3 nm dicken BCP-Films auf ITO/PEDOT:PSS/PCIC ist in Abbildung 37e und f dargestellt. Auch hier zeigt sich zwischen den im Höhenprofil erkennbaren Inseln keine andere Austrittsarbeit als darauf. Die Austrittsarbeit des PCIC-Films wird um ca. 0.1 eV verändert, d.h. es bildet sich nur ein schwacher Oberflächendipol aus.

OLED mit einem ITO/PEDOT:PSS/PCIC/BCP/Al-Schichtsystem wurden hergestellt und charakterisiert. Die Strom-Spannungskennlinie ist in Abbildung 38a gezeigt. Das Bauteil stützt im betrachteten Spannungsbereich nur kleine Stromdichten unterhalb von  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Bei 21 V wurde Elektrolumineszenz detektiert (Abbildung 38b). Das Spektrum mit einem Maximum bei 475 nm entspricht weitgehend dem der Photolumineszenz eines PCIC-Dünnsfilms, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es der angestrebten Ladungsträgerrekombination innerhalb des Emitterfilms zuzuordnen ist. Die Intensität des emittierten Lichts ist verglichen mit alternativen Bauteilarchitekturen niedrig (vgl. auch Abbildung 40b) und es werden hohe Spannungen benötigt, um den Rekombinationsprozess zu aktivieren. Dies kann auf einen hohen Widerstand für die Ladungsträgerinjektion zurückgeführt werden. Unter Zuhilfenahme der KPFM-Analyse kann das Energieschema des Bauteils im Kurzschluss, d.h. nachdem sich die Fermi-Energien des Systems angeglichen haben, skizziert werden. Dieses ist in Abbildung 39a referenziert auf das Vakuumniveau der ITO-Schicht bei 0 eV gezeigt. Daraus können die durch Grenzflächeneffekte im realen Bauteil entstehenden Injektionsbarrieren entnommen werden. Der zwischen PCIC und PEDOT:PSS

entstehende, starke Oberflächendipol bewirkt eine gegenüber dem obigen Schätzwert deutlich erhöhte reale Injektionsbarriere von 1.24 eV. Vor allem Löcher können deshalb nur bei hohen Betriebsspannungen in den Emitter injiziert werden. Auf der kathodischen Seite wird eine Barriere für die Elektroneninjektion von 0.62 eV gemessen, die in Übereinstimmung mit dem detektierten kleinen Grenzflächendipol gut mit dem Schätzwert übereinstimmt und deutlich kleiner als die Barriere für Löcher an der Anode ist. Diese asymmetrische Injektion führt zu einer an die anodische Seite des Bauteils hin verschobenen Rekombinationszone.

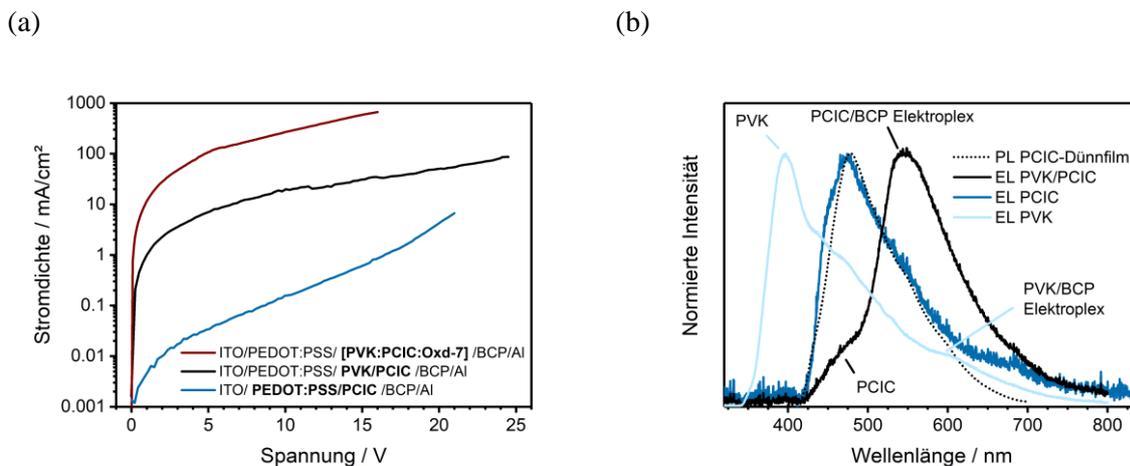


Abbildung 38: (a) Strom-Spannungskennlinien der in diesem Kapitel besprochenen OLED-Schichtsysteme. Die relevante Emitterschicht ist in der Legende hervorgehoben. (b) Normierte Elektrolumineszenzspektren von ITO/PEDOT:PSS/PVK/BCP/Al- (hellblau), ITO/PEDOT:PSS/PCIC/BCP/Al- (dunkelblau) und ITO/PEDOT:PSS/PVK/PCIC/BCP/Al- (schwarz) Schichtsystemen im Vergleich zu Photolumineszenz eines PCIC-Dünnsfilms (schwarz gepunktet).

Zur Verbesserung der Bauteilfunktion wurde eine Zwischenschicht aus PVK, mit einer tieferen HOMO-Energie von  $-5.8$  eV (vgl. Tabelle 4) verwendet. Diese hat eine Schichtdicke von ca. 25 nm, analog zu PEDOT:PSS mittels AFM ermittelt. Auf dieser Oberfläche zeigt PCIC ein reines Inselwachstum (Volmer-Weber-Modus) und einen heterogenen Kontrast der Austrittsarbeit, wie in Abbildung 37c und d an einer 10 nm dicken Schicht erkennbar. Im Bereich zwischen den Inseln liegt noch die ursprüngliche Austrittsarbeit des PVK von  $5.06 \pm 0.02$  eV vor. Weiterhin wird die Austrittsarbeit des PCIC oberhalb von 5 nm nicht von dessen Schichtdicke beeinflusst und liegt bei  $4.83 \pm 0.03$  eV. Im zugehörigen Energieschema, gezeigt in Abbildung 39b, entsteht daher keine signifikante Injektionsbarriere zwischen PVK und PCIC, was eine erleichterte Lochinjektion ermöglicht. Allerdings ist der Kontakt zwischen PEDOT:PSS und PVK nun durch eine Barriere von 0.63 eV erschwert.



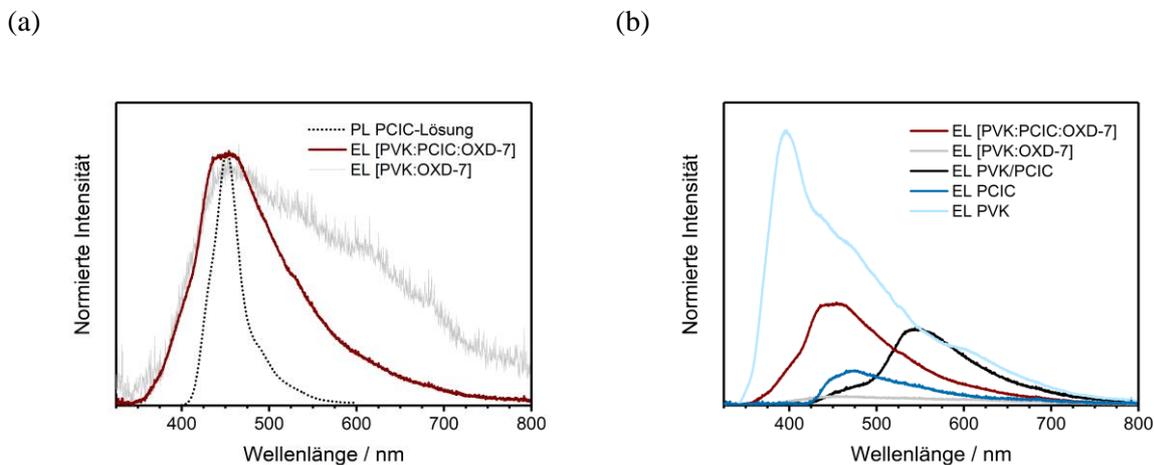
signifikant verändert. Der Hauptpeak erscheint bei 545 nm, begleitet von einem kleineren Signal bei 475 nm. Die Intensität der Elektrolumineszenz wurde insgesamt deutlich erhöht (vgl. Abbildung 40b).

Vergleicht man das Spektrum mit dem Photolumineszenzspektrum eines PCIC-Dünnsfilms und dem Elektrolumineszenzspektrum von ITO/PEDOT:PSS/PCIC/BCP/Al, kann das Signal bei 475 nm der Singulettrekombination im PCIC-Dünnsfilm zugeordnet werden. Die rotverschobene Emission bei 545 nm muss jedoch aus einem Rekombinationsprozess bei niedrigeren Energien entstammen, beispielweise aus Grenzflächenphänomenen wie einer Exciplex- oder Elektroplexbildung. BCP ist dafür bekannt solche Zustände auszubilden.<sup>114,213</sup> Die Energiedifferenz des BCP-LUMO (im Rahmen des in der Literatur gefundenen Fehlerbereichs bei 3.2 eV angenommen) und des PCIC-HOMO (5.5 eV) passt mit 2.3 eV, bzw. 540 nm gut dazu. Im Fall der ITO/PEDOT:PSS/PCIC/BCP/Al-OLED wird eine solche langwellige Emission nicht beobachtet, was darauf hindeutet, dass durch die hohe Barriere zur Lochinjektion nicht genug positive Ladungsträger an die Grenzfläche zu BCP gelangen. Wird die Lochbarriere durch Verwendung der PVK-Zwischenschicht reduziert, verschiebt sich die Rekombinationszone an die Grenzfläche zu BCP, wo nun die Barriere für Elektroneninjektion die größte im Bauteil ist. Die Rekombination an der Grenzfläche PCIC/BCP kann optisch nicht angeregt werden (s. Anhang A Abbildung 66), wodurch die Bildung eines Exciplexes ausgeschlossen werden kann. Damit kann das Signal bei 545 nm der Rekombination aus einem Elektroplex an der Grenzfläche PCIC/BCP zugeordnet werden. Vor diesem Hintergrund ist auch das Signal bei 475 nm plausibel. Auf Grund der vergleichbaren Injektion von BCP in PCIC (vgl. Abbildung 39a und b) ist auch Rekombination innerhalb der PCIC-Schicht möglich. Deren Emission ist jedoch um einen Faktor von ca. zwei gegenüber der ITO/PEDOT:PSS/PCIC/BCP/Al-OLED geringer (vgl. Abbildung 40b). Neben experimentellen Schwankungen kann dies auf eine verringerte Injektion in die PCIC-Schicht hindeuten.

Eventuell auftretende Elektrolumineszenz von PVK kann durch das vollständige Fehlen einer Emission unterhalb von 420 nm ausgeschlossen werden. Dies ist wichtig, weil somit das auftretende Lumineszenzsignal von PCIC bei anliegender Spannung nicht durch die Absorption dieses Emissionslichts und anschließende Photolumineszenz von PCIC erklärt werden kann, sondern nur aus der Elektrolumineszenz von PCIC bzw. PCIC/BCP stammt. Da der Detektor unterhalb des PVK-Films positioniert ist, sollte dieser bei isotroper Lichtemission ein

entsprechendes, der Singulettrekombination im PVK zuzuordnendes Signal detektieren. Die Rekombinationszone liegt somit klar oberhalb des PVK-Films, woraus eine hinreichende Ladungsträgerinjektion in den PCIC-Film gefolgert werden kann.

Zur Verbesserung des Stromtransports durch das Bauteil und um Rekombination an der PCIC/BCP-Grenzfläche zu vermeiden, wurde eine weitere, verbreitete OLED-Architektur an PCIC erprobt. Dazu wurde das Host-Guest-Prinzip auf Basis einer polymeren PVK-Matrix aus einer Publikation von Earmme et al. adaptiert.<sup>112</sup> Um gleichmäßigen Ladungstransport von Elektronen und Löchern im p-Typ PVK zu gewährleisten wurde dem Matrixmaterial außerdem OXD-7, ein Elektronentransportmaterial, beigefügt. Dessen LUMO bei  $-2.8$  eV sollte außerdem die Injektion von Elektronen in das PCIC-Molekül verbessern.

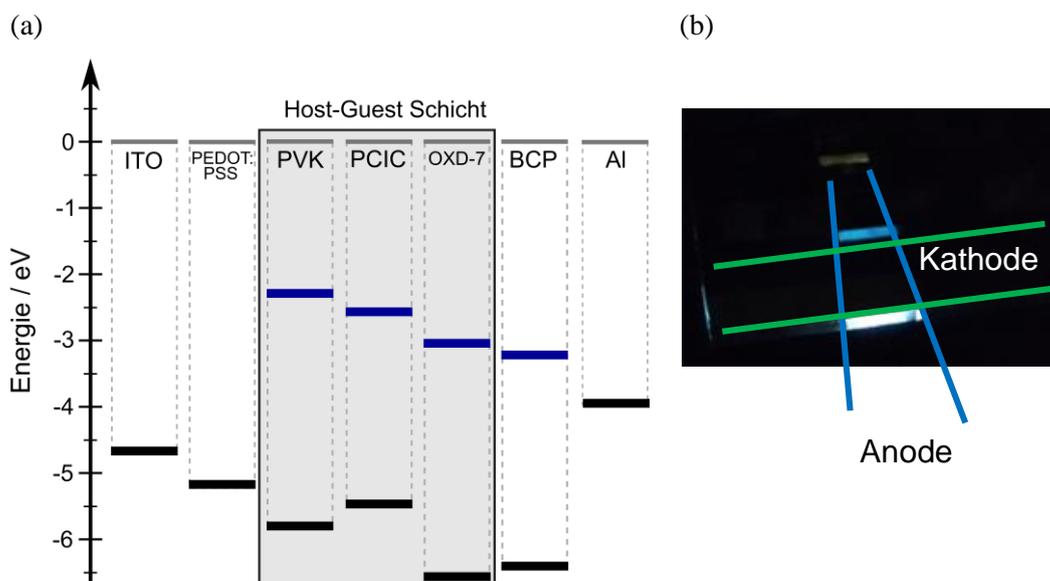


**Abbildung 40:** (a) Normierte Elektrolumineszenzspektren der ITO/PEDOT:PSS/[PVK:OXD-7]/BCP/Al- (grau) und ITO/PEDOT:PSS/[PVK:PCIC:OXD-7]/BCP/Al-OLED (rot). Zum Vergleich ist die Photolumineszenz von PCIC in Chloroformlösung (schwarz gepunktet) gezeigt. (b) Elektrolumineszenzspektren aller in diesem Kapitel vorgestellten Bauteile ohne Normierung.

Das anhand der bekannten Grenzorbitalniveaus erstellte Energieschema des Bauteils ist in Abbildung 41a gezeigt. Zunächst wurde zur Kontrolle ein Bauteil ohne PCIC im Emitterfilm hergestellt (ITO/PEDOT:PSS/[PVK:OXD-7]/BCP/Al). Dessen in Abbildung 40a gezeigte Elektrolumineszenz weist ein breites, schwaches Signal von 350 bis 800 nm auf (vgl. auch Abbildung 40b). Dies kann durch bimolekulare Rekombination zwischen OXD-7 und PVK, sowie abgeschwächte PVK-Lumineszenz und einen Anteil des PVK/BCP-Elektroplex (595 nm) erklärt werden (vgl. Abbildung 38b und Abbildung 40a). Werden kleine Mengen PCIC (1.3 Gewichtsprozent) von PCIC der Stammlösung zur Rotationsbeschichtung des Emitterfilms zugegeben, ändert sich das Spektrum der Elektrolumineszenz eines solchen

ITO/PEDOT:PSS/[PVK:PCIC:OXD-7]/BCP/Al-Bauteils deutlich (Abbildung 40a). Auch die Intensität der Elektrolumineszenz erhöht sich (Abbildung 40b). Die Onset-Spannung, ab der Licht emittiert wird, liegt bei vergleichsweise niedrigen 12 V und das Bauteil ermöglicht deutlich höhere Stromdichten gegenüber den anderen Schichtsystemen (Abbildung 38a). Dies zeigt die Verbesserung des Ladungstransports im Host-Guest-Design. Das Spektrum hat ein Maximum bei 440 bis 460 nm, kann der Singulettrekombination in PCIC zugeordnet werden und entspricht weitgehend der Photolumineszenz von gelöstem PCIC. Es scheint daher auf im Polymer verteilte, einzelne PCIC-Moleküle zurückzugehen. Außerdem sind möglicherweise zur spektralen Verbreiterung führende Anteile der [PVK:OXD-7]-Rekombination und Anteile der Lumineszenz von PCIC-Aggregaten enthalten. In den unterschiedlichen hier vorgestellten Bauteilarchitekturen am Beispiel von PCIC ist erkennbar, dass sich die hier untersuchte Verbindungsklasse der IP und IC prinzipiell als Emmitter in OLED eignet.

Abbildung 41b zeigt eine Fotografie einer ITO/PEDOT:PSS/[PVK:PCIC:OXD-7]/BCP/Al-OLED im Betrieb. Die zur Kontaktierung verwendeten Elektrodenstreifen sind durch farbige Begrenzung (grün, blau) markiert. Am Schnittpunkt der Elektroden ist das an der Seite des Glassubstrats austretende, blaue Licht der Elektrolumineszenz erkennbar. Der Detektor ist unterhalb dieses Schnittpunktes direkt auf die Diode ausgerichtet. Auf der anderen Seite des Schnittpunktes ist ein abgeschwächter, am Glassubstrat reflektierter Lichtstreifen zu sehen.



**Abbildung 41:** (a) Energieschema der ITO/PEDOT:PSS/[PVK:PCIC:OXD-7]/BCP/Al-OLED, aufgestellt anhand der bekannten Energieniveaus im Bauteilschichtsystem mit offenem Stromkreis. (b) Fotografie einer in dieser Arbeit hergestellten OLED im Betrieb. Die Elektrodenstreifen (vgl. Abbildung 24) sind farblich markiert. Die OLED wurde im Messaufbau zur Charakterisierung (vgl. Abbildung 26) von schräg oben fotografiert.

### 7.3 Imidazo[1,5-a]pyridine und -chinoline im Vergleich

*Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse stammen aus einer Kooperation mit Jasmin Martha Herr am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität und sind in einem eingereichten Manuskript unter meiner Erstautorenschaft zusammengefasst. Die Synthese der IP/IC wurde im Institut für Organische Chemie durchgeführt. Optische Spektren in Lösung und zyklische Voltammetrie sind zum Teil im kombinierten Vertiefungs- und Spezialisierungsmodul von Carina Rössiger, dessen physikalischer Teil von mir betreut wurde, und zum Teil von mir aufgenommen worden. Die DFT-Rechnungen wurden von Harald Locke, Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Kristalle wurden von mir und J. M. H. präpariert und spektroskopisch charakterisiert. Deren Struktur wurde von S. Katao am Nara Institute for Science and Technology bestimmt. Messungen der Fluoreszenzlebensdauer wurden in Zusammenarbeit mit J. M. H. durchgeführt. Dünnfilme und OLED wurden von mir präpariert und charakterisiert. Im nachfolgenden Kapitel ist meine Interpretation der Ergebnisse dargestellt.*

Nachdem PCIC als elektrolumineszenter Lumophor charakterisiert werden konnte, stellt sich die Frage, ob weitere Vertreter der bis dahin wenig untersuchten IC, sowie IP ebenfalls geeignete (elektro-optische) Eigenschaften im Hinblick auf eine Verwendung als Emittermaterial aufweisen. In diesem Kapitel werden Charakteristika von IP und IC verglichen, die durch gezielte Veränderungen der Molekülstruktur und des Funktionalisierungsmusters ausgehend vom IP-Chromophor bereitgestellt wurden. Die dabei untersuchten Moleküle IP1 bis IP5 und IC1 bis IC5 sind in Tabelle 1 (s. auch Abbildung 19) gelistet. Der Einfluss verschiedener Substituenten an R und R' wurde untersucht. Insbesondere ist dabei die Konjugation der  $\pi$ -Orbitale von Interesse, da diese sich stark auf die in der organischen Elektronik relevanten Moleküleigenschaften auswirkt.<sup>208</sup> Dies wird beispielsweise im Vergleich von IP1 und IP4, durch Austausch einer Phenyl- mit einer Naphthalenylgruppe an R, oder von IP4 zu IC1, durch Austausch des IP hin zum IC-Chromophorkern deutlich. Phenyl- und Naphthalenylgruppen werden außerdem durch Pyridyl- und Chinolinygruppen ersetzt (IP1 zu IP3, IC1 zu IC2). Zusätzlich zur bekannten Verschiebung der Orbitalenergien zu stärkerer Bindung der Elektronen durch den Stickstoff im Ring zeigt sich in dieser Arbeit ein Einfluss auf die Molekülkonformation.<sup>215</sup> Fluorierung (IC4, IC5), sowie Methoxylierung (IP2) hat positive Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften von IP gezeigt.<sup>183</sup>

Wie bereits am Beispiel PCIC (IC3), wurden die molekularen Eigenschaften zunächst in Lösung bestimmt. Abbildung 42 zeigt exemplarische Extinktionsspektren (s. Anhang B für die übrigen Spektren). Die daraus abgeleiteten Werte sind in Tabelle 5 protokolliert. Die optische

Lücke wurde wie in Kapitel 7.1 bestimmt. Zum Vergleich der Oszillatorstärke des Übergangsdipols wurde hier das Spektrum von  $2 \cdot 10^4$  bis  $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (500 nm bis 333 nm) integriert, anstatt es mit Gaussfunktionen anzufitten. Das in Kapitel 7.1 beschriebene Verfahren konnte nicht auf alle erhaltenen Spektren angewendet werden, da beispielsweise im Fall von IP1 oder IP2 auf Grund der gleichförmigen spektralen Form nur eine willkürliche Anzahl an vibronischen Übergängen angenommen werden kann (vgl. Abbildung 42).

IP1 zeigt eine breite, flache Extinktion ohne klares Maximum. Die Oszillatorstärke  $f$  von 0.09 entspricht noch der eines  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs. Der Austausch einer Phenyl- mit einer 4-Methoxyphenylgruppe hat keinen signifikanten Einfluss mit  $f = 0.10$ . Werden Pyridylgruppen an R und R' eingeführt erhöht sich  $f$  stark, beispielsweise im Vergleich von IP1 zu IP3, oder von IP4 zu IP5.

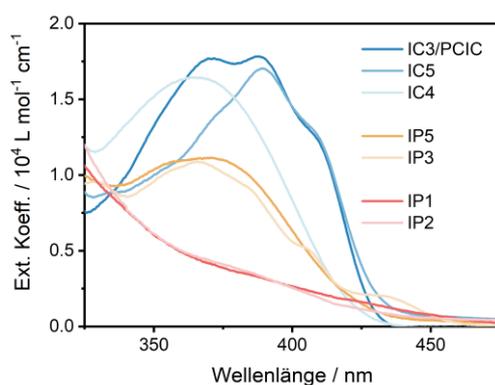
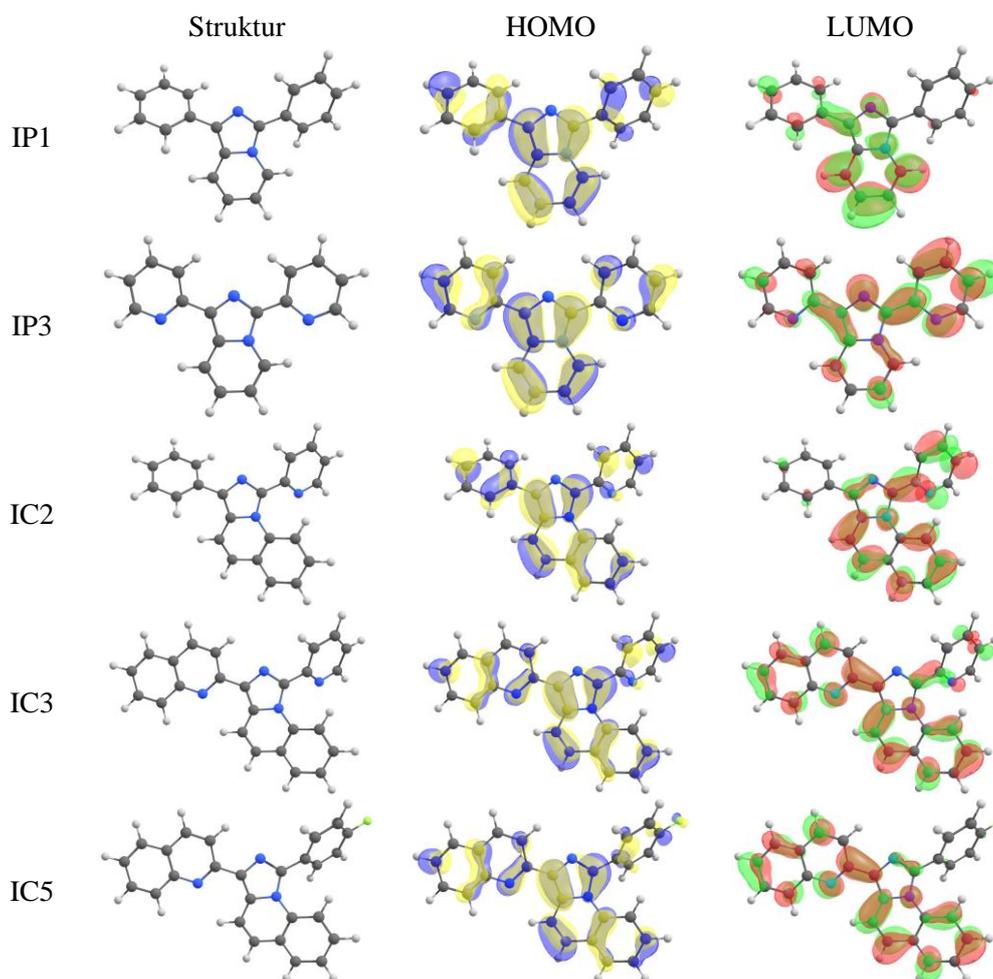


Abbildung 42: Extinktionsspektren exemplarisch ausgewählter IP und IC in Chloroform (0.1 mmol/L).

Die Konformation des Moleküls, berechnet im Grundzustand, ist in Abbildung 43 für eine exemplarische Auswahl an IP/IC gezeigt (s. Anhang B für weitere). Durch das Stickstoffatom an Position 2 in R oder R' (IP3, IP5, IC2, IC3, IC5) liegt das  $\pi$ -System der Seitengruppe in der gleichen Ebene wie der IP/IC-Chromophorkern. Dies ist wahrscheinlich der fehlenden Abstoßung zwischen dem zuvor am dortigen Kohlenstoff gebundenen und dem am IP/IC-Kern gegenüberliegenden Wasserstoffatom zuzuschreiben. Weiterhin kann eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff und dem polarisierten benachbarten Wasserstoffatom am IP/IC-Kern möglich sein.<sup>216</sup> Das eindeutigste Beispiel dieser Konformationsänderung durch Einbringen von Stickstoff in R und R' ist zwischen IP1 und IP3 in Abbildung 43 zu sehen.



**Abbildung 43:** Mittels DFT berechnete Konformation niedrigster Energie, sowie HOMO und LUMO ausgewählter IP und IC.

Die Planarisierung beeinflusst direkt die Stärke des optischen Übergangs durch Vergrößerung des effektiven  $\pi$ -Systems und durch stärkeren Überlapp der Wellenfunktionen von Grundzustand und angeregtem Zustand (s. Abbildung 43 LUMO als Näherung). Im Fall von IP1 ist das HOMO über das komplette Molekül ausgedehnt, während das berechnete (leere) LUMO nur am Kern und einer der Substituentengruppen R/R' konzentriert ist. HOMO und LUMO in IP3 sind auf das ganze Molekül verteilt. Gemein ist allen IP eine optische Lücke  $E_{opt}$  von  $2.80 \pm 0.08$  eV.

Wird der Chromophorkern von IP zu IC hin getauscht, erhöht sich  $f$  signifikant (IP4 zu IC1) und kann durch Stickstoff an Position 2 der Ringe an R und R' noch weiter gesteigert werden (IC1 zu IC3). Die DFT Rechnungen zeigen, dass für alle IC R' aus der Ebene des restlichen Moleküls herausgedreht vorliegt (bspw. IC5 in Abbildung 43). Es existiert eine sterische

Hinderung, hervorgerufen durch das Wasserstoffatom an Position 6 des IC-Kerns (vgl. Abbildung 19). HOMO und LUMO befinden sich vorwiegend zentriert entlang des planaren Teils des Molekülsystems (Kern und R). Ein Wasserstoffatom an Position 2 von R' (IC5) führt zu einer stärkeren Verdrehung von R' als es im Fall einer Pyridylgruppe zu beobachten ist (IC2, IC3). Der Anteil von R' an den Grenzorbitalen ist abhängig von dessen Drehung. Für IC2 wechselt das LUMO sogar von R' auf R. Auch im Fall der IC liegt die optische Lücke  $E_{opt}$  relativ konstant bei  $2.91 \pm 0.03$  eV, ist damit allerdings deutlich größer als für die kleineren IP.

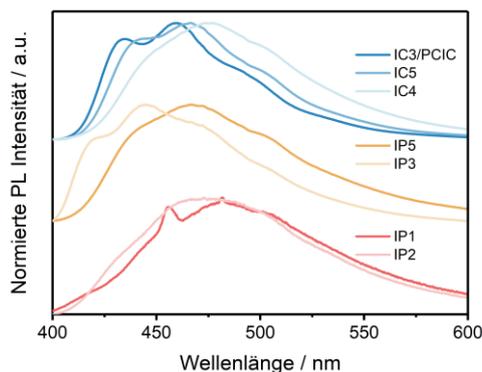
**Tabelle 5:** Zusammengefasste, aus den Extinktions- und Photolumineszenzspektren ermittelte Kennwerte für IP und IC.

	Extinktion			Photolumineszenz		
	$\lambda_{a.e.}$ nm	$E_{opt}$ eV	$f$	Kante nm	Max. nm	$\eta_{PL}$ %
IP1	454	2.73	0.09	401	481	9
IP2	438	2.83	0.09	407	473	8
IP3	459	2.70	0.16	401	444	9
IP4	433	2.86	0.10	408	479	11
IP5	427	2.90	0.16	410	467	12
IC1	424	2.92	0.17	417	473	30
IC2	421	2.95	0.19	411	463	14
IC3	430	2.88	0.27	412	460	28
IC4	423	2.93	0.23	418	476	28
IC5	432	2.87	0.23	414	467	35

Photolumineszenzspektren exemplarisch ausgewählter IP und IC sind in Abbildung 44 gezeigt (s. Anhang B für weitere). Die Emissionskante wurde jeweils durch linearen Fit bestimmt und ist zusammen mit der Position des Maximums und der Quanteneffizienz  $\eta_{PL}$  in Tabelle 5 gelistet. Die Photolumineszenzspektren ähneln einander mit einer Kante bei  $410 \pm 6$  nm, welche dem Trend von  $\lambda_{a.e.}$  folgt. Enthält R' Stickstoff an Position 2, ist das Spektrum zu höheren Energien hin verschoben; eine rigidere Molekülkonformation kann zu solchem Verhalten, d.h. niedrigeren Stokes-Shifts, führen.

$\eta_{PL}$  skaliert mit der Oszillatorstärke  $f$ , insbesondere im Vergleich von IP zu IC. Die Intensität der Emission hängt von der Besetzung des angeregten Zustands ab, welche direkte Konsequenz der Absorptionsintensität bei angenommen konstanter nicht-strahlender Desaktivierung ist. In der Abwesenheit solcher Desaktivierungsprozesse kann die Lebensdauer (invers proportional zu  $f$ ) des angeregten Zustands nach Strickler-Berg genähert werden.<sup>26,92</sup> Für niedrige  $\eta_{PL}$  bei hoher  $f$  (IP3, IP5, IC2, schwächer IC3) scheint daher eine nicht-strahlende Rekombination stärker präsent zu sein, als es für IC1, IC4 und IC5 gemessen wird. Ein Stickstoffatom in R' führt daher zu erhöhter nicht-strahlender Desaktivierung im Fall der betrachteten Moleküle.

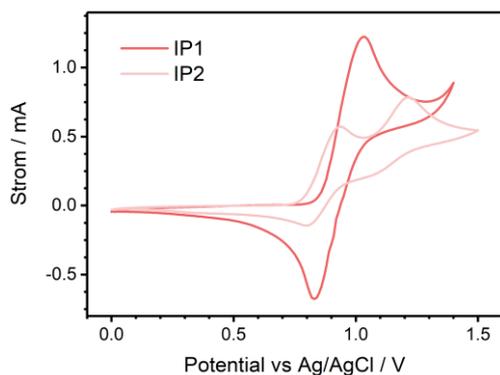
## 7. Ergebnisse und Diskussion



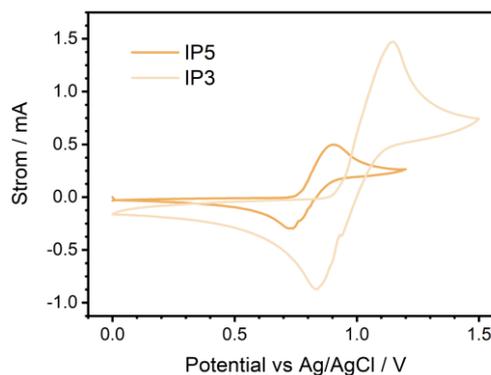
**Abbildung 44:** Photolumineszenzspektren exemplarisch ausgewählter IP und IC in Chloroform (0.1 mmol/L), angeregt jeweils beim Maximum der Extinktion zwischen 300 - 450 nm (vgl. Abbildung 42).

Im Kontext einer Verwendung innerhalb von OLED Strukturen muss die energetische Position der Grenzorbnaleneaus bekannt sein um geeignete Kontaktmaterialien auswählen zu können, bzw. um Rückschlüsse auf Injektionsbarrieren zu ziehen. Dazu wurde Zyklovoltammetrie durchgeführt. Exemplarische Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 45 und Abbildung 46 gezeigt (s. Anhang B für weitere). Daraus wurden Oxidationspotentiale (bei reversiblen Wellen), -onsets ( $E^{ox}$ ,  $E_{onset}^{ox}$ ) und HOMO-Energien  $E_{HOMO}$  bestimmt, welche in Tabelle 6 zusammengefasst sind. Mittels DFT errechnete Werte für HOMO- und LUMO-Energien ( $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ), sowie die Lücke  $E_{GAP}$  dazwischen sind ebenfalls gegeben.

(a)



(b)



**Abbildung 45:** Zyklovoltammogramme ausgewählter IP (5 mmol/L) in 0.1 mol/L TBABF<sub>4</sub>/DMF bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s.

Die untersuchten IP zeigen alle chemisch reversible Oxidationswellen unter der Annahme gleichmäßiger kinetischer Einflüsse in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung der Potentialänderung. Der Onset der Oxidation der IP liegt bei  $480 \pm 57$  mV vs Fc/Fc<sup>+</sup>. Unterschiedliche Substitutionsmuster führen nicht zu signifikanten Änderungen, mit der Ausnahme der 4-Methoxyphenylgruppe im Fall von IP2. Die Methoxygruppe hat einen elektronenschiebenden Effekt (+I-Effekt), welcher zu weniger positiven  $E_{onset}^{ox}$  und einem erhöhten  $E_{HOMO}$  führt. IP2 zeigt außerdem eine zweite Oxidationswelle, die der reversiblen Oxidation der funktionalen Gruppe zugeordnet werden kann.

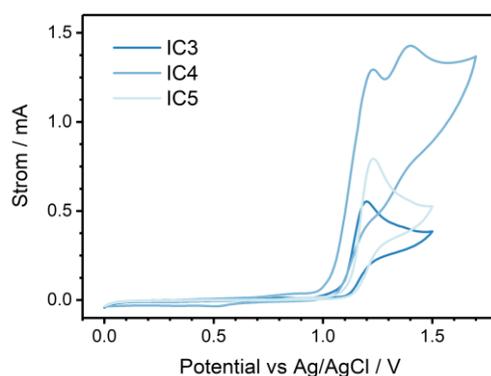


Abbildung 46: Zyklovoltammogramme ausgewählter IC (5 mmol/L) in 0.1 mol/L TBABF<sub>4</sub>/DMF bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s.

Die Oxidation der in dieser Arbeit untersuchten IC erfolgt irreversibel, wie bereits in Kapitel 7.1 für PCIC/IC3 gefunden. Eine Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit kann in einigen Fällen noch geringe Re-Reduktionswellen zum Vorschein bringen. Die Systematik deutet darauf hin, dass die chemische Reaktion am oxidierten IC, bzw. an dessen Chromophorkern stattfindet, da IP nicht betroffen sind. Die  $E_{onset}^{ox}$  der IC liegen mit  $660 \pm 60$  mV vs Fc/Fc<sup>+</sup> bei höherem positiven Potential als für IP, weshalb das HOMO zu niedrigeren Energien verschoben ist. DFT-Rechnungen zeigen, dass das HOMO am IC-Kern und an R konzentriert ist und, zusammen mit der Verdrehung von R', ein deutlich verändertes elektronisches System im Vergleich zu IP vorliegt. IC1 und IC4 weisen eine zweite Oxidationswelle auf, welche, auch im Vergleich zu IC2 und IC5, vermutlich auf die Naphthalenylgruppe zurückzuführen ist.

## 7. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 6:** Zusammengefasste, aus den Zyklovoltammetriemessungen und durch DFT ermittelte Kennwerte für IP und IC.

	Zyklovoltammetrie			DFT		
	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ V*	$E^{\text{ox}}$ V*	$E_{\text{HOMO}}$ eV	$E_{\text{HOMO}}$ eV	$E_{\text{LUMO}}$ eV	$E_{\text{GAP}}$ eV
IP1	0.50	0.37	-5.30	-5.24	-1.47	3.77
IP2	0.39	0.34	-5.19	-5.09	-1.40	3.69
IP3	0.56	0.46	-5.36	-5.27	-1.53	3.74
IP4	0.50	0.39	-5.30	-5.18	-1.54	3.64
IP5	0.45	0.37	-5.25	-5.21	-1.55	3.66
IC1	0.60		-5.40	-5.28	-1.73	3.55
IC2	0.73		-5.53	-5.35	-1.79	3.56
IC3	0.70		-5.50	-5.39	-1.92	3.47
IC4	0.59		-5.39	-5.38	-1.85	3.53
IC5	0.69		-5.49	-5.45	-1.97	3.48

\*vs. Fc/Fc<sup>+</sup>

Der Trend der berechneten Energien passt gut zu den im elektrochemischen Experiment gemessenen Werten. Im Mittel besteht eine Abweichung von  $135 \pm 80$  meV zwischen Rechnung und Experiment. Da DFT an isolierten Molekülen ohne dielektrische Umgebung durchgeführt wurde und Lösungsmittelleffekte, eventuell Aggregatbildung sowie intermolekulare Wechselwirkungen im Experiment enthalten sind, ist eine Abweichung zu erwarten. Die Energiedifferenz  $E_{\text{GAP}}$  beträgt  $3.7 \pm 0.05$  eV für IP und wird auf  $3.5 \pm 0.04$  eV für IC reduziert. Der klare Trend ist unter Anbetracht der stark unterschiedlichen Funktionalisierung bemerkenswert. Die Verringerung von  $E_{\text{GAP}}$  deutet erhöhte Delokalisierung der Elektronen im  $\pi$ -System an, welche im Hinblick auf die Vergrößerung des Ringsystems zu erwarten ist. Unterschiedliche Substituenten scheinen vor allem in Bezug auf ihren Einfluss auf das  $\pi$ -System des Moleküls relevant zu sein; insbesondere ist der Unterschied von IP zu IC hervorzuheben. Die experimentell zugängliche Lücke zwischen Grund- und angeregtem Zustand  $E_{\text{opt}}$  (s. Tabelle 5) liegt für IP bei  $2.80 \pm 0.08$  eV und ist für IC leicht vergrößert mit  $2.91 \pm 0.03$  eV. Ein Vergleich zu  $E_{\text{GAP}}$  suggeriert eine stärkere Stabilisierung des elektronisch angeregten Zustands in IP.

Analog zu Kapitel 7.1 wurden zur Charakterisierung der Festkörpereigenschaften zunächst Kristalle präpariert, auch um später von diesem hochgeordneten Verbund der Moleküle auf Dünnschichten zurückzuschließen. Es wurden für die Strukturbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von IP1, IP2, IC3, IC4 und IC5 erhalten. Die Einheitszellen sind in Abbildung 47 gezeigt. Die Dichte im Kristallgitter von IP1 ( $1.332$  g/cm<sup>3</sup>) und IP2 ( $1.333$  g/cm<sup>3</sup>) ist etwas geringer als es für die IC, d.h. IC3 ( $1.390$  g/cm<sup>3</sup>), IC4 ( $1.412$  g/cm<sup>3</sup>) und IC5 ( $1.421$  g/cm<sup>3</sup>), der Fall ist. Die Moleküle sind in den IP Einkristallen

etwas weniger dicht gepackt. Wird die Konformation eines einzelnen Moleküls in der Einheitszelle betrachtet, entspricht diese in guter Übereinstimmung der durch DFT berechneten. Die Konformation des isolierten Moleküls scheint zu großen Teilen im Festkörper bestehen zu bleiben, was für eine geringere intermolekulare Wechselwirkungsenergie gegenüber den intramolekularen Bindungsverhältnissen spricht. Die Verdrehung von R' im Fall der IC, sowie die Planarisierung von R und R' durch Stickstoff an Position 2 kann in Bestätigung der Ergebnisse der DFT beobachtet werden. Sowohl für IP1 als auch für IP2 sind R und R' gegenüber dem Chromophorkern verdreht, während beispielsweise R in IC5 planar zum IC-Kern ist. R und R' an IC3 verhalten sich ähnlich im Vergleich zu IC4.

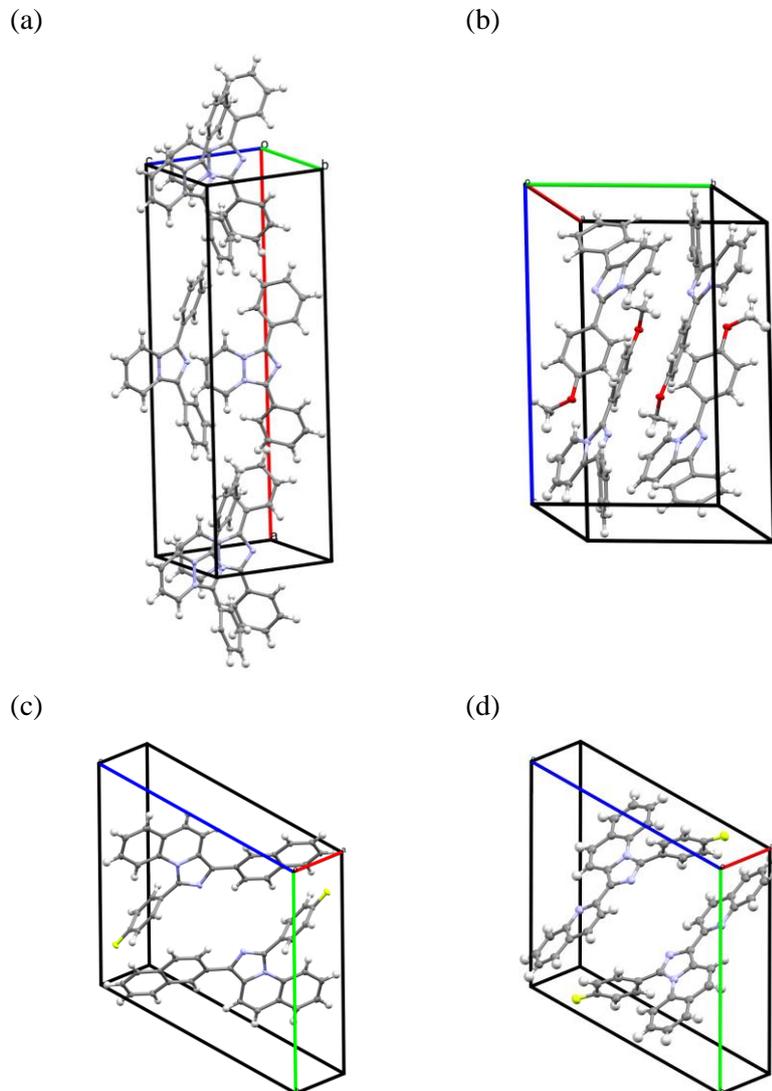
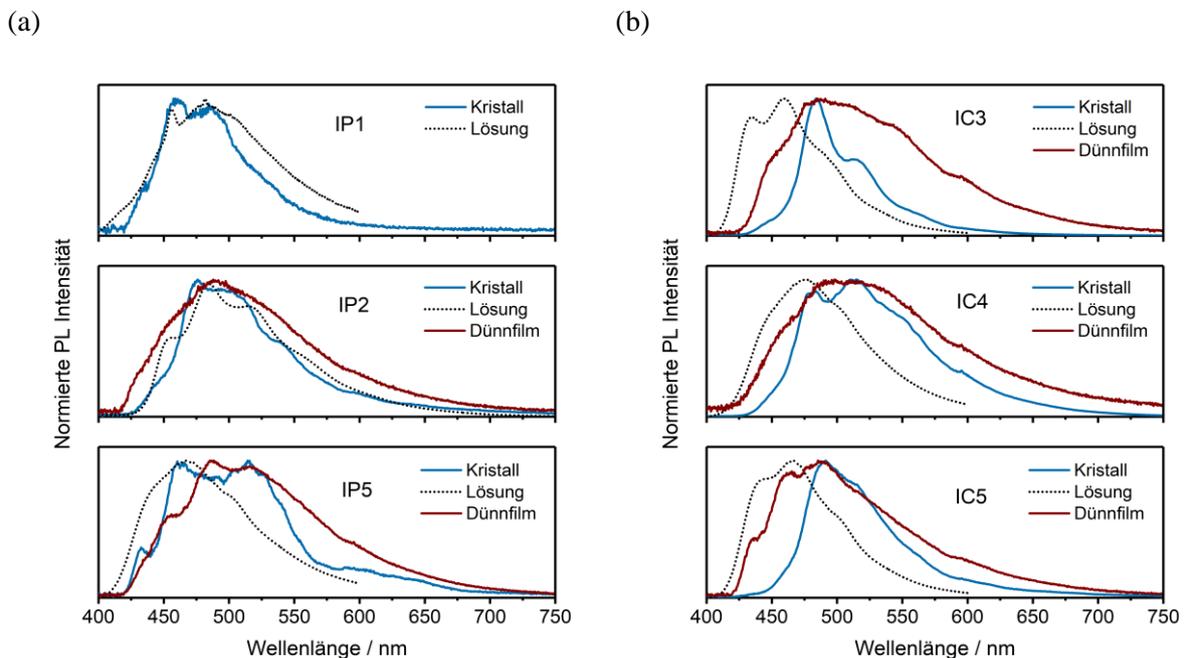


Abbildung 47: Einheitszellen von (a) IP1, (b) IP2, (c) IC4 und (d) IC5.

---

In der Einheitszelle von IP1 sind alle Moleküle in eine Richtung orientiert, sodass die IP-Kerne entlang einer Reihe angeordnet sind. In orthogonaler Richtung, d.h. in Richtung der Kohlenstoff p-Orbitale des Chromophorsystems, stapeln die IP1 Moleküle nicht koplanar. Zum einen besteht ein Winkel zwischen den Molekülen und zum anderen eine, nicht ganz parallele, Verschiebung um eine halbe IP-Kernlänge. Im Kristallgitter von IP2 sind die Chromophorkerne ungefähr zueinander orientiert, allerdings auch nicht eindeutig parallel verschoben stapelnd in Bezug auf die  $\pi$ -Systeme. Die Stapelebene wird durch eine von R' gebildete Ebene von der nächsten getrennt. Eine Beschreibung der Kristallstruktur von IC3/PCIC ist in Kapitel 7.1 zu finden; die aus R' und dem IC-Kern gebildete, große Anteile der Grenzorbitale enthaltende, Ebene stapelt (weitgehend) parallel zueinander. Ähnlich dazu ist die Anordnung der IC4 und IC5 Moleküle im Kristallgitter. Ein gegenüberliegendes Arrangement aus IC-Kernen und R ist zwischen zwei Molekülen zu erkennen. Diese sind alternierend um das Molekülzentrum rotiert und getrennt vom dazwischenliegenden R'. Die Drehung von R' bestimmt die Separation der Stapelebene, welche für IC5 geringer ist. Das Vorhandensein planarer Bereiche in der Molekülkonformation hat einen signifikanten Einfluss auf die Kristallstruktur der IP und IC. Eine präferentielle gegenüberliegende Orientierung der die Grenzorbitale/ $\pi$ -Systeme enthaltenden Ebenen stabilisiert die Struktur.



**Abbildung 48:** (a) Normierte Photolumineszenzspektren von IP1, IP2 und IP5, aufgenommen an Molekülen in Chloroformlösung (schwarz gepunktet), Einkristallen (blau), sowie Dünnschichten (rot). (b) Analoge Messungen an IC3/PCIC, IC4 und IC5.

Die Photolumineszenz des kristallinen Materials wurde durch Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 48 im Vergleich zur Photolumineszenz der Moleküle gelöst in Chloroform und zu Dünnschichtproben auf Quarzglas gezeigt. Daraus ausgewertete Emissionskanten und Positionen des Maximums sind in Tabelle 7 gegeben. In Kapitel 7.1 wurde bereits der starke Einfluss der Kristallstruktur auf die Photolumineszenzwellenlänge, bzw. Position des Maximums von IC3/PCIC im Vergleich zu in Lösung aufgenommenen Spektren diskutiert. Ein vergleichbares, der intermolekularen Wechselwirkung und Kopplung von optischen Übergangsdipolmomenten zuzuschreibendes Verhalten wird auch für IC4 und IC5 gefunden. Dies passt zur ähnlichen Stapelung der  $\pi$ -Systeme im Kristall. Durch die von  $R'$  bestimmten Abstände der Stapelebenen zeigt sich in Konsequenz eine stärkere Rotverschiebung für IC5 im Vergleich zu IC4. IP1, IP2 und IP5 zeigen keine signifikant rotverschobene Lichtemission. Für IP1 und IP2 kann dies direkt in Bezug auf das nicht parallele Arrangement der Chromophorkerne im Kristall gesehen werden. Für IP5, dessen Kristalle zu klein zur Strukturbestimmung wuchsen, könnte ein ähnlicher Zusammenhang bestehen.

Tabelle 7: Zusammengefasste, aus den Absorptions- und Photolumineszenzspektren ermittelte Kennwerte für Dünnschichten und Kristalle der IP und IC.

	Dünnschicht Abs.		Dünnschicht PL		Kristall PL	
	Kante nm	$E_{opt}$ eV	Kante nm	Max. nm	Kante nm	Max. nm
IP1	-	-	-	-	417	472
IP2	443	2.80	413	489	427	489
IP5	434	2.86	419	488	420	496
IC3	446	2.78	427	484	429	484
IC4	436	2.84	420	498	430	512
IC5	448	2.77	421	485	445	491

Dünnschichten von IP2, IP5, IC3, IC4 und IC5 wurden unter gleichen Bedingungen durch PVD auf Quarzglas aufgebracht. Deren Photolumineszenz ist ebenfalls in Abbildung 48 zu finden. IP1 konnte nicht mittels PVD verdampft werden (vgl. Kapitel 7.1). Das Spektrum von IP2 ähnelt dem am Kristall und in Lösung aufgenommenen, wobei jedoch die vibronische Feinstruktur kaum ausgeprägt ist und die Bande insgesamt verbreitert ist. Der Dünnschicht von IP5 zeigt ein Spektrum mit stärker ausgeprägter Aufspaltung, welches noch etwas weiter rotverschoben gegenüber dem Lösungsspektrum erscheint als das Kristallspektrum. Gemessen an der hochenergetischen Flanke ist jedoch die selbe Rotverschiebung zu erkennen. IC3-, IC4- und

IC5-Dünnsfilme emittieren Licht mit zu kristallinen Proben vergleichbarem Zentrum des Spektrums. Die hochenergetische Flanke der Photolumineszenz liegt jeweils näher an der des in Lösung aufgenommenen Spektrums. Außerdem findet die Lichtemission über einen breiteren Wellenlängenbereich als die des Kristalls statt und zeigt bis auf IC5 geringer ausgeprägte Aufspaltung. Dies deutet auf eine abgeschwächte optische Kopplung oder weniger wohl definierte vibronische Feinstruktur in den Dünnsfilmen hin, wie sie durch eine polykristalline oder amorphe Struktur hervorgerufen würde.

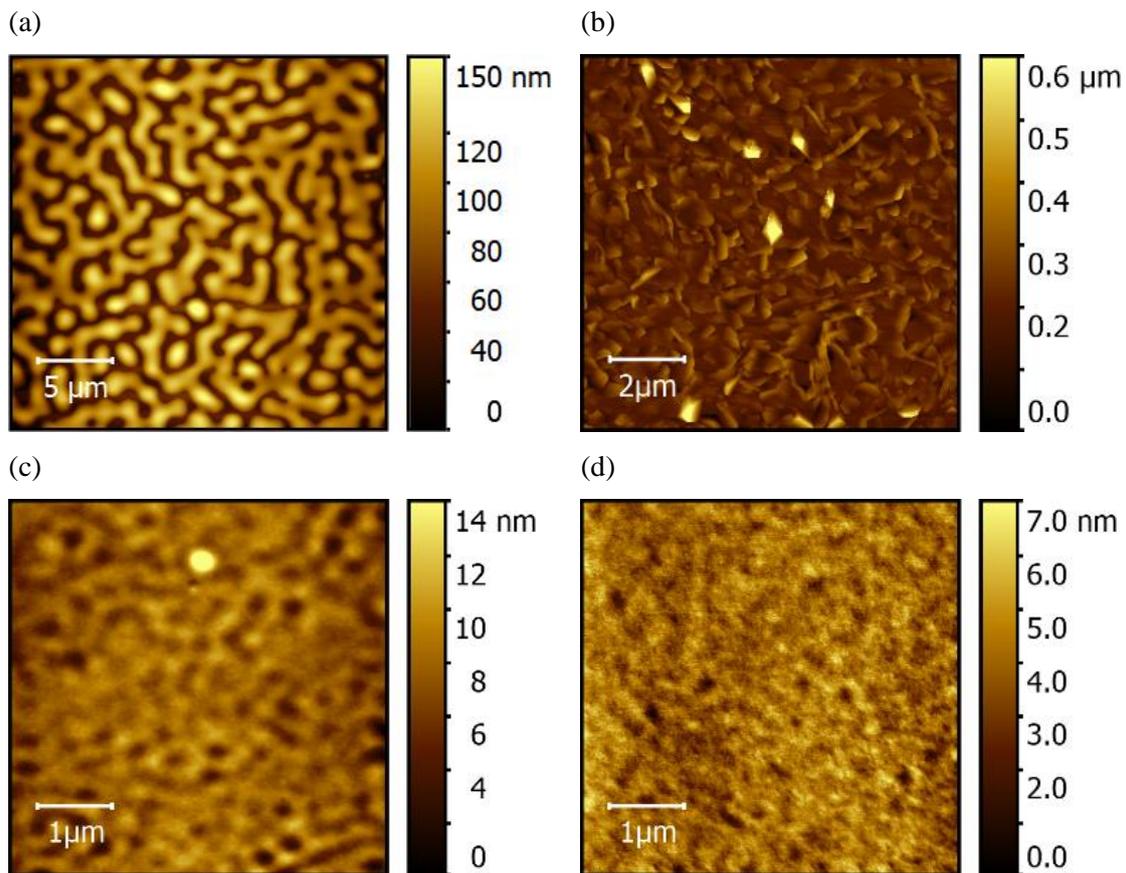


Abbildung 49: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von Dünnsfilmen auf Quarzglas: (a) IP2 (60 nm). (b) IP5 (210 nm). (c) IC4 (160 nm). (d) IC5 (80 nm).

Weitere Indizien für die Dünnsfilmstruktur können durch Charakterisierung der Oberflächenmorphologie gewonnen werden. Rasterkraftmikroskopie an den Dünnsfilmen ist für IP2, IP5, IC4 und IC5 in Abbildung 49 gezeigt (IC3 s. Abbildung 30). Bei einer Schichtdicke von 210 nm, bestimmt aus dem Maximum des Höhenhistogramms der Aufnahme, zeigt IP5 eine von plattenförmigen Domänen bestimmte Struktur, die durch ihre

---

wohldefinierten Kanten auf kristallines Wachstum hindeutet. Dies passt zu den Photolumineszenzspektren für Dünnschichten und Kristalle, die einen ähnlichen Wellenlängenbereich, rotverschoben gegenüber der Lösung, abdecken. Es kann daher auf ein polykristallines Wachstum geschlossen werden. IP2 ähnelt in seiner Oberflächenstruktur IC3 (vgl. Abbildung 30c). Die Aufnahme wurde bei einer mittleren Schichtdicke von ca. 60 nm erstellt, wiederum durch das Volumen der Körner bestimmt. Auch IC4 und IC5 haben den geschlossenen Filmen von IC3 ähnliche Oberflächen. In Abbildung 49 gezeigte Aufnahmen bei ca. 160 nm (IC4) und 80 nm (IC5) weisen eine geschlossene, glatte Oberflächenmorphologie auf. Insbesondere IC5 bildet diese bei deutlich geringerer Schichtdicke als IC3 aus (beide auf Quarzglas). Für IP2, IC4 und IC5 kann daher von einer eher amorphen Filmstruktur ausgegangen werden.

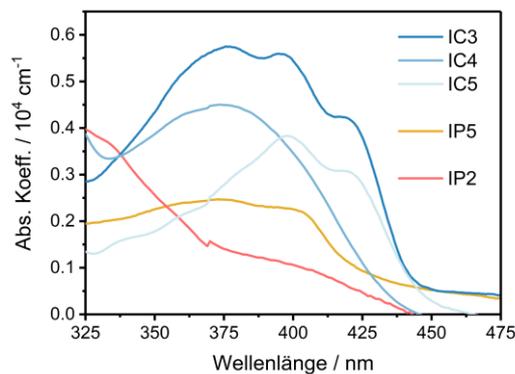


Abbildung 50: Absorptionskoeffizienten von IP/IC-Dünnschichten auf Quarzglas im Vergleich.

Die Absorbanz der Dünnschichten wurde bestimmt und auf die Schichtdicke normiert (s. Abbildung 50). Die optische Lücke zwischen Grund- und angeregtem Zustand wird für IC3, IC4 und IC5 im Vergleich zu den Spektren der gelösten Moleküle um je ca. 10 meV kleiner. Dies passt in guter Übereinstimmung zu der (erwarteten) verstärkten optischen Kopplung innerhalb der Dünnschichten dieser Moleküle, wie auch in den Photolumineszenzspektren beobachtet. IP2 und IP5 zeigen keine Verringerung dieses Energieabstands. Die Absorptionskoeffizienten folgen dem in Lösung beobachteten Trend der molaren Extinktion:  $IC > IP5 > IP2$ . Bei genauerer Betrachtung werden die Effekte der intermolekularen Wechselwirkung deutlich. In Lösung zeigen IC3, IC4 und IC5 nahezu gleiche maximale Extinktion, während der Dünnschicht von IC3 einen deutlich höheren Absorptionskoeffizienten aufweist. Im Vergleich der molaren Volumina der Einheitszelle in den Kristallen weist IC3 keine dichtere Packung auf

---

(267.9 cm<sup>3</sup>/mol für IC3, 275.1 cm<sup>3</sup>/mol für IC4 und 274.1 cm<sup>3</sup>/mol für IC5). Unter der Annahme eines ähnlichen Dichtetrends im Dünnfilm und vergleichbarem Einfluss der dielektrischen Umgebung könnte diese höhere Absorption auf eine erhöhte intermolekulare Wechselwirkung zurückführbar sein. Diese wurde für PCIC bereits anhand der Photolumineszenz der Dünnfilme festgestellt (s. Abbildung 48b).

Ein Vergleich zwischen den mittels TCSPC am Dünnfilm und in Lösung bestimmten Lebensdauern des angeregten Zustands ermöglicht eine direkte Diskussion der Stärke des Übergangsdipols. Die Messungen an gelösten Molekülen wurden dazu mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion  $\sim \exp(-t/\tau)$  angefitet. Für Dünnfilme führte eine biexponentielle  $\sim a \cdot \exp(-t/\tau_1) + (1 - a) \cdot \exp(-t/\tau_2)$  Funktion zu einer besseren Beschreibung. Da weitere Anhaltspunkte zur Identifikation der beteiligten Zerfallsprozesse nicht vorliegen, wurde zur Auswertung der nach  $a$  gewichtete Mittelwert verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 gelistet, eine grafische Darstellung befindet sich in Anhang B Abbildung 73. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist für IP5, IC3, IC4 und IC5 im Dünnfilm niedriger als in Lösung. Dies ist auf eine gesteigerte nicht-strahlende Rekombination durch intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörperverbund zurückzuführen. Auf IC3 scheint dies einen noch deutlich gesteigerten Effekt zu haben, die Lebensdauer ist auf rund 25% reduziert. Alternativ kann diese deutliche Abweichung auch durch eine höhere Oszillatorstärke  $f$  und die, daraus in Näherung nach Strickler-Berg folgend, gesteigerte strahlende Rate erklärt werden. Bereits in Lösung zeigt IC3 die höchste Oszillatorstärke  $f$  (Tabelle 5) und die Absorption des Dünnfilms ist, gegenüber IC4 und IC5 ebenfalls erhöht (Abbildung 50), was für einen positiven Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung im Dünnfilm auf die strahlende Rate spricht.

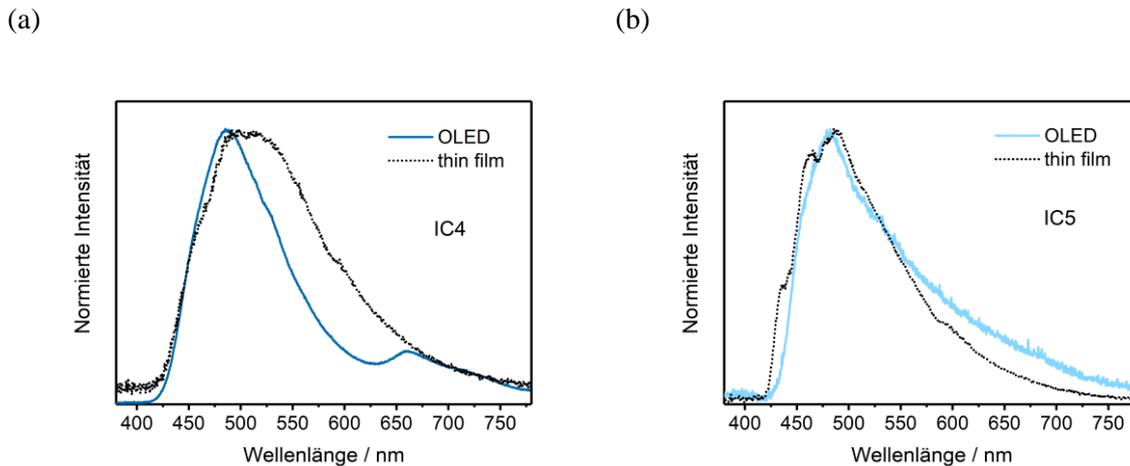
Tabelle 8: Ermittelte Fluoreszenzlebensdauern für IP und IC in Chloroformlösung und im Dünnfilm.

	Lösung		Dünnfilm				
	$\tau$ ns	chi <sup>2</sup>	$\tau_1$ ns	$\tau_2$ ns	$a$	chi <sup>2</sup>	$\tau_{avg}$ ns
IP1	3.9	35.5					
IP2	2.3	18.5	2.2	5.3	0.70	1.4	2.3
IP5	2.1	9.4	1.7	6.3	0.84	3.6	1.9
IC3	1.9	6.5	0.5	5.3	0.98	3.7	0.5
IC4	2.3	8.8	1.8	6.4	0.91	3.4	1.9
IC5	2.3	14.5	1.3	6.3	0.72	10.6	1.8

Innerhalb der in diesem Kapitel beschriebenen Studie wurde, beginnend mit dem einfachsten Vertreter IP1, der Einfluss der Größe des Ringsystems an R und R', sowie durch Vergrößerung des Chromophorkerns von IP zu IC diskutiert. Oszillatorstärke und Quanteneffizienzen wurden ausgehend von IP1 verbessert und liegen im Fall der IC bei signifikant höheren Werten. Zusätzlich können sich Pyridyl- und Chinolinygruppen an R und R' gegenüber Phenyl- und Naphthalenylgruppen positiv auf die Oszillatorstärke der optischen Übergänge auswirken, da eine Planarisierung der Molekülkonformation eintritt. Weiterhin sind IC durch hohe Oxidationspotentiale stabiler gegenüber Oxidation als IP, welche jedoch zumindest in elektrochemischen Experimenten chemisch reversibles Oxidationsverhalten zeigen. Funktionalisierung an R und R' hat auf die Lage der Oxidationspotentiale einen geringeren Einfluss als der Wechsel des Chromophorkerns. DFT-Rechnungen zeigen eine präferentielle Konzentration der Grenzorbitale von IC auf den aus IC-Kern und R bestehenden planaren Molekülteil, welcher in der Kristallstruktur nahezu parallel stapelt. Daraus ergibt sich eine Kopplung der Übergangsdipole, die sich auch auf die Lumineszenz auswirkt und darüber hinaus auch eine erhöhte Leitfähigkeit durch elektronische Kopplung in kristallinen Domänen verspricht. IC sind somit ein vielversprechendes, von den IP abgeleitetes Motiv im Moleküldesign von Lumophoren. IC3/PCIC ist unter den betrachteten Kandidaten der stärkste Lichtabsorber im Dünnsfilm und zeigt Photolumineszenzcharakteristika in Lösung, die es als vielversprechendes Emittiermaterial identifizieren, was in die in Kapitel 7.2 betrachteten ersten IC-OLED mündete. IC5 hat demgegenüber eine höhere Quanteneffizienz (Tabelle 5) und bildet bei dünnerer Filmdicke geschlossene Schichten, was es ebenfalls für eine technische Anwendung qualifiziert. Seine Grenzorbitale sind bezüglich ihrer energetischen Lage zu IC3/PCIC vergleichbar. Auch IC4 ist auf Grund seiner zu IC3 vergleichbaren Eigenschaften von Interesse.

Daher wurde die Moleküle unter gleichen Bedingungen wie zuvor in Kapitel 7.2 in einem ITO/PEDOT:PSS/IC/BCP/Al-Schichtsystem als OLED verarbeitet. Es ergibt sich für IC5 analog zu IC3 eine weitgehend der Photolumineszenz der Dünnsfilme entsprechende Elektrolumineszenz (Abbildung 51b). IC4 zeigt zwei Besonderheiten (s. Abbildung 51a). Zum einen existiert im Elektrolumineszenzspektrum ein Signal bei 660 nm (1.88 eV), bei dem es sich unter Umständen um die Rekombination eines Elektroplexes zwischen IC4 und BCP handeln könnte. Die Energiedifferenz zwischen dessen LUMO (3.2 eV, Tabelle 4) und dem HOMO von IC4 (5.4 eV, Tabelle 6) passt mit 2.2 eV (564 nm) allerdings nur schlecht.

Grenzflächendipole sowie Bandverbiegungen könnten sich hier bei näherer Analyse des Kontakts als relevant herausstellen, wie zuvor bei IC3/PCIC (Kapitel 7.2) gesehen. Weiterhin ist das Elektrolumineszenzsignal schmäler als die Dünnschicht-Photolumineszenz; die vibronischen Moden der Photolumineszenz sind jedoch schwach ausgeprägt auch im vom Bauteil emittierten Spektrum wiederzufinden.



**Abbildung 51:** (a) Normiertes Elektrolumineszenzspektrum einer ITO/PEDOT:PSS/IC4/BCP/Al-OLED (blau) im Vergleich zur Photolumineszenz eines IC4-Dünnschichtfilms (schwarz gepunktet). (b) Analog erhaltene Spektren unter Verwendung von IC5.

Im direkten Vergleich der Elektrolumineszenzintensität bei gleichem Strom, d.h. gleicher Ladungsträgeranzahl, zeigt sich, dass die OLED mit IC4 ungefähr doppelt so stark Licht emittiert. Unter dem Gesichtspunkt molekularer Charakteristika ist dieser Unterschied zu IC5 nicht plausibel. Eine starke Variation innerhalb der Ergebnisse einer OLED-Serie (je sechs Dioden) deutet an dieser Stelle auf experimentelle Schwankungen hin und ist demnach der in der Entwicklung befindlichen, noch nicht vollständig optimierten Präparation und Charakterisierung der Bauteile geschuldet.

Auch Host-Guest-Systeme (ITO/PEDOT:PSS/[PVK:IC:OXD-7]/BCP/Al) sind mit anderen IP bzw. IC als dem in Kapitel 7.2 untersuchten IC3 umsetzbar. In dieser Bauteilarchitektur ist kein reiner Emitter-Dünnschichtfilm nötig, weshalb auch IP1 als Repräsentant einfacher IP zum Vergleich eingesetzt werden kann. Die zugehörigen Elektrolumineszenzspektren sind in Abbildung 52 gezeigt. Dabei wurde auf die Lage des Elektroplexes (595 nm) zwischen PVK und BCP normiert, welcher in allen Spektren aufgrund weitgehend gleicher energetischer Verhältnisse in den Grenzflächen in weitgehend konstanter Intensität auftreten sollte.<sup>114,213,214</sup>

## 7. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Beimischung der IP und IC in geringen Prozentanteilen hat vermutlich nur einen kleinen Einfluss. Im Gegensatz zu den OLED mit reinem Emittier-Dünnsfilm ist eine deutlich bessere Vergleichbarkeit des Emittierfilms gegeben.

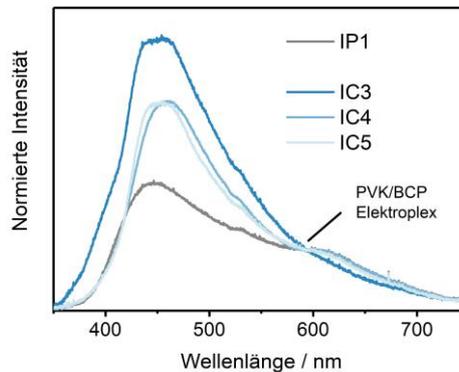


Abbildung 52: Normierte Elektrolumineszenzspektren von Host-Guest-OLED der Struktur ITO/PEDOT:PSS/[PVK:X:OXD-7]/BCP/Al-OLED. X steht für das verwendete Emittiermaterial (IP1, IC3, IC4 oder IC5). Zur Normierung wurde, unter im Text beschriebenen Annahmen, die dem PVK/BCP-Elektroplex zugeordnete Wellenlänge von 595 nm verwendet, welcher in allen OLED mit weitgehend gleicher Intensität auftreten sollte.

Auch hier zeigt sich, ein bezüglich der Peakposition weitgehend der Photolumineszenz der Moleküle in Lösung entsprechendes Spektrum. Trotz innerhalb der betrachteten IC höchster Quanteneffizienz in Lösung (Tabelle 5) zeigt IC5 nicht die stärkste Elektrolumineszenz. Die Intensität folgt dem Trend der Oszillatorstärke des optischen Übergangs (IC4, IC5:  $f = 0.23$ , IC3:  $f = 0.27$ ). Dies passt auch unter Einbezug von IP1 ( $f = 0.09$ ). Eine mögliche Ursache kann in einer durch Einbetten der Emittiermoleküle in die Polymermatrix geänderten nicht-strahlenden Übergangsrate liegen. Die Quanteneffizienz im Host-Guest-Film würde sich somit gegenüber der in Lösung bestimmten ändern.

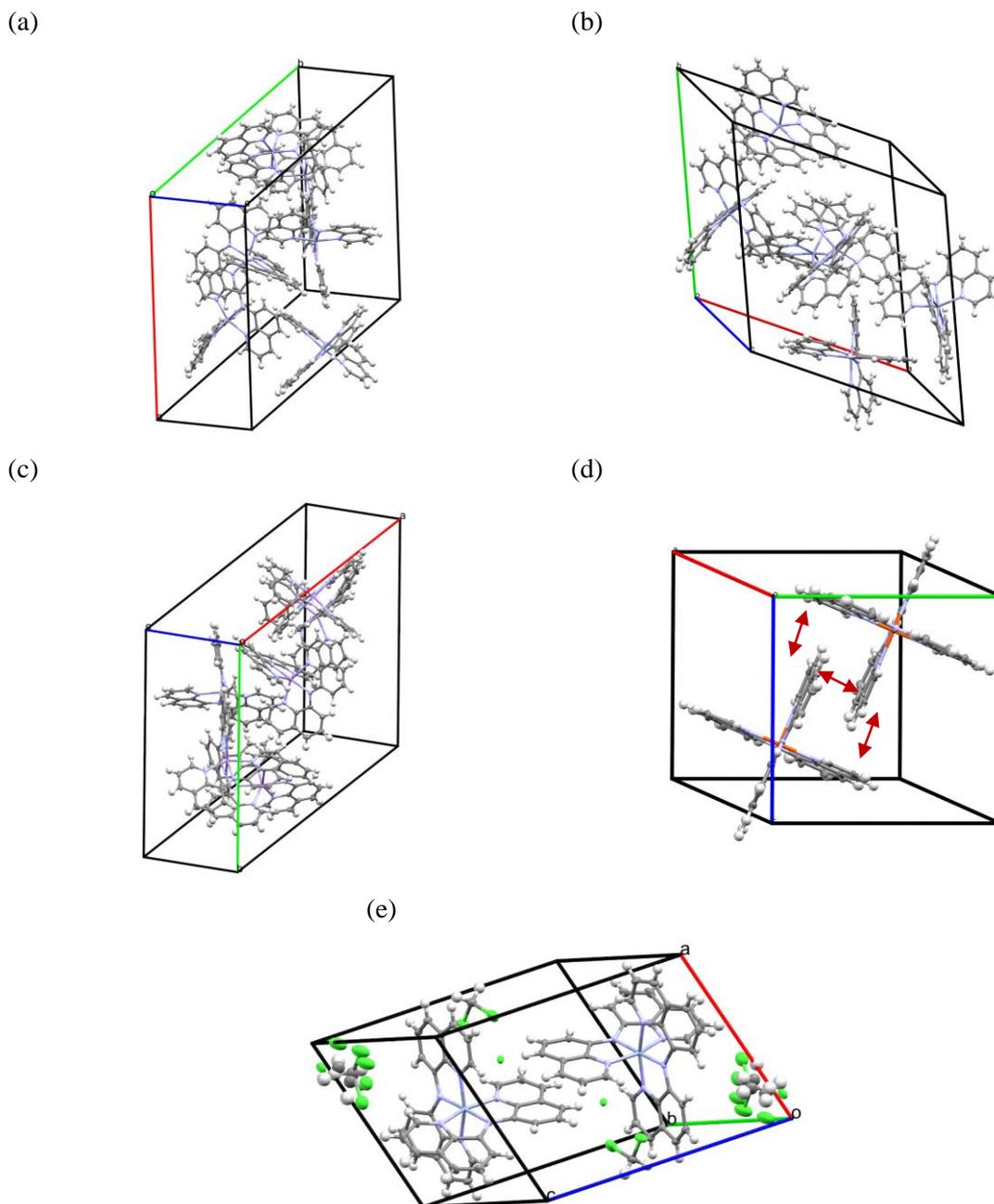
### 7.4 Metall bis(bis(8-chinoliny)amid) Komplexe für OFET

*Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse sind Teil einer Kooperation mit Harald Locke am Institut für Organische Chemie der JLU Gießen, deren Ergebnisse auch in einem eingereichten Manuskript geteilter Erstautorenschaft zusammengefasst sind. H. L. synthetisierte die Komplexe und führte die DFT-Rechnungen durch, deren Ergebnisse hier zum weiteren Verständnis verkürzt berichtet werden. Kristalle wurden von H. L. und zum Teil von mir aus Lösung präpariert. Die Sublimation zur Herstellung lösungsmittelfreier Kristalle wurde von mir durchgeführt. Die XRD-Strukturbestimmung erfolgte durch Dr. J. Becker am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der JLU Gießen. Alle weiteren Experimente, sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden von mir durchgeführt.*

Innerhalb dieses Kapitels werden die in Kapitel 5.2 eingeführten, neuartigen Metall bis(bis(8-chinoliny)amid) Komplexe untersucht. Dazu werden, analog zu den zuvor betrachteten IP und IC, sowohl Moleküleigenschaften überprüft, als auch Kristalle und Dünnschichten charakterisiert. Das Ziel ist eine Diskussion ihrer Verwendbarkeit als organischer Halbleiter in OFET, wozu erste Testbauteile hergestellt wurden.

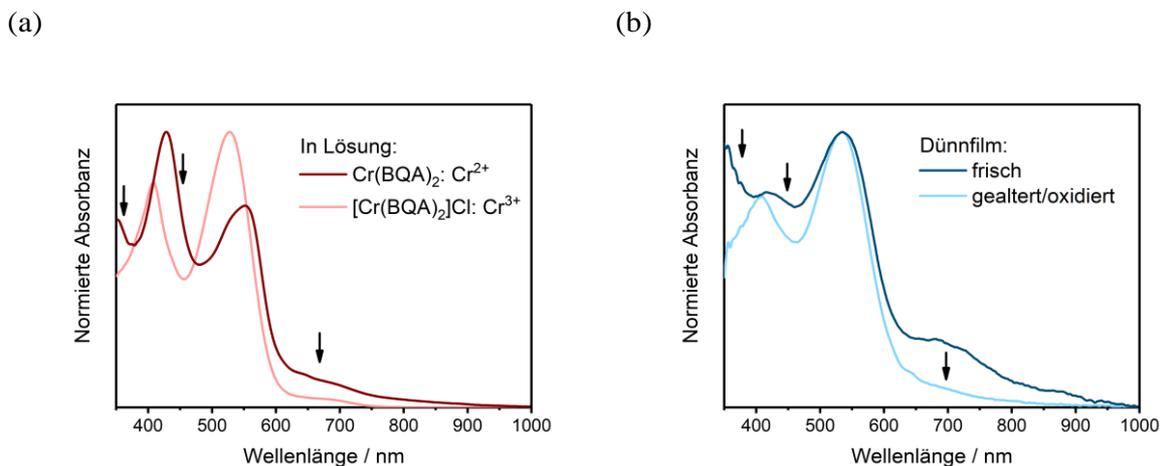
Zunächst ist die Validierung des vorgeschlagenen Arrangements der Moleküle innerhalb des Festkörpers von vorrangigem Interesse: die  $\pi$ -Systeme der Liganden sollen durch Wechselwirkung wohldefiniert stapeln, um den Ladungstransport durch die Struktur zu ermöglichen. Die Auswirkung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Ligandensysteme kann in der jeweiligen Elementarzelle von einkristallinen Proben beobachtet werden. Im Vergleich der unterschiedlichen Kristallstrukturen wird daher besonderes Augenmerk auf die relative Anordnung der Liganden gelegt. Aus Lösung kristallisiertes  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  ergibt eine hexagonale Einheitszelle mit den Parametern  $a = 20.695 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.695 \text{ \AA}$ , und  $c = 13.596 \text{ \AA}$ , innerhalb derer die Moleküle dicht gepackt vorliegen (Abbildung 53a). Die Raumgruppe ist  $P6_1$ . Da das Material aus Lösung kristallisiert wurde, sind größere Lücken zwischen den Metallkomplexen von Lösungsmittelmolekülen gefüllt. Die Ligandenebenen nebeneinanderliegender Moleküle sind nicht parallel. Es liegen unterschiedliche relative Positionen vor, d.h. unterschiedliche Winkel können zwischen den Ebenen identifiziert werden. Daraus könnte eine Art T-förmige Kopplung abgelesen werden. Das Fehlen einer konstanten relativen Anordnung deutet jedoch auf nur schwache Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme hin, sodass wahrscheinlich nur die dichteste Packung der Moleküle beobachtet wird. Aus der Gasphase durch Sublimation erhaltene Kristalle von  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  enthalten keine Lösungsmittelverunreinigung und kristallisieren in einer monoklinen Elementarzelle ( $C2/c$ ) mit  $a = 19.562 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.471 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.595 \text{ \AA}$  und

$\beta = 113.988$ , die in Abbildung 53b gezeigt ist. Auch in Abwesenheit der Lösungsmittel ändert sich die relative Anordnung der Ligandenebenen nicht; die Packung ist ähnlich.  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$  zeigt ebenfalls keine präferentielle, gleichbleibende Anordnung der  $\pi$ -Systeme. Es wird eine hexagonale Elementarzelle mit  $a = 20.545 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.545 \text{ \AA}$  und  $c = 13.835 \text{ \AA}$  beobachtet (Abbildung 53c,  $P6_5$ ).



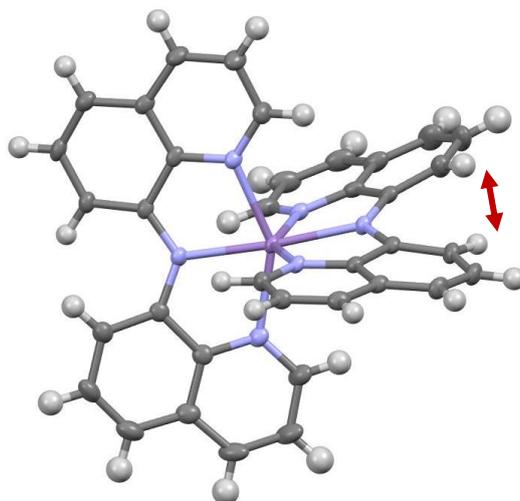
**Abbildung 53:** Ermittelte Einheitszellen der wenn nicht anders angegeben durch Lösungsmittelinterdiffusion erhaltenen Kristalle von Metall bis(bis(8-chinoliny)amid) Komplexen: (a)  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ , (b)  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  durch Sublimation, (c)  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ , (d)  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  mit angenommener  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung (rote Pfeile) und (e)  $\text{Cr}(\text{BQA})_2$ .

Cr(BQA)<sub>2</sub> und Fe(BQA)<sub>2</sub> zeigen dagegen die gewünschte, klare Stapelung bezüglich der Liganden. Diese sind zum einen parallel gegenüberliegend und dabei leicht verschoben, sowie in Bezug auf die zweite Ligandenebene T-förmig orientiert. Abbildung 53d und e zeigen diese Elementarzellen; die mögliche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung ist in Abbildung 53d durch rote Pfeile gekennzeichnet. Fe(BQA)<sub>2</sub> kristallisiert in einer triklinen Elementarzelle (*P*-1) mit den Zellparametern  $a = 11.858 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.237 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.268 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 90.362^\circ$ ,  $\beta = 101.553^\circ$ ,  $\gamma = 116.949^\circ$  (Abbildung 53d). Wie für Zn(BQA)<sub>2</sub> sind auch in diesem Fall Lösungsmittelmoleküle in den freien Bereichen enthalten. Die wohldefinierte Anordnung der Liganden spricht jedoch für eine starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Eine ähnliche, ebenfalls triklinen Elementarzelle wird für Cr(BQA)<sub>2</sub> gefunden (*P*-1). Diese weist die Parameter  $a = 11.858 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.237 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.268 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 90.362^\circ$ ,  $\beta = 101.553^\circ$ ,  $\gamma = 116.949^\circ$  auf (Abbildung 53e). Neben Lösungsmittelmolekülen liegen in diesem Fall auch Chloridionen innerhalb der Zelle vor. Diese stammen vermutlich aus einer Verunreinigung des Lösungsmittels (DCM) durch HCl, oder aus der Synthese. Eine partielle Oxidation des Chroms von II+ auf III+ innerhalb von Cr(BQA)<sub>2</sub> könnte zur Ladungskompensation vorliegen. Vollständige Oxidation kann durch UV/Vis-Spektroskopie ausgeschlossen werden. Abbildung 54a zeigt das Spektrum des gelösten Komplexes von Cr(II) im Vergleich zu dem von [Cr(BQA)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl mit Chrom in der Oxidationsstufe III.



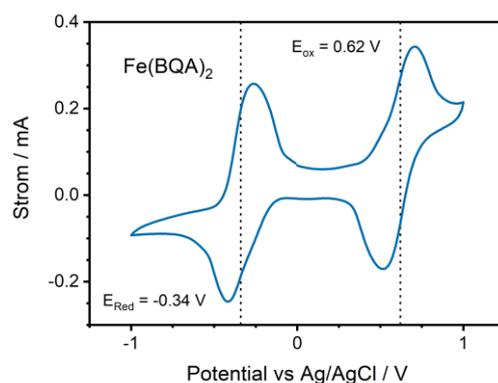
**Abbildung 54:** (a) Normierte Absorbanzspektren von Cr(BQA)<sub>2</sub> und von [Cr(BQA)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl gemessen in DMF-Lösung. (b) Normierte Absorbanzspektren am frisch präparierten Cr(BQA)<sub>2</sub>-Dünnschicht, sowie an einem an Luft gelagerten, mutmaßlich oxidierten Dünnschicht. Die Pfeile zeigen qualitative ähnliche Veränderungen der Absorbanz der Proben nach Oxidation zwischen (a) und (b) an.

Diese sind klar unterschiedlich bezüglich der Extinktionsintensitäten der Maxima, deren Position leicht verschoben ist (vgl. bspw. 400 nm, 525 nm oder auslaufende Anteile bis 800 nm). Durch eine schlechtere Löslichkeit im unpolaren Lösungsmittel würde sich  $[\text{Cr}(\text{BQA})_2]\text{Cl}$  bevorzugt in den Kristallisationsprozess einbringen, sodass auch bei nur teilweise oxidiertem Ausgangsmaterial die geladene Spezies im Kristall vorliegen kann. Kristalle ohne eine solche Verunreinigung durch Chlorid wurden in neusten Experimenten ebenfalls aus einer angepassten Synthese von Harald Locke erhalten. Die Packung der Liganden in der zugehörigen Kristallstruktur ist der hier gezeigten ähnlich und in Anhang C Abbildung 81 zu finden. Im nachfolgenden Charakterisierungsprozess wurde allerdings noch das partiell oxidierte Material verwendet, worauf an gegebenen Stellen eingegangen wird. Trotz gleichem Liganden führt die Koordination zum Metallzentrum zu deutlich unterschiedlichen Packungen im Festkörper für die unterschiedlichen Metallkomplexe. Das Metall ist durch zwei der Liganden koordiniert, deren Stickstoffatome Metall-Liganden-Bindungen ausbilden. Die Liganden sind nach der Koordination nicht koplanar bezüglich der Chinolinyl-Einheiten, sondern es entsteht ein Diederwinkel (s. Abbildung 55). Dies ist zum einen durch eine repulsive Wechselwirkung der Wasserstoffatome an Position 2 und 2' bedingt, zum anderen führt die Größe des Metallzentrums, bzw. dessen Einfluss auf die Bindungslänge der Metall-Stickstoff-Bindung, zu einer Verdrehung. Spinzustand und Anzahl der *d*-Elektronen sind die dabei relevanten Faktoren.



**Abbildung 55:** Einzelnes  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$  Molekül aus der Elementarzelle. Der Ligand ist nicht planar (roter Pfeil), sondern um einen Diederwinkel zwischen den Ebenen der beiden Chinolinyl-Einheiten verkippt.

Durch den Vergleich der in der Kristallstruktur gefundenen Komplexgeometrie mit den Ergebnissen quantenchemischer DFT-Rechnungen kann daher auf diese Faktoren rückgeschlossen werden. Zink(II) in  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  besitzt komplett gefüllte  $d$ -Orbitale und das ausgedehnte Zentrum bewirkt einen großen Diederwinkel (gemessen  $23.7^\circ$ ) im Low-Spin-Komplex. Der nicht-planare Ligand verhindert so eine planare Stapelung der  $\pi$ -Systeme. Auch im  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$  wird eine starke Verdrehung ( $25.8^\circ$ ) gemessen, die Kristallstruktur ähnelt dementsprechend der für  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  gefundenen. Durch Vergleich zur Rechnung wird im Folgenden ein  $d_5$  High-Spin-System angenommen. Das Eisen(II) Zentrum von  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  bewirkt den geringsten Diederwinkel im Komplex ( $5.2^\circ$ ), passend zu einem  $d_6$  Low-Spin-Zustand. Auch im  $\text{Cr}(\text{BQA})_2$  wird ein eher kleiner Winkel ( $16.3^\circ$ ) gemessen. Die wohldefinierte Stapelung durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Liganden ist daher abhängig von dessen Verformung. Eine Änderung des Zentralmetalls im Komplex führt zur Veränderung der Konformation und in Folge zu den beobachteten, unterschiedlichen Kristallstrukturen. Eine starke Abhängigkeit der molekularen Eigenschaften vom Zentralmetall ist daher ebenfalls zu erwarten.



**Abbildung 56:** Zyklovoltammogramm von  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  in  $\text{TBABF}_4/\text{DMF}$ -Lösung. Die ermittelten Oxidationspotentiale sind als gestrichelte Linien eingezeichnet.

Die Redoxpotentiale der Komplexe wurden durch zyklische Voltammetrie anhand der jeweils gegenüber 0 V ersten beobachteten Redoxwelle bestimmt. Die daraus ermittelten Werte sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Exemplarisch ist in Abbildung 56 das Zyklovoltammogramm von  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  gezeigt (s. Anhang C Abbildung 74 für andere Zentralmetalle und Referenzmessungen). Im Fall von  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  konnte wegen der Begrenzung durch das

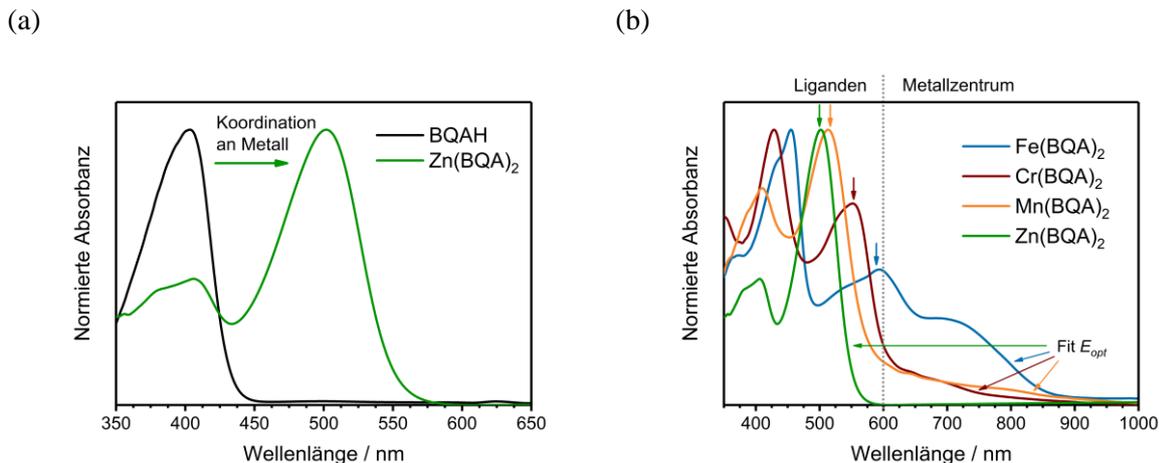
Potentialfenster des Elektrolyten nur die reversible Oxidation beobachtet werden. Diese liegt bei 0.37 V vs. Ag/AgCl und kann durch einen externen Ferrocen-Standard in eine abgeschätzte HOMO-Energie von  $-4.68$  eV umgerechnet werden. Das literaturbekannte Oxidationspotential von BQAH ergibt ein signifikant niedrigeres HOMO bei  $-5.36$  eV, was den starken Einfluss der Koordination zum Metall aufzeigt.<sup>217</sup>

**Tabelle 9:** Durch Zyklovoltammetrie und Extinktionsspektroskopie ermittelte Energiewerte der Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe.

	$E_{ox}$ V	$E_{HOMO}$ eV	$E_{red}$ V	$E_{LUMO}$ eV	$E_{Gap}$ eV	$E_{opt}$ eV
Zn(BQA) <sub>2</sub>	0.37	-4.68	-	-	-	2.25
Cr(BQA) <sub>2</sub>	0.87	-5.18	-0.33	-3.24	1.20	1.56
Mn(BQA) <sub>2</sub>	0.75	-5.06	-0.24	-4.07	0.99	1.33
Fe(BQA) <sub>2</sub>	0.62	-4.93	-0.34	-3.97	0.96	1.45

Die Komplexe der frühen Übergangsmetalle (Cr(BQA)<sub>2</sub>, Mn(BQA)<sub>2</sub>, und Fe(BQA)<sub>2</sub>) zeigen auch Oxidationspotentiale unterhalb des für den reinen Liganden bestimmten. Deren HOMO enthält demnach ebenfalls deutliche Anteile der Orbitale des Metalls. Ein Trend einfacherer Oxidation, d.h. niedrigerer Oxidationspotentiale mit steigender Kernladung des Metalls wird beobachtet. Cr(BQA)<sub>2</sub>, Mn(BQA)<sub>2</sub> und Fe(BQA)<sub>2</sub> zeigen ähnliche Redoxpotentiale und jeweils reversible Wellen, passend zur direkten Nachbarschaft im Periodensystem. Für Cr(BQA)<sub>2</sub> sind mehrere Oxidationswellen erkennbar; typisch für Chromkomplexe, welche oftmals viele Oxidationszustände aufweisen.<sup>218</sup>

Der Einfluss des Zentralmetalls auf die elektronische Struktur der Komplexe ist auch in ihren Absorbanzspektren erkennbar. Die beobachteten Bänder passen zum literaturbekannten Verhalten solcher Komplexe. Bis zu einer oberen Grenze von ungefähr 600 nm sind die Banden ligandenzentrierten  $\pi-\pi^*$ -Übergängen zuzuordnen, bei niedrigeren Energiedifferenzen, d.h. höherer Anregungswellenlänge sind  $d$ -Orbitalübergänge am Metall dominant (s. Unterteilung Abbildung 57b).<sup>193,196,217</sup> In Abbildung 57a sind die Extinktionsspektren des reinen Liganden (BQAH) und von Zn(BQA)<sub>2</sub> gezeigt. BQAH hat eine wohldefinierte Bande bei 400 nm. Durch die Koordination der BQA Liganden an Zink(II) entsteht eine Bande bei 500 nm (grüner Pfeil). Oberhalb von 575 nm werden auf Grund der vollständig besetzten  $d$ -Orbitale im Zink keine Übergänge mehr gefunden.



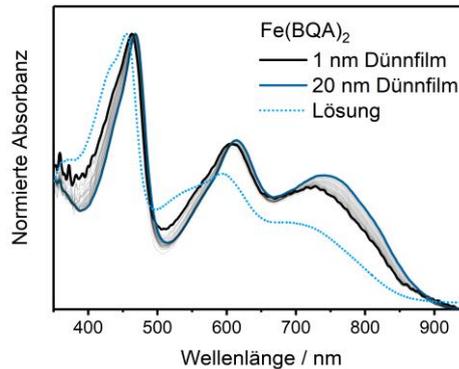
**Abbildung 57:** (a) Normierte Absorbanzspektren von BQAH und  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  in  $\text{TBABF}_4/\text{DMF}$ -Lösung. Die hinzukommende Bande durch Koordination von BQA an Metall ist durch den Pfeil markiert. (b) Normierte Absorbanzspektren aller in dieser Arbeit betrachteten Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe im selben Lösungsmittel. Eine mögliche Zuordnung der Herkunft der auftretenden Banden auf Grund in der Literatur angegebener Bereiche ist eingezeichnet. Die farbigen Pfeile zeigen die durch den kleineren Diederwinkel, bzw. durch die daraus resultierende stärkere Konjugation der p-Orbitale im Liganden, rotverschobene ligandenzentrierte Bande an. Die zu Bestimmung von  $E_{opt}$  gefittete Absorptionskante ist ebenfalls durch Pfeile markiert.

Im direkten Vergleich zu  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  (s. Abbildung 57b) weist  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$  eine (geringe) Rotverschiebung (grüner zu orangem Pfeil) der ligandenzentrierten Bande auf. Zusätzlich ist eine schwache Bande bei 600 - 900 nm zu erkennen, welche spinverbotenen  $d$ -Orbitalübergängen zugeordnet werden kann. Das Spektrum von  $\text{Cr}(\text{BQA})_2$  ähnelt  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$  hinsichtlich der Anzahl der Banden und deren grober Position, während die Intensitäten verändert vorliegen. Die ligandenzentrierte Bande geringster Energie ist weiter rotverschoben (oranger zu rotem Pfeil). Die Extinktion von  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  zeigt durch das Low-Spin-System eine stark ausgeprägte Bandenstruktur oberhalb von 600 nm, hervorgerufen durch  $d$ -Orbitalübergänge am Metall. Auch unterhalb dieser Grenze ist das Spektrum durch die planare Ligandengeometrie beeinflusst. Im Vergleich zu  $\text{Cr}(\text{BQA})_2$  ist erneut eine Rotverschiebung der ligandenzentrierten Bande zu beobachten (roter zu blauem Pfeil). Diese ligandenzentrierte, durch Pfeile markierte Bande korreliert näherungsweise zu einer Abfolge von  $\text{Fe}(\text{BQA})_2 > \text{Cr}(\text{BQA})_2 > \text{Mn}(\text{BQA})_2 > \text{Zn}(\text{BQA})_2$ , was ungefähr der Größenänderung des Diederwinkels im Liganden entspricht ( $\text{Fe}(\text{BQA})_2 < \text{Cr}(\text{BQA})_2 < \text{Zn}(\text{BQA})_2 \approx \text{Mn}(\text{BQA})_2$ ). Ein planarer Ligand führt somit zu einer Rotverschiebung, bzw. erhöhter Delokalisation der Elektronen durch bessere Konjugation der p-Orbitale. Im direkten Vergleich von  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  und  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$  ist bei genauerer Betrachtung eine gegenläufige Verschiebung für allerdings nur geringfügig unterschiedliche Diederwinkel zu beobachten. Der im Kristall bestimmte

Diederwinkel entspricht nur näherungsweise der für gelöste Komplexe vorliegenden Situation. Hinzu kommt ein möglicher Einfluss der den Komplex umgebenden Lösungsmittelmoleküle. Die Banden unterhalb von 475 nm, d.h. unterhalb der in Abbildung 57b mit Pfeilen markierten Banden, weisen einen identischen Trend auf. Dies spricht ebenfalls für die ligandenzentrierte Zuordnung aller Banden unterhalb von 600 nm. Hochenergetische Übergänge ( $< 475$  nm) sind vermutlich durch höhere angeregte Zustände als  $S_1$  hervorgerufen.

Die optische Lücke  $E_{opt}$  wurde durch Fit an den Spektren bestimmt (s. Abbildung 57b und Tabelle 9). Dazu wurde die niedrig-energetischste erkennbare Bande verwendet, um einen Schätzwert für den langwelligsten anregbaren optischen Übergang zu erhalten. Für  $Zn(BQA)_2$  zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den aus der Zyklovoltammetrie gewonnenen Informationen. Innerhalb des Potentialfensters des Elektrolyten kann keine Reduktion beobachtet werden.  $E_{opt}$  ist durch fehlende niedrig-energetische Übergänge groß, sodass auch  $E_{gap}$  entsprechend groß erwartet wird. Im Fall der anderen Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid Komplexe ist  $E_{gap}$  kleiner als  $E_{opt}$ . Im elektrochemischen Experiment sind somit Übergänge bei niedriger Energie zugänglich, welche optisch noch nicht angeregt werden können. In den zugehörigen Absorbanzspektren werden für diese Komplexe metallzentrierte Übergänge gefunden. Optisch nicht zugängliche Zustände könnten innerhalb eines solchen Systems spinverboten sein.

Zur Untersuchung der Eignung von Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexen als organische Halbleiter in OFET wurden Dünnschichten präpariert. Aufgrund der erfolgreichen Sublimation zu Kristallen der BQA-Komplexe wurde PVD als Methode der Filmpräparation gewählt. Materialeigenschaften wurden innerhalb der Präparationskammer nach und zum Teil *in situ* während der Filmdeposition unter Vakuum bestimmt, um eine Oxidation an Luftsauerstoff zu vermeiden. Absorbanzspektren der Dünnschichten wurden schichtdickenabhängig aufgenommen. Abbildung 58 zeigt exemplarisch das Spektrum von  $Fe(BQA)_2$  (s. Anhang C Abbildung 75 für weitere). Generell sind die Spektren gegenüber den in Lösung aufgenommenen rotverschoben, weisen also Anzeichen für eine intermolekulare Wechselwirkung im Dünnschicht auf.



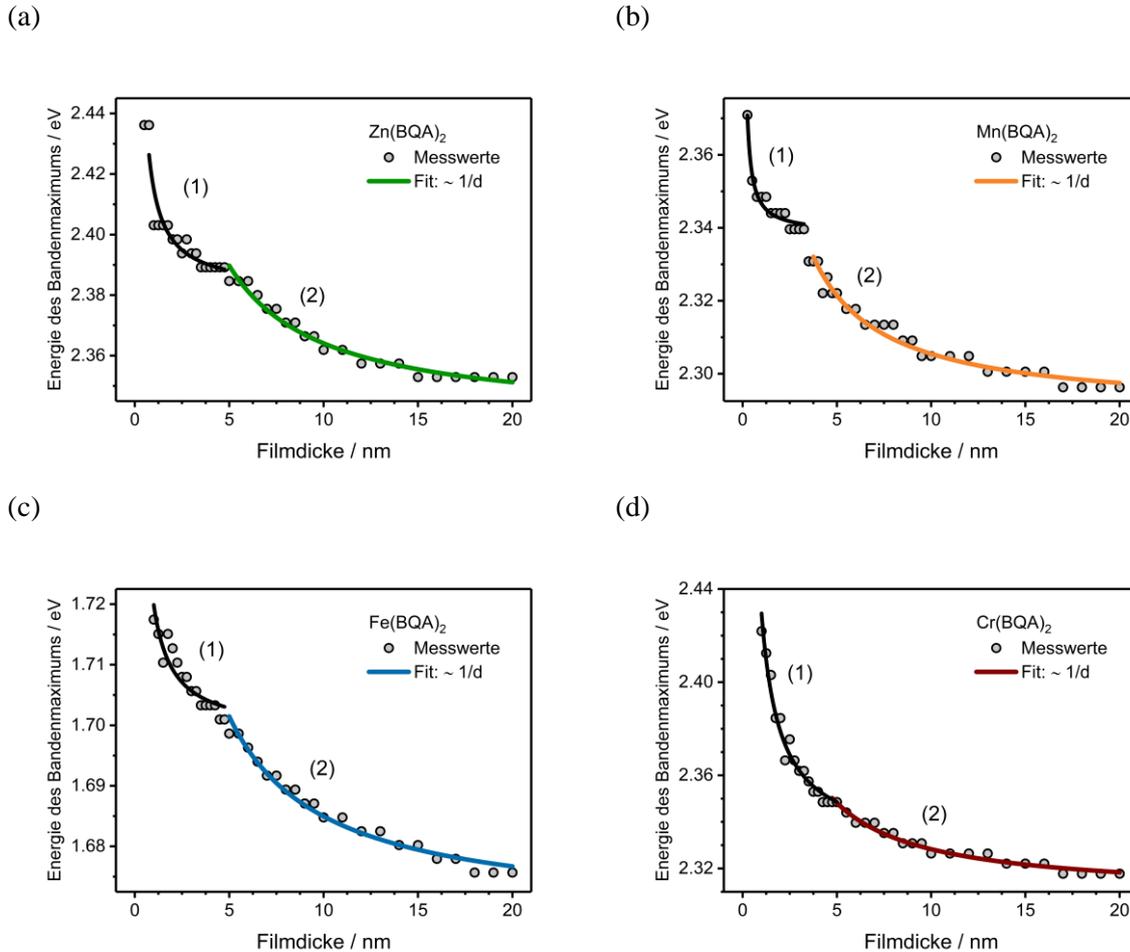
**Abbildung 58:** Normierte, schichtdickenabhängige Absorbanzspektren von  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ , aufgenommen *in situ* an einem durch PVD hergestellten Dünnsfilm auf Quarzglas. Zum Vergleich ist das Spektrum in Lösung (vgl. Abbildung 57) als gepunktete Linie eingezeichnet.

Die Absorbanz zeigt eine Abhängigkeit zur Schichtdicke des Films, sodass die Banden mit steigender Dicke als Konsequenz der Packung im Festkörper weiter zu niedrigeren Energien schieben. In Abbildung 59 ist jeweils die Veränderung der Lage des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit der mittels QCM bestimmten mittleren Schichtdicke gezeigt. Dazu wurden die Bandenmaxima der jeweils langwelligsten, klar differenzierbaren Bande ausgewertet. Im Monolagenbereich (um 1 nm) wechselwirken die isolierten Moleküle vorwiegend mit dem Substrat. Höhere Bedeckung führt zum Auftreten von intermolekularen Wechselwirkungen, wodurch die Energie der Bande auf den dem Volumenmaterial entsprechenden Wert abgesenkt wird.<sup>70</sup>

Die intermolekulare Kopplung der Grenzorbitale ist von signifikanter Bedeutung für den Ladungstransport im Dünnsfilm, da diese Zustände die Ladungsträger transportieren. Im Fall von  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ , und  $\text{Cr}(\text{BQA})_2$  sind die Grenzorbitale vorwiegend ligandenorientiert, da die entsprechende Bande im Bereich unter 600 nm auftritt. Als zur Stärke der Wechselwirkung proportionales Maß kann daher die energetische Absenkung des Maximums um 525 nm von 1-20 nm, d.h. die Differenz der Absorptionsenergie der isolierten Moleküle zu der des Volumenmaterials in Näherung herangezogen werden. Aus Abbildung 59 können so Werte um 50 meV für  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  (516 auf 527 nm) und  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$  (528 auf 540 nm) entnommen werden. Im Fall von  $\text{Cr}(\text{BQA})_2$  (512 auf 535 nm) ist der Unterschied mit 100 meV deutlich stärker ausgeprägt und könnte einer stärkeren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung, bzw. stärker geordneter Stapelung der  $\pi$ -Systeme der Liganden, wie bereits im Kristall gesehen, zugeschrieben werden.

## 7. Ergebnisse und Diskussion

Die Grenzorbitale von  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  sind, gefolgert aus deren Lage oberhalb von 600 nm, eher metallzentriert, liegen also im Molekülinneren. Die in Abbildung 59 gezeigte Verschiebung ist mit 40 meV (722 auf 740 nm) dennoch vergleichbar zu  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  und  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$  (ligandenzentriert), woraus eine starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen im  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ -Dünnsfilm abgeleitet werden kann.



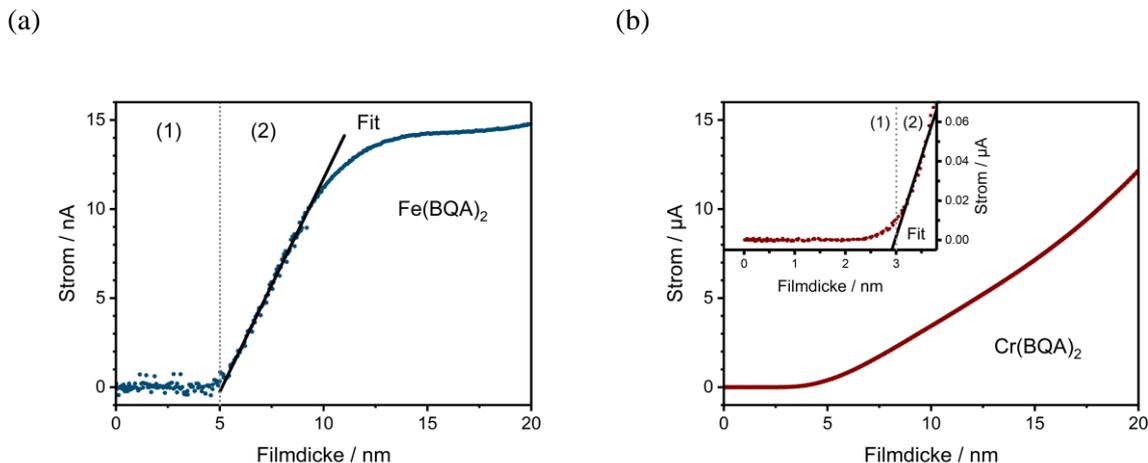
**Abbildung 59:** Schichtdickenabhängige Position des Maximums der Bande niedrigster Energie in Absorbanzspektren von (a)  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ -, (b)  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ -, (c)  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ - und (d)  $\text{Cr}(\text{BQA})_2$ -Dünnsfilmen, aufgenommen während der Schichtdeposition mittels PVD auf Quarzglas. Farbige Linien sind Fits nach  $1/d$  und beschreiben die Energieabnahme entsprechend des Verhältnisses von Molekülen im Filmvolumen zu solchen an der Grenzfläche zum Vakuum (Regime 2). Schwarze Linien stehen ebenfalls für solche Fits, und beinhalten die Wechselwirkung der Moleküle zum Substrat (Regime 1).

Aus den schichtdickenabhängigen Messungen der Absorbanz können auch Hinweise auf den Wachstumsmodus der Dünnsfilme gewonnen werden, welcher für die Bauteilfunktion relevant sein kann. Insbesondere das Auftreten von Korngrenzen durch Inselwachstum kann negative Konsequenzen für den später im Bauteil vorliegenden Stromtransport haben. Im Fall eines

Lagenwachstums kann die energetische Lage des Maximum einer Absorptionsbande  $E$  als Funktion der Schichtdicke  $d$  ausgedrückt werden.

$$E(d) = E_{bulk} + \Delta E * d_{int}/d \quad (17)$$

$E_{bulk}$  ist die Energie im Volumenmaterial,  $\Delta E$  die Energiedifferenz isolierter Moleküle zu solchen im Volumen und  $d_{int}$  ist die Dicke einer in ihren optischen Eigenschaften veränderten Schicht von Molekülen an der Grenzfläche zum umgebenden Medium.<sup>70,219</sup> Diese Beschreibung ist oberhalb der Monolagenregion gültig, da die Wechselwirkung mit dem Substrat nicht betrachtet wird.<sup>70</sup> In Abbildung 59 können zwei Regime für die Messdaten identifiziert werden, eines bis ca. 5 nm (1) und eines darüber (2), getrennt von einem Plateau. Unter der Annahme einer isotropen Wechselwirkung auf Grund der nahezu symmetrischen Gestalt der Komplexe und da die mittlere Filmdicke (bestimmt durch QCM) proportional zur Menge der Moleküle auf der Oberfläche ist, sollte eine  $1/d$  Abhängigkeit in Näherung auch die Schichtdickenabhängigkeit der in Abbildung 59 gezeigten Messungen in Regime (2) beschreiben.  $\Delta E * d_{int}/d$  ist dann dem zunehmenden Anteil von Molekülen im Film gegenüber solchen an der Grenzfläche zum Vakuum zuzuschreiben. Im ersten Regime (1) steht  $\Delta E * d_{int}/d$  für die Zunahme der Oberflächenbedeckung unter dem Einfluss der Grenzfläche zum Substrat. Beide Bereiche können so näherungsweise mit  $1/d$  angefitet werden.



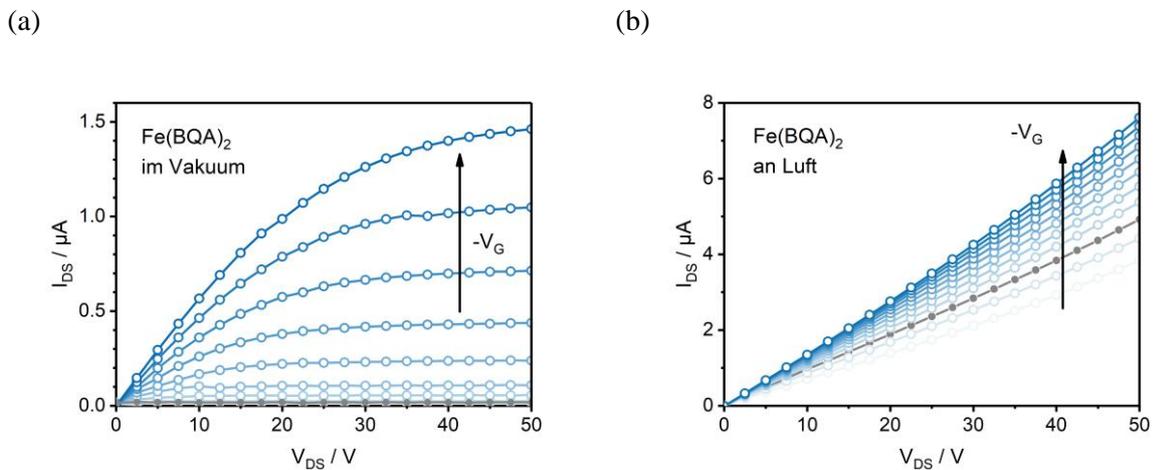
**Abbildung 60:** Schichtdickenabhängige Messungen des Stroms zwischen Interdigitalelektroden (5 µm Abstand) während des PVD-Prozesses von (a) Fe(BQA)<sub>2</sub> und (b) Cr(BQA)<sub>2</sub>. Der Inset zeigt den Bereich von 0 bis 4 nm für Cr(BQA)<sub>2</sub> im Detail.

Für  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  (Abbildung 59c) korreliert die Grenze der Regime mit dem Beginn eines messbaren Stroms zwischen den Elektroden einer Gold-Interdigitalstruktur. Abbildung 60a zeigt die schichtdickenabhängige *in situ* Messung des Stroms für  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ . Unterhalb von 5 nm in Regime (1) fließt kein Strom und es muss vom Wachstum isolierter Inseln ausgegangen werden, welche entsprechend einer 2D-Perkolation in Regime (2) zusammenwachsen. Die darauffolgende lineare Zunahme des Stroms kann dem Füllen der Lücken zwischen den Inseln bis 12 nm zugeschrieben werden. Danach bleibt der Strom trotz weiterer Materialdeposition konstant; es könnten Dotiergradienten oder erneutes Inselwachstum auftreten. AFM Messungen an einem 30 nm dicken Film bestätigen eine von Inseln bedeckte Oberfläche und deuten daher auf weiteres Inselwachstum hin (s. Anhang C Abbildung 76d). Das in Abbildung 59c beobachtete Regime (2) oberhalb von 5 nm beschreibt den zunehmenden Einfluss der Abnahme von an der Oberfläche liegenden Molekülen im Verhältnis zum Volumenmaterial, bedingt durch das Füllen der Lücken. Zuvor in Regime (1) ist die Molekül-Substrat-Wechselwirkung relevant. Es mündet durch das Besetzen der begrenzten Plätze mit direktem Kontakt zum Substrat in ein Plateau. Eine teilweise Überschneidung beider Prozesse um die Regimegrenze ist weiterhin zu erwarten. Von Clemens Geis und Pascal Schweitzer durchgeführte *in situ* AFM Messungen bestätigen diesen Wachstumsmodus (s. Anhang C Abbildung 76 a-c).

Schichtdickenabhängige Absorbanzmessungen von  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  und  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$  (Abbildung 59a, b) zeigen die selbe Einteilung in zwei getrennte Bereiche bei je 5 nm und 4 nm, können auf Grund fehlender Leitfähigkeit, die nachfolgend diskutiert wird, nicht zum Strom korreliert werden. In Anbetracht der vergleichbaren Molekülstruktur kann von einem ähnlichen Wachstum, d.h. Besetzung der Oberflächenplätze durch Inselwachstum in Regime (1), gefolgt vom Füllen der Zwischenräume (und der kompletten Bedeckung der Oberfläche währenddessen) in Regime (2) ausgegangen werden. Ladungstransportpfade bilden sich für  $\text{Cr}(\text{BQA})_2$  bereits ab ca. 3 nm, signifikant näher zum Monolagenbereich aus (Abbildung 60b und Inset). Die Inseln sind daher bei geringerer Schichtdicke in Kontakt, sodass auch das in den Absorbanzmessungen zuvor beobachtete Plateau durch den noch bestehenden anteiligen Einfluss der Moleküle an der Substratgrenzfläche kaum hervortritt.

Um einen ersten Eindruck der elektrischen Eigenschaften von Metall bis(bis(8-chinoliny)amid) Komplexen zu erhalten, wurden Dünnschichten in BGBC OFET-Architektur bezüglich Leitfähigkeit und Feldeffektbeweglichkeit charakterisiert. Da für alle Komplexe

ähnliches Wachstum festgestellt werden konnte, sind der Filmmorphologie zugeschriebene Effekte in erster Näherung nicht in die nachfolgenden Betrachtungen einbezogen. Die Austrittsarbeit der verwendeten Gold-Interdigitalelektroden wurde mittels KPFM zu 4.7 eV bestimmt. Für  $\text{Zn(BQA)}_2$  und  $\text{Fe(BQA)}_2$  sollte sich daher ein p-Typ Transport bei nur geringen Injektionsbarrieren im Vergleich zur HOMO-Energie ausbilden (vgl. Tabelle 9), sofern keine Grenzflächeneffekte auftreten.  $\text{Mn(BQA)}_2$  und  $\text{Cr(BQA)}_2$  könnten nach Betrachtung der Energieniveaus Injektionsbarrieren an der Goldelektrode ausbilden. Für  $\text{Cr(BQA)}_2$  erscheint dies auf Grund hoher gemessener Ströme nur in geringem Maße relevant (Abbildung 60b).



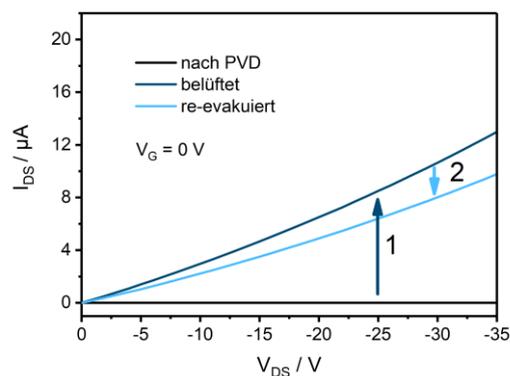
**Abbildung 61:** (a) Ausgangskennlinienfeld eines  $\text{Fe(BQA)}_2$ -OFET, präpariert ohne Gate-Valve, sowie (b) verändertes Kennlinienfeld nach Belüften der Präparationskammer mit Umgebungsluft auf 1 mbar.

Der Strom im  $\text{Zn(BQA)}_2$ -Bauteil wird von negativen Gate-Spannungen erhöht (s. Anhang C Abbildung 77). Es handelt sich um einen p-Typ Halbleiter. Die positive Schwellspannung von  $V_{TH} = 1.9 \text{ V}$  kann durch Lochdonatoren an der  $\text{SiO}_2/\text{Zn(BQA)}_2$ -Grenzfläche entstehen. Da keine Sättigung bei der angelegten  $V_{DS}$  beobachtet wurde, musste dieser Wert im linearen Bereich ermittelt werden. Höhere Spannungen führten zum versagen des Bauteils und Kurzschluss. Niedrige Stromstärken im Bereich von 0 - 100 nA deuten auf nur geringe Leitfähigkeit hin, welche bei  $V_G = 0 \text{ V}$  durch linearen Fit bei hohen  $V_{DS}$  zu  $1.2 \times 10^{-7} \text{ S/m}$  bestimmt werden kann. Aus dem linearen Bereich des Kennfelds kann eine Ladungsträgerbeweglichkeit von  $\mu_{lin}(20 \text{ V}) = 8.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ermittelt werden. Unter Vernachlässigung von Kontakt- und Korngrenzeneffekten wären beide dieser sehr niedrigen Kennziffern durch sehr geringe elektronische Kopplung der  $\pi$ -Systeme im Dünnsfilm verständlich, wie sie auch in den Kristallen von  $\text{Zn(BQA)}_2$  gefunden wurde.

Die Verwendung von  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  führt zu deutlich höheren Kennwerten. Das Ausgangskennlinienfeld ist in Abbildung 61a dargestellt. Auch in diesem Fall zeigt sich ein p-Typ Transport in der  $V_G$ -Abhängigkeit des Stroms. Eine  $V_{TH}$  von  $-6.5$  V deutet auf Fallenzustände an der  $\text{SiO}_2$ -Grenzfläche hin. Die Leitfähigkeit beträgt  $1.6 \times 10^{-6}$  S/m und die Ladungsträgerbeweglichkeit liegt bei  $\mu_{lin}(10 \text{ V}) = 5.8 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Sie ist somit vergleichbar z.B. zu Eisen(II)phthalocyanin.<sup>220</sup> Die Verwendung des Eisen(II) Zentralmetalls hat somit verbesserte Ladungstransporteigenschaften gegenüber Zink(II) zur Folge.

Wird nach der elektrischen Charakterisierung des Bauteils Luft in die Präparationskammer eingelassen (bis 1 mbar), wächst der Strom an und die Gate-Spannung hat nur noch geringen Einfluss auf die Stromstärke. Das veränderte Ausgangskennlinienfeld ist in Abbildung 61b gezeigt. Dieses Verhalten kann durch eine Oxidation der Moleküle im Dünnsfilm durch den Sauerstoffanteil der Umgebungsluft erklärt werden. Sind bereits genug Lochladungsträger vorhanden, hat eine Akkumulation durch  $V_G$  anteilig weniger Bedeutung. Eine solche starke Beeinflussung der Ladungsträgerdichte durch Luft wurde in einem zweiten Experiment überprüft. Um eine Oxidation des Ausgangsmaterials während des Einbaus (benötigt ca. 3 min) in die Präparationskammer auszuschließen, wurde die Verdampfungsquelle mit einem Gate-Valve ausgestattet und in der Handschuhbox befüllt. In diesem angepassten Aufbau hergestellte OFET mit  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ -Dünnsfilm (s. Anhang C Abbildung 78) zeigen ein erhöhtes On/Off Verhältnis von 500 gegenüber zuvor 82, was eine höhere Filmqualität bzw. nicht-oxidiertes Material nahelegt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{lin}(10 \text{ V}) = 1 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  bleibt nahezu gleich. Wird die Präparationskammer in diesem Fall belüftet, erhöht sich die Leitfähigkeit von  $1.6 \times 10^{-7}$  S/m um vier Größenordnungen auf  $2.8 \times 10^{-3}$  S/m. Ähnliche Werte werden auch für ohne Gate-Valve präparierte Filme beobachtet (Abbildung 61b). An Luft verändert sich demzufolge vorwiegend die Anzahl der freien Ladungsträger. Die Leitfähigkeit von  $1.6 \times 10^{-6}$  S/m im Fall des in Abbildung 61a gezeigten OFET zeigt, dass der Film teilweise oxidiert vorlag. Abbildung 62 zeigt die Veränderung von  $I_{DS}$  bei  $V_G = 0$  V des ohne Lufteinfluss präparierten Films mit der Belüftung und Re-Evakuierung der Kammer. Der Oxidationsprozess ist partiell reversibel; über einen Zeitraum von zwei Tagen wird die Leitfähigkeit gesenkt, allerdings kehrt der OFET nicht in den ursprünglichen Zustand zurück. Für  $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  wurde keine Sauerstoffempfindlichkeit beobachtet, da der Singulettzustand des Moleküls eine kinetische Hinderung für den Prozess der Oxidation mit Triplett-Sauerstoff an Luft darstellt. Wird ein  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ -Dünnsfilm verwendet, kann, unabhängig von  $V_G$ , kein Strom

gemessen werden. Auch die Zugabe von Luft in die Präparationskammer führt nicht zu messbaren Strömen. Es muss daher von fehlender Leitfähigkeit im Material ausgegangen werden, welche durch Korngrenzen hervorgerufen werden kann, oder auf den geringen Überlapp der  $\pi$ -Systeme im Festkörper zurückzuführen sein könnte. Alternativ ist eine gehemmte Injektion von Ladungsträgern an der Grenzfläche zur Goldelektrode möglich. Geht man von einer zum  $\text{Zn(BQA)}_2$  vergleichbaren Ladungsträgerbeweglichkeit aus, kann eine solche erschwerte Injektion zu Strömen unterhalb der Detektionsgrenze führen.



**Abbildung 62:** Strom-Spannungskennlinie eines  $\text{Fe(BQA)}_2$ -Dünnsfilms zwischen Interdigitalelektroden ( $5 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit des Belüftungszustands der PVD-Kammer. Die Nummerierung, bzw. die Pfeile beziehen sich auf die Reihenfolge der Messungen.

$\text{Cr(BQA)}_2$ -Dünnsfilme sind in der evakuierten Kammer nach der Deposition im Vergleich zu den anderen Komplexen hochgradig leitfähig, es wird jedoch kein Feldeffekt beobachtet. Wie im  $\text{Fe(BQA)}_2$  zeigen die Moleküle innerhalb der Kristallstruktur eine starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung. Zusätzlich handelt es sich um das teiloxidierte Ausgangsmaterial mit  $\text{Cr(III)}$ , was direkt einer p-Dotierung entspricht. Aus der Strom-Spannungskennlinie (s. Anhang C Abbildung 80) kann eine Leitfähigkeit von  $0.45 \text{ S/m}$  bestimmt werden, die ihre wahrscheinliche Ursache in der hohen Anzahl an freien Lochladungsträgern hat. Setzt man einen solchen Dünnsfilm nach seiner Präparation dem Einfluss von Umgebungsluft aus, verliert er seine Leitfähigkeit und es kann kein Strom gemessen werden. Abbildung 54b zeigt die spektrale Änderung der Absorbanz eines solchen Dünnsfilms nach Lagerung an Luft für einige Tage. Es sind die selben Änderungen wie im Vergleich zwischen  $\text{Cr(BQA)}_2$  ( $\text{Cr(II)}$ ) und  $[\text{Cr(BQA)}_2]\text{Cl}$  ( $\text{Cr(III)}$ ) in Lösung erkennbar. Die Absorbanz um  $700 \text{ nm}$  wird reduziert, während bei  $400 \text{ nm}$  die Übergangswahrscheinlichkeit steigt. Die Beobachtungen sind gut vereinbar mit einer

vollständigen Oxidation des teiloxidierten Films an Luft und damit einhergehender Änderung des Leitverhaltens. Dies könnte sowohl durch eine erfolgreiche Strukturänderung und Verlust der intermolekularen Kopplung oder weitgehender Leerung der höchsten besetzten Molekülorbitale und damit Verlust beweglicher Ladungsträger hervorgerufen werden.

Damit liegt eine erste Charakterisierung der Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe als organische Halbleiter vor. Durch Variation des Metallzentrums kann die Komplexgeometrie hinsichtlich der Planarität der Liganden verändert werden, was zu verschiedenen Kristallstrukturen und unterschiedlich stark ausgeprägten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen führt. Daraus ergibt sich eine Änderung der elektronischen Struktur der Komplexe sowie der darin möglichen optischen Übergänge. Die Grenzorbitale können bezüglich des Anteils der Liganden und des Metalls beeinflusst werden. Die Änderung der optischen Absorbanz sowie der elektrischen Stromstärke, schichtdickenabhängig an Dünnschichten gemessen, beinhaltet zum einen das Inselwachstum der Dünnschichten, zum anderen konnten daraus Anhaltspunkte auf die Wechselwirkung der Moleküle im Film gewonnen werden. Es zeigt sich, dass im Fall einer geordneten Orientierung der  $\pi$ -Systeme der Liganden im Kristall ( $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  und  $\text{Cr}(\text{BQA})_2$ ), auch die Dünnschichten Anzeichen stärkerer optischer Kopplung, sowie höhere Leitfähigkeiten aufweisen. Für im Kristall weniger geordnet gepackte Komplexe ( $\text{Zn}(\text{BQA})_2$  und  $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ ) gilt das Gegenteil. Die bestimmten Absolutwerte der Ladungsträgerbeweglichkeit können nicht als Materialkonstanten angesehen werden, da bislang keine Kontrolle über den Einfluss von Korngrenzen oder Kontaktwiderständen gewonnen werden konnte. Sie sind an dieser Stelle der Literatur durchaus nicht überlegen und werden von anderen molekularen Schichten weit übertroffen. Ob sich dahinter eine grundsätzliche Limitierung verbirgt, kann nur nach Kontrolle evtl. Kontaktwiderstände und des Einflusses von Korngrenzen entschieden werden. Unabhängig davon bleibt eine chemische Modifikation des Liganden hin zu größeren  $\pi$ -Systemen im selben, neuartigen Packungsmuster, durchaus vielversprechend.

### 8. Schlussfolgerung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit dient dem Verständnis von molekularen und materialspezifischen Eigenschaften neuer organischer Halbleiter und dem einer Anwendung in der organischen Elektronik zugrundeliegenden Verhältnis der molekularen Struktur zu spezifischen Funktionalitäten. Sie trägt auf dem Gebiet der organischen Lumophore, d.h. bezüglich der IP und IC, zur Aufklärung einer in bisherigen Publikationen aufgeworfenen Frage bei, ob diese Moleküle potentielle Kandidaten als Material oder Designelement von Licht-Emittern in der OLED-Technologie sind.<sup>184,185,192,221</sup> Die Zielsetzung dieser Arbeit ist daran orientiert, die Eignung solcher Moleküle als Bestandteil von Bauteilen zu ermitteln. Die erstmalige Präparation und Charakterisierung von kristallinen und Dünnschichtproben wird beschrieben, eine Verbesserung der relevanten Charakteristika von IP hin zur zuvor wenig berichteten Gruppe der IC wird aufgezeigt und erste OLED-Testbauteile wurden hergestellt. Im Bereich der OFET wurden Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe als Vertreter eines neuen Typs organischer Ladungstransport-, bzw. Halbleitermaterialien untersucht. Deren Moleküldesign führt zur Ausbildung wohldefinierter, spezifischer  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung im Kristallgitter, die sich, entsprechend erster Indizien, auch auf Dünnschichten auswirken.

PCIC wird als neues und oxidationsstabiles IC-Emittermolekül präsentiert (Kapitel 7.1), dessen Quanteneffizienz der Photolumineszenz von 28% in Lösung im oberen Bereich der in der Literatur berichteten Werte für IP liegt. Seine Grenzorbitale liegen passend zur Ladungsträgerinjektion durch typische Elektrodenmaterialien und HIL/EIL. Insbesondere das tiefe HOMO bei  $-5.5$  eV spricht für eine erschwerte Zersetzung des Moleküls durch Oxidation im Bauteil. Photolumineszenzspektren an Luft zeigen, dass ein mutmaßliches Quenching durch Luftsauerstoff nur in geringem Maß stattfindet. PVD wird als zweckmäßige Präparationsmethode für PCIC-Dünnschichten vorgestellt, womit erste Proben zur Charakterisierung angefertigt wurden. Geschlossene Schichten sind auf PEDOT:PSS, bei zur Verwendung in OLED geeigneter geringerer Schichtdicke, möglich. Durch Vergleich der Photolumineszenz gelöster Moleküle, von Einkristallen und von Dünnschichten wurde eine amorphe Schichtstruktur mit dennoch klar nachweisbarer Kopplung der optischen Übergangsdipolmomente festgestellt, deren Ursprung in der Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme planarer Molekülteile liegt. Damit weist PCIC auch in für OLED relevanten Dünnschichten passende Eigenschaften auf. Somit lagen die nötigen Informationen vor, um elektrolumineszente Bauteile mit einem PCIC-Emitter zu planen und zu präparieren.

PCIC wurde als Emitter in auf etablierten Bestandteilen basierenden OLED-Architekturen erprobt (Kapitel 7.2). Das jeweilige Schichtsystem wurde unter Zuhilfenahme von KPFM hinsichtlich an den Grenzflächen entstehender Injektionsbarrieren analysiert und Energiediagramme der relevanten Transportniveaus wurden erstellt. Ausgehend vom ersten Entwurf (ITO/PEDOT:PSS/PCIC/BCP/Al) kann die Lochinjektion durch eine PVK-HIL verbessert werden, welche jedoch als unerwarteten Seiteneffekt die Ausbildung eines PCIC/BCP-Elektroplexes an deren Grenzfläche und somit eine langwelligere Elektrolumineszenz mit sich bringt. Auch auf PVK basierende, polymere Host-Guest-Architekturen konnten genutzt werden. Durch Entkopplung der Lichtemission vom Ladungstransport kann die Lumineszenz erhöht und die Betriebsspannung verringert werden. Somit wurden die ersten IC-OLED aufgebaut und die Eignung der von den IP abgeleiteten IC als elektrolumineszente Materialien nachgewiesen. Die vorgestellten Bauteile zeigen die Möglichkeiten der Verwendung von PCIC in verschiedenen Kontaktierungsstrategien.

Die Eigenschaften der IC wurden im Vergleich zu den IP, insbesondere bezüglich der Auswirkungen unterschiedlicher Elemente des Moleküldesigns auf die Funktion näher untersucht (Kapitel 7.3). Durch gezielte, schrittweise Änderung der Molekülstruktur der IP wird sowohl der Einfluss des  $\pi$ -Systems an R und R', als auch eine Vergrößerung des Chromophorkerns von IP zu IC hin diskutiert. Der Austausch von beispielsweise Phenyl- zu Pyridylgruppen, welche an Position 2 ein Stickstoffatom enthalten, führt zu einer Planarisierung der jeweiligen Seitengruppe und deren Beteiligung im  $\pi$ -System des Kerns. Dadurch kann die Absorption, bzw. die Oszillatorstärke des optischen Übergangs und in Konsequenz die Quanteneffizienz der Licht-Emission erhöht werden. Eine Vergrößerung des Chromophorkerns hat in Folge einer gesteigerten Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen ähnliche Auswirkungen. Die Oxidationsstabilität der IP kann zu den IC hin durch höhere Oxidationspotentiale noch weiter gesteigert werden. Im Gegensatz zu den IP existiert für die betrachteten IC eine relevante Kopplung der optischen Übergangsdipole im Festkörper, welche zu gegenüber in Lösung aufgenommenen Spektren rotverschobener Photolumineszenz führt. Durch Analyse der Packung im Einkristall kann dieses Verhalten der parallelen Anordnung der relevanten Chromophorkerne zugeschrieben werden. Die für PCIC explizit etablierten OLED-Architekturen wurden auch für andere vielversprechende IP und IC realisiert. Deren blaue Elektrolumineszenz konnte ebenfalls zugänglich gemacht werden. Im Host-Guest Device wurde ein Trend verbesserter Intensität mit erhöhter Oszillatorstärke des optischen Übergangs

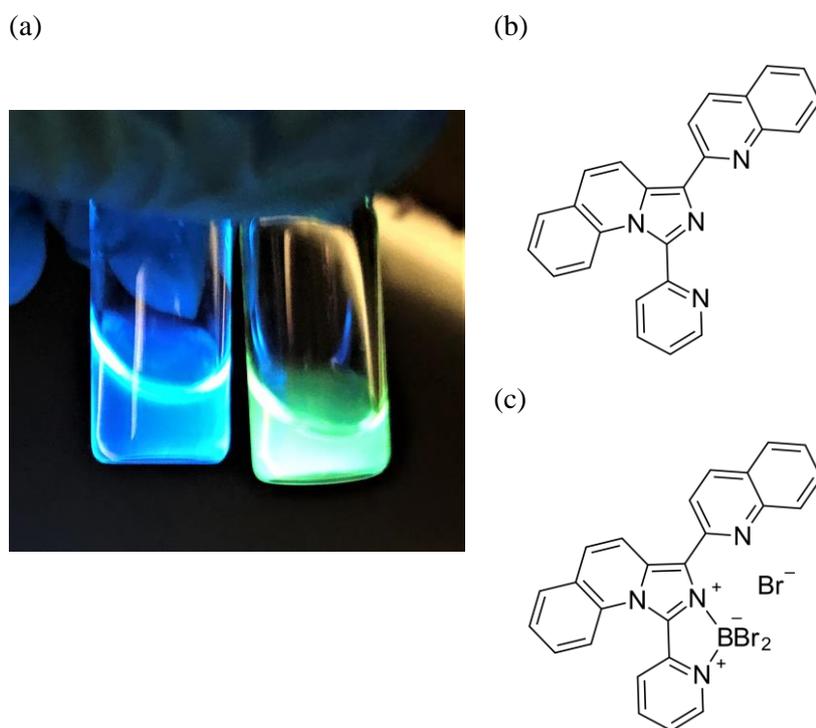
ermittelt. In diesem Vergleich wurden so die Möglichkeiten zur Verbesserung der (optischen) Eigenschaften auf dem Weg der chemischen Modifikation durch Einflussnahme auf das  $\pi$ -System der Moleküle demonstriert.

Vor dem Hintergrund der Ergebnisse dieser Arbeit kann eine erste Einschätzung des Potentials der IP und IC als Emittermaterial oder als Strukturmerkmal in Lumophoren gegeben werden, da die Möglichkeit Elektrolumineszenz in verschiedenen Bauteilarchitekturen anzuregen nachgewiesen wurde. Im Fall von reinen IP/IC-Emitterschichten ist die Quanteneffizienz der molekularen Photolumineszenz der entscheidende Punkt. Mit Werten bis 44% können sie nicht in Konkurrenz zu etablierten Emittermaterialien treten.<sup>185</sup> Eine technische Anwendung könnte jedoch auf Grund der sekundären Eigenschaften der Materialien für spezielle Anforderungsprofile sinnvoll sein. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Oxidationsstabilität hervorzuheben, welche einen Vorteil für die Bauteillebensdauer unter interner und externer Belastung darstellen könnte. Auch das Ausmaß des Stokes-Shifts ist vorteilhaft. Da weniger emittiertes Licht reabsorbiert wird, sollte sich die externe Quanteneffizienz erhöhen und photochemische Prozesse in der Emitterschicht sollten abgeschwächt werden. Die verwendeten Ausgangsstoffe sind im Zuge angestrebter Nachhaltigkeit zu betrachten. Insbesondere ist hier die einfache Synthese der IP und IC zu nennen, gerade wenn Umwelteinflüsse unter Gesichtspunkten der „Green Chemistry“ geringgehalten werden können. Die Stoffklasse wird als „low-cost“ Emitter beschrieben und es können wenig aufwändige Syntheseschritte zum Einsatz kommen.<sup>189</sup> Auch die Bauteilarchitektur ist diesbezüglich relevant. In einer Host-Guest-Emitterschicht können IC, kontaktiert durch PEDOT:PSS und BCP, Bestandteil eines einfachen OLED-Systems werden. Das in dieser Arbeit zur Vereinfachung genutzte ITO und die Aluminiumkathode können modifiziert oder durch besser verfügbare Stoffe ersetzt werden.<sup>222–224</sup>

Neben der Frage der optischen Charakteristiken können Dünnschichten aus IP und IC auch bezüglich des Präparationsprozesses gegenüber derzeit üblichen aufgedampften Schichten verbessert werden. Im Fall der Host-Guest-OLED wurden die Materialien bereits aus Lösung aufgebracht. Solch eine Deposition der gelösten Moleküle ist auch für reine Schichten wünschenswert. Ebenso kann der PVD-Prozess durch Anpassung der Substrattemperatur und Depositionsrate noch optimiert werden, sodass dünnere geschlossene Filme erhalten werden. Besonders bei der gegebenen geringen elektrischen Leitfähigkeit reduziert dies den Serienwiderstand und die Betriebsspannung. In weiterführenden Arbeiten sollte eine solche

Optimierung der Device-Präparation stattfinden. Artefakte aus der Herstellung führten zu typischen Problemen wie Delaminierung der Kathode oder der Bildung von „Dark Spots“ während des Betriebs. Die in dieser Arbeit benötigten hohen Betriebsspannungen zeigen allerdings auch eine gute thermische Stabilität der IP und IC. Nachdem eine optimale Bauteilarchitektur gefunden wurde, ist die Messung der externen Quanteneffizienz ein nächster Schritt. Anhand derer kann ein weiterführender Vergleich zur Literatur durchgeführt und die Materialeigenschaften können besser eingeordnet werden. Beispielsweise ist das tatsächliche Ausmaß des vermutlich positiven Einflusses eines hohen Stokes-Shifts bisher unklar.

Alternativ dazu können IP und IC als Bestandteil von daraus weiterentwickelten Lumophoren verwendet werden. Die chemische Modifikation von IP zu IC innerhalb dieser Arbeit hat bereits zu verbesserten optischen Eigenschaften geführt. Andere, den IP verwandte, Moleküle zeigen Quanteneffizienzen von bis zu 72% und könnten durch Verwendung des IC-Chromophorkerns profitieren.<sup>191</sup> Auch wurden IP bereits in metall-organischen Komplexen als Liganden eingesetzt.<sup>187,192</sup>



**Abbildung 63:** (a) Reines PCIC und PCIC im Borkomplex unter UV-Strahlung. Ein stärkeres Leuchten des Komplexes ist zu erkennen. Zur Verfügung gestellt von Carina Rössiger. (b) IC3/PCIC. (c) PCIC-BBr<sub>3</sub>.

In einem Metallkomplex kann Phosphoreszenz durch den "heavy atom effect" zugänglich werden. Eine solche Koordinationschemie ist prinzipiell auch mit PCIC und verwandten Molekülen, auf Grund der Stickstoffatome im Kern und an R/R' möglich. Erste Ansätze zur Verwendung von PCIC in Koordination an Bor wurden bereits von Carina Rössiger in Anlehnung an Yagishita et al. erprobt.<sup>225</sup> Deren Quanteneffizienz der Photolumineszenz ist, wie für IP in der Literatur beobachtet, stärker gegenüber der des reinen Liganden PCIC (s. Abbildung 63), allerdings nicht mehr blau, sondern in den grünen Spektralbereich verschoben. Auch die Koordination an Iridium ist nach ersten, durch NMR bestätigten Versuchen von Jasmin Martha Herr erfolgreich.

Spekulativer ist die Anwendung des TADF-Prinzips auf IP und IC. Dazu könnte das Substitutionsmuster an R und R' ausgenutzt werden, um HOMO und LUMO auf separaten Molekülteilen zu lokalisieren und damit  $E_{S/T}$  zu minimieren. Insbesondere die Drehung von R' auf Grund der sterischen Hinderung durch den IC-Kern (vgl. Kapitel 7.3) könnte hier von Vorteil sein, um die  $\pi$ -Systeme zu entkoppeln und einen Elektronenakzeptor anzubringen. Zusätzlich wurde bereits berichtet, dass solch eine Trennung der Grenzorbitale auch zwischen unterschiedlichen Akzeptor- und Donatormolekülen möglich ist und zu TADF-Emission führt.<sup>141</sup> PCIC scheint bereits Elektroplex-Zustände mit BCP einzugehen, sodass eine gezielte Modifikation auf chemischem Weg auch hier die Interaktion mit Nachbarmolekülen an einer Grenzfläche beeinflussen kann. Ziel sollte die Unabhängigkeit vom Vorhandensein eines elektrischen Felds, also ein Exciplex mit einem Partnermolekül sein.

Mit den Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexen wurden auf ihre Ladungstransporteigenschaften hin ausgelegte, neuartige Molekulararchitekturen untersucht. Beiden Teilbereichen dieser Arbeit gemeinsam ist die Suche nach Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Kapitel 7.4 zeigt die ersten Untersuchungen an den neuen Halbleitermolekülen, auch im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in OFET. Der grundlegende Gedanke beim Moleküldesign besteht darin, durch die Verwendung von planaren Liganden und deren Koordination um ein Metallzentrum zwei orthogonale  $\pi$ -Systeme zu schaffen. Diese sollten dann im Festkörper sowohl eine T-förmige, wie auch eine parallel verschobene, strukturdirigierende Wechselwirkung bewirken, innerhalb derer eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit möglich sein sollte. Dieses Stapelungsmotiv wurde mittels XRD an Einkristallen nachgewiesen. Durch die Wahl des Zentralmetalls (Cr, Mn, Fe, Zn) werden sowohl molekulare Struktur, Packung im Festkörper, elektronische Zustände und die darin

stattfindenden optischen Übergänge beeinflusst. Große Zentren verdrehen die eigentlich planaren Liganden, wodurch eine Stapelung wie ursprünglich erdacht nicht möglich ist ( $\text{Mn(BQA)}_2$ ,  $\text{Zn(BQA)}_2$ ). Planare Liganden hingegen, wie sie weitgehend in  $\text{Cr(BQA)}_2$  und  $\text{Fe(BQA)}_2$  erhalten bleiben, führen zur gewünschten Molekülgeometrie und der entsprechenden Packung. In Fällen von optisch anregbaren  $d$ -Orbitalübergängen des Metallzentrums entstehen Absorptionsbanden bei niedrigeren Energien als sie für ligandenzentrierte Banden typisch sind. Das Ausmaß der Wechselwirkung der optischen Übergangsdipole innerhalb von mittels PVD präparierten Dünnschichten deutet auf eine starke intermolekulare Kopplung für die Komplexe mit Stapelung der Liganden ( $\text{Cr(BQA)}_2$ ,  $\text{Fe(BQA)}_2$ ) hin. Diese zeigen auch erhöhte Leitfähigkeiten, welche zumindest im Fall von  $\text{Fe(BQA)}_2$  auf eine erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit zurückgeführt werden kann. Unter der Annahme, dass die nahezu gleich gefundenen Wachstumsmodi ähnliche Schichtmorphologie hervorrufen und vergleichbare Korngrenzeffekte nach sich ziehen, sowie dass vergleichbare Kontaktwiderstände zu den Goldelektroden bestehen, kann die Steigerung der Ladungsträgerbeweglichkeit in OFET der stärkeren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung in  $\text{Fe(BQA)}_2$  verglichen mit  $\text{Zn(BQA)}_2$  zugeschrieben werden.

Das neue Materialkonzept der Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe mit einer angepassten Molekül- und Kristallstruktur für die organische Elektronik wurde somit erstmals etabliert. Erste Experimente zur Bestimmung von Schlüsseleigenschaften bezüglich der Implementation des erdachten Konzepts wurden durchgeführt. Das vorgestellte Konzept kann nach diesem „Proof of Principle“ weitergeführt werden. Nachdem erste einfache BGBC-OFET zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit verwendet wurden, kann bisher nur eine untere Grenze angegeben werden. Innerhalb des Bauteils spielen weitere, an dieser Stelle zunächst vernachlässigte Faktoren eine Rolle. An erster Stelle ist der Einfluss der Filmmorphologie zu nennen. Auch können Injektionsbarrieren, bzw. Kontaktwiderstände zu den Elektroden auftreten. Diese sollten beispielsweise mittels KPFM näher charakterisiert werden.

Erste von Pascal Schweitzer zur Verfügung gestellte Messergebnisse deuten auf die Bildung eines signifikanten Oberflächendipols von  $\text{Fe(BQA)}_2$  gegenüber einer Goldoberfläche hin. Abbildung 64 zeigt die schichtdickenabhängige *in situ* Messung der Oberflächenaustrittsarbeit einer durch PVD mit  $\text{Fe(BQA)}_2$  bedampften Goldschicht. Die anhand der Austrittsarbeit von Gold und der Grenzorbitale getroffene Annahme einer unproblematischen Injektion trifft

demnach nicht zu, es existiert eine Injektionsbarriere von 0.93 eV für Löcher. In Konsequenz sind die in dieser Arbeit bestimmten Ladungsträgerbeweglichkeiten im Feldeffekt durch Kontaktwiderstände verfälscht und wahrscheinlich höher, wie in Bezug auf die vermutete  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zu erwarten (vgl. Abbildung 59). Insbesondere sollte auf Basis solcher Messungen die Bauteilarchitektur hinsichtlich der Kontaktmaterialien überdacht werden.

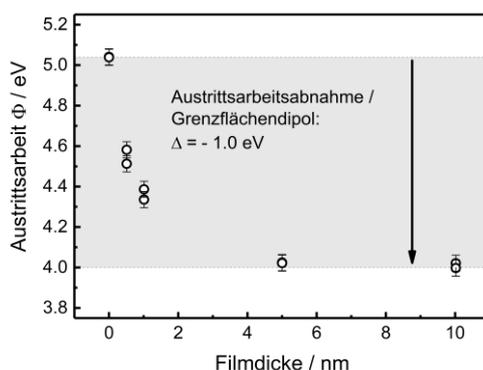


Abbildung 64: Austrittsarbeit/Fermi-Energie einer sukzessive mit  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  bedampften Goldoberfläche, bestimmt durch *in situ* KPFM. Bei 0 nm ist die Austrittsarbeit der Goldoberfläche zu finden. Weitere Messpunkte sind schichtdickenabhängig an Inseln von  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$  bestimmt. Unterhalb von 5 nm ist die Fermi-Energie vermutlich durch einen Oberflächendipol beeinflusst. Zur Verfügung gestellt von Pascal Schweizer.

In weiterführenden Arbeiten sollte auch der Dünnfilm weiter angepasst werden. Eine geschickte Wahl der Substrattemperatur und der Aufdampftrate könnte hochkristalline Filme erzeugen, innerhalb derer ein verbesserter Ladungstransport beobachtet werden könnte. Auch Messungen des Ladungstransports an kristallinen Nadeln können dazu beitragen, exakte Aussagen zum Einfluss der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung in den unterschiedlichen Anordnungen der Liganden zu treffen. Weiterhin können die Komplexe chemisch modifiziert werden. Durch Vergrößerung der  $\pi$ -Systeme der Liganden kann beispielsweise deren Wechselwirkung verstärkt werden. Andere Funktionalisierungen können Einfluss auf die Lage der Grenzorbitale nehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Moleküle zweier Molekülklassen, IP/IC und Metall bis(bis(8-chinoliny)amid) Komplexe, sowie organische Kristalle und Dünnfilme daraus hinsichtlich ihrer Struktur, elektronischer Zustände und optischer Übergänge charakterisiert. Dabei konnte für die jeweils betrachteten Systeme ein Verständnis vom Übergang molekularer Eigenschaften hin zu denen im Molekülverbund entwickelt und zur Aufklärung spezifischer Funktionalitäten

und Materialeigenschaften verwendet werden. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse wurden Möglichkeiten zur Anwendung in organisch-elektronischen Bauteilen erprobt und die Relevanz des Materialsystems diskutiert, sowie die Möglichkeit für weiterführende Arbeiten aufgezeigt. Für beide Molekülgruppen wurde mit den hier gezeigten Ergebnissen, jeweils vom Molekül hin zu den ersten Bauteilkonzepten, eine Grundlage zur detaillierten Analyse und weiteren Anwendung geschaffen.



## I. Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden publiziert bzw. sind zur Publikation eingereicht:

- G. Albrecht\*, J. M. Herr\*, M. Steinbach, H. Yanagi, R. Göttlich und D. Schlettwein, Synthesis, optical characterization and thin film preparation of 1-(pyridin-2-yl)-3-(quinolin-2-yl)imidazo[1,5-*a*]quinoline, *Dyes Pigm.*, **2018**, 158, 334–341. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.05.056
- G. Albrecht\*, C. Geis\*, J. M. Herr, J. Ruhl, R. Göttlich und D. Schlettwein, Electroluminescence and contact formation of 1-(pyridine-2-yl)-3-(quinoline-2-yl)imidazo[1,5-*a*]quinoline thin films, *Org. Electron.*, **2019**, 65, 321–326. DOI: 10.1016/j.orgel.2018.11.032
- G. Albrecht, C. Rössiger, J. M. Herr, H. Locke, H. Yanagi, R. Göttlich und D. Schlettwein, Optimization of the substitution pattern of 1,3-disubstituted imidazo[1,5-*a*]pyridines and -quinolines for electro-optical applications
- G. Albrecht\*, H. Locke\*, J. Becker, P. Schweitzer, C. Geis, D. Schlettwein und P. R. Schreiner, Bis(bis(8-quinoliny)amide)metal(II) Complexes of Cr, Mn, Fe or Zn – New  $\pi$ -Stacking Motifs for Organic Semiconductors

\* geteilte Erstautorenschaft

Daneben habe ich im Rahmen meiner Doktorandentätigkeit zu folgenden Publikationen beigetragen:

- Z. Lu, H. Quanz, J. Ruhl, G. Albrecht, C. Logemann, D. Schlettwein, P. R. Schreiner und H. A. Wegner, Control of Excited-State Conformations in B,N-Acenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 4259-4263. DOI: 10.1002/anie.201814104
- J. M. Herr, C. Rössiger, G. Albrecht, H. Yanagi und R. Göttlich, Solvent free microwave assisted synthesis of imidazo[1,5-*a*]pyridine and -quinoline derivatives

## II. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt dabei:

- Professor Dr. Derck Schlettwein für die Überlassung des Themas, für die Mentorentätigkeit, Begleitung und Beratung während meiner Zeit an der JLU und für die vielen Besprechungen im Rahmen dieser Arbeit
- Professor Dr. Richard Göttlich für die Kooperation mit seiner Arbeitsgruppe sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens
- Professor Dr. Peter R. Schreiner für die Zusammenarbeit im Rahmen des GRK 2204
- Professor Dr. Hisao Yanagi für die Möglichkeit eine sehr produktive und lehrreiche Zeit in seiner Arbeitsgruppe am NAIST zu verbringen
- Jasmin Martha Herr, Clemens Geis und Harald Locke für die immer angenehme Projektarbeit
- Jasmin Martha Herr, Harald Locke und Carina Rössiger für die Bereitstellung der Moleküle
- Clemens Geis und Pascal Schweitzer für die KPFM-Messungen
- Harald Locke für die DFT-Rechnungen
- Julia Ruhl, Pascal Schweitzer und Carina Rössiger für ihre Beiträge zu dieser Arbeit im Rahmen ihres Masterstudiums
- Silvia Schmandt, für die Bereitstellung von Materialien für meine Experimente, ihre technische Unterstützung, sowie ihr Augenmerk auf den Zustand der Labore
- Dr. Jonathan Becker und Shohei Katao für die Strukturbestimmung der Kristalle
- Dr. Christoph Richter, Dr. Martina Stumpp, Christian Lupo, Dr. Christopher Keil und Dr. Max Beu, für alle Ratschläge und Vorarbeiten, die maßgeblich zum Erfolg meiner Projekte beigetragen haben
- allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern und Studenten der AG Schlettwein für die gute Arbeitsatmosphäre
- den Studenten und Mitarbeitern des Quantum Materials Science Lab
- der DFG und dem GRK 2204 für die finanzielle Unterstützung meiner Forschungstätigkeit

Außerdem danke ich meinen Eltern, Großeltern und meiner Freundin für ihre fortwährende Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

---

III. Abkürzungsverzeichnis

4CzIPN	-	2,4,5,6-tetra(carbazol-9-yl)-1,3-dicyanobenzene
AFM	-	atomic force microscopy
Alq <sub>3</sub>	-	tris(8-hydroxyquinolino)aluminium
AM-OLED	-	active matrix OLED
a-Si:H	-	hydrogenisiertes amorphes Silizium
AZO	-	aluminum doped zinc oxide
BCP	-	bathocuproin
BGBC	-	bottom gate bottom contact
BGTC	-	bottom gate top contact
BQA	-	bis(8-chinolino)amid
BTBT	-	dinaphtho[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>f</i> ]thieno[3,2- <i>b</i> ]thiophene
C8-BTBT	-	2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> ][1]benzothiophene
c-AFM	-	conductive AFM
CIE	-	Commission Internationale de l'Éclairage
Cl <sub>2</sub> -NDI	-	6-dichloro-1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic diimide
CMOS	-	complementary metal oxide semiconductor
coumarin 6	-	3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin
CVD	-	chemical vapour deposition
DCJTB	-	4-(dicyanomethylene)-2- <i>tert</i> -butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin-4-yl-vinyl)-4H-pyran
DFT	-	density functional theory
DMF	-	dimethylformamid
DNTT	-	dinaphtho[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>f</i> ]thieno[3,2- <i>b</i> ]thiophene
DPhIP	-	di(phenyl)imidazo[1,5- <i>a</i> ]pyridine
dPVBi	-	4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl
EBL	-	electron blocking layer
EIL	-	electron injection layer
ETL	-	electron transport layer
EQE	-	externe Quanteneffizienz
F16ZnPc	-	hexadecafluorophthalocyaninatozinc
F <sub>4</sub> -BDOPV-EH	-	fluoriertes 2-ethylhexan substituiertes benzodifurandion oligo( <i>p</i> -phenylenvinylen)
Fc	-	ferrocene
FET	-	field-effect transistor
FIrpic	-	bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato- C <sup>2</sup> ,N](picolinato)iridium(III)
FTO	-	fluorine doped tin oxide
FWHM	-	full width at half maximum

### III. Abkürzungsverzeichnis

---

GDM	-	Gaussian Disorder Model
HBL	-	hole blocking layer
HIL	-	hole injection layer
HTL	-	hole transport layer
HMDS	-	hexamethyldisilazan
HOMO	-	highest occupied molecular orbital
HOPG	-	highly ordered pyrolytic graphite
IC	-	imidazo[1,5- <i>a</i> ]chinolin
IoT	-	Internet of Things
IP	-	imidazo[1,5- <i>a</i> ]pyridins
IPES	-	inverse photoemission spectroscopy
IR	-	infrared
Ir(ppy) <sub>3</sub>	-	tris[2-phenylpyridine- <i>C</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> ]iridium(III)
IRF	-	instrument response function
ISC	-	intersystem crossing
ITO	-	indium doped tin oxide
KPFM	-	Kelvin probe force microscopy
LCD	-	liquid crystal display
LEC	-	light-emitting electrochemical cell
LED	-	light-emitting diode
LUMO	-	lowest unoccupied molecular orbital
NAIST	-	Nara Institute of Science and Technology
NDI	-	naphthalene diimides
NMR	-	nuclear magnetic resonance
OFET	-	organic field-effect transistor
OLED	-	organic light-emitting diode
OXD-7	-	1,3-bis[2-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzene
P3HT	-	poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PCDTPT	-	poly[4-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i> ]-dithiophen-2-yl)- <i>alt</i> -[1,2,5]thiadiazolo-[3,4- <i>c</i> ]pyridine]
PCIC	-	1-(pyridin-2-yl)-3-(quinolin-2-yl)imidazo[1,5- <i>a</i> ]quinoline
PDI	-	perylene diimide
PEDOT:PSS	-	poly(3,4-ethylenedioxythiophen) : polystyrolsulfonat
PES	-	Photoemission spectroscopy
PhOLED	-	phosphorescent OLED
PLED	-	polymer OLED
PM-OLED	-	passive matrix OLED
PPV	-	poly( <i>p</i> -phenylenevinylene)
PtOEP	-	2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine platinum(II)

---

### III. Abkürzungsverzeichnis

---

PVD	-	physical vapour deposition
PVK	-	poly(9-vinylcarbazole)
QCM	-	quartz microbalance
RFID	-	radio frequency identification
RISC	-	reverse intersystem crossing
RMS	-	root mean square
SCLC	-	space-charge limited current
SEM	-	scanning electron microscopy
TADF	-	thermally activated delayed fluorescence
TBABF <sub>4</sub>	-	tetrabutylammonium tetrafluoroborat
TCO	-	transparent conductive oxide
TCSPC	-	time-correlated single photon counting
TD-DFT	-	time dependent DFT
TFT	-	thin film transistors
TGBC	-	top gate bottom contact
TGTC	-	top gate top contact
THF	-	Tetrahydrofuran
TIPS-pentacene	-	6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene
TPD	-	<i>N,N'</i> -diphenyl- <i>N,N'</i> -di( <i>m</i> -tolyl)benzidine
UV	-	ultraviolet
UV/Vis	-	ultraviolet / visible light
XRD	-	x-ray diffraction
ZnPc	-	zinc phthalocyanine

## IV. Probenlisten

Liste relevanter präparierter Dünnschichten von IP und IC

Datum	Material	Substrat	Dicke nm	Rate nm/m in	Messungen	Abbildung
20.01.2017	IC3 / PCIC	ITO	153	0.5	AFM	
24.01.2017	IC3 / PCIC	GE124	200	2.0	AFM / Absorbanz / PL	32, 33, 34, 35, 38
03.02.2017	IC3 / PCIC	GE124	26	0.5	AFM	30
03.02.2017	IC3 / PCIC	GE124	72	0.5	AFM	
06.02.2017	IC3 / PCIC	GE124	13	0.5	AFM	30
07.02.2017	IC3 / PCIC	ITO	26	0.5	AFM	
08.02.2017	IC3 / PCIC	ITO	72	0.5	AFM	
09.02.2017	IC3 / PCIC	ITO	13	0.5	AFM	
16.02.2017	IC3 / PCIC	GE124	153	0.5	AFM	30
21.04.2017	IC3 / PCIC	PEDOT:PSS	30	0.5	AFM	31
08.05.2017	IC3 / PCIC	PEDOT:PSS	43	0.5	AFM	
12.05.2017	IC3 / PCIC	PEDOT:PSS	82	0.5	AFM	31
23.10.2017	IC5	GE124	130	1.5	PL Lebensdauer	48, 73
25.10.2017	IC3 / PCIC	GE124	100	1.5	PL Lebensdauer	48, 73
26.10.2017	IP5	GE124	100	1.5	PL Lebensdauer	48, 73
27.10.2017	IP2	GE124	100	1.5	PL Lebensdauer	48, 73
02.11.2017	IC4	GE124	100	1.5	PL Lebensdauer	48, 73
04.06.2018	IC3 / PCIC	GE124	40	0.4	PL	66
04.06.2018	BCP	PCIC	40	0.4	PL	66
25.10.2018	IP5	GE124	210	2.0	AFM / Absorbanz	49, 50
02.11.2018	IP2	GE124	60	1.4	AFM / Absorbanz	49, 50
08.11.2018	IC4	GE124	160	1.5	AFM / Absorbanz	49, 50
12.11.2018	IC5	GE124	160	1.4	AFM / Absorbanz	
28.11.2018	IC5	GE124	80	1.2	AFM / Absorbanz	49, 50

Liste der relevanten präparierten OLED

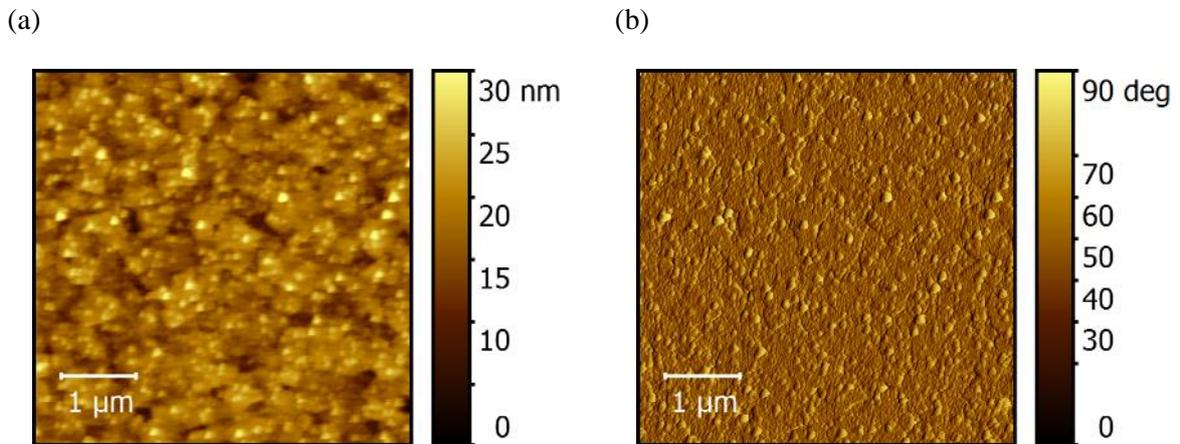
<b>Datum</b>	<b>Typ</b>	<b>Schichtsystem</b>	<b>Architektur</b>	<b>Abbildung</b>
15.02.2018	Host-Guest	ITO/PEDOT/[PVK:PCIC:OXD-7]/BCP/Al	array	40
19.02.2018	Host-Guest	ITO/PEDOT/[PVK: OXD-7]/BCP/Al	array	40
23.02.2018	Host-Guest	ITO/PEDOT/PVK/BCP/Al	array	38, 40
23.05.2018	Schicht	ITO/PEDOT/PVK/PCIC/BCP/Al	array	38, 40
28.05.2018	Schicht	ITO/PEDOT/PCIC/BCP/Al	array	
30.05.2018	Schicht	ITO/PEDOT/PCIC/BCP/Al	array	
19.06.2018	Schicht	ITO/PEDOT/PCIC/BCP/Al	array	38, 40
06.09.2018	Host-Guest	ITO/PEDOT/[PVK:IP1: OXD-7]/BCP/Al	einzel	52
18.09.2018	Host-Guest	ITO/PEDOT/[PVK:IC5: OXD-7]/BCP/Al	einzel	52
20.09.2018	Host-Guest	ITO/PEDOT/[PVK:IC4: OXD-7]/BCP/Al	einzel	52
05.10.2018	Host-Guest	ITO/PEDOT/[PVK:IP1: OXD-7]/BCP/Al	einzel	52
12.10.2018	Host-Guest	ITO/PEDOT/[PVK: OXD-7]/BCP/Al	einzel	
14.10.2018	Host-Guest	ITO/PEDOT/[PVK:PCIC: OXD-7]/BCP/Al	einzel	
17.10.2018	Host-Guest	ITO/PEDOT/[PVK:OXD-7]/BCP/Al	einzel	
09.01.2019	Schicht	ITO/PEDOT/IC5/BCP/Al	einzel	
10.01.2019	Schicht	ITO/PEDOT/IC4/BCP/Al	einzel	51
14.01.2019	Schicht	ITO/PEDOT/IC5/BCP/Al	einzel	51
20.01.2019	Schicht	ITO/PEDOT/PCIC/BCP/Al	einzel	40

#### IV. Probenlisten

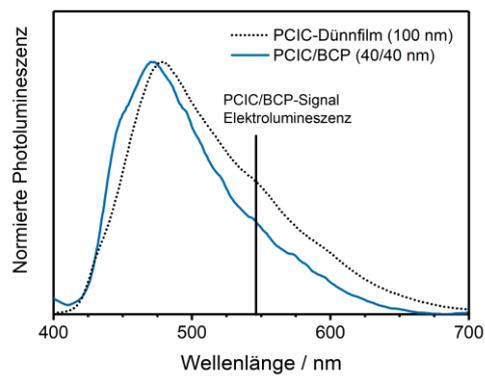
Liste relevanter präparierter Dünnschichten von Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexen

Datum	Material	Dicke nm	Rate nm/min	Substrat	Gap µm	Messung	Feldeffekt	Abbildung
13.02.2018	Fe(BQA) <sub>2</sub>	64	0.3	SiO <sub>2</sub> /Au	40	OFET	nein	
20.02.2018	Fe(BQA) <sub>2</sub>	30	0.2	SiO <sub>2</sub> /Au	5	OFET	ja	76
22.02.2018	Fe(BQA) <sub>2</sub>	30	0.2	SiO <sub>2</sub> /Au	10	OFET	ja	61, 78, 79
01.03.2018	Zn(BQA) <sub>2</sub>	4	0.1	SiO <sub>2</sub> /Au	5	OFET	nein	
11.04.2018	Zn(BQA) <sub>2</sub>	50	0.3	SiO <sub>2</sub> /Au	5	OFET	nein	
12.04.2018	Zn(BQA) <sub>2</sub>	50	0.3	SiO <sub>2</sub> /Au	5	OFET	ja	77
26.04.2018	Mn(BQA) <sub>2</sub>	46	0.5	SiO <sub>2</sub> /Au	5	OFET	nein	
27.04.2018	Mn(BQA) <sub>2</sub>	56	0.2	SiO <sub>2</sub> /Au	10	OFET	nein	
04.05.2018	Mn(BQA) <sub>2</sub>	64	0.4	SiO <sub>2</sub> /Au	10	OFET	nein	
07.05.2018	Cr(BQA) <sub>2</sub>	40	0.3	SiO <sub>2</sub> /Au	5	OFET	nein	
08.05.2018	Cr(BQA) <sub>2</sub>	30	0.3	SiO <sub>2</sub> /Au	10	OFET	nein	
15.05.2018	Cr(BQA) <sub>2</sub>	20	0.1	SiO <sub>2</sub> /Au	10	OFET	nein	
27.07.2018	Cr(BQA) <sub>2</sub>	36	0.1	SiO <sub>2</sub> /Au	5	OFET	nein	60, 80
03.08.2018	Cr(BQA) <sub>2</sub>	37	0.2	SiO <sub>2</sub> /Au	10	OFET	nein	
04.10.2018	Fe(BQA) <sub>2</sub>	20	0.3	SiO <sub>2</sub> /Au	5	OFET	nein	
05.10.2018	Fe(BQA) <sub>2</sub>	50	0.4	SiO <sub>2</sub> /Au	5	OFET	ja	60, 62, 78, 79
28.01.2019	Zn(BQA) <sub>2</sub>	20	Rampe	GE124		UV/Vis		59, 75
29.01.2019	Fe(BQA) <sub>2</sub>	20	Rampe	GE124		UV/Vis		58, 59, 75
30.01.2019	Cr(BQA) <sub>2</sub>	20	Rampe	GE124		UV/Vis		54, 59, 75
31.01.2019	Mn(BQA) <sub>2</sub>	20	Rampe	GE124		UV/Vis		59, 75

## V. Anhang A: Weitere Messdaten zu Kapitel 7.2



**Abbildung 65:** (a) Oberflächenmorphologie einer ITO-Schicht auf Glas und (b) der zugehörige Phasenkontrast der Cantileveroszillation.



**Abbildung 66:** Photolumineszenzspektren eines PCIC-Dünnsfilms und einer Schichtstruktur von 40 nm PCIC und 40 nm BCP auf Quarzglas. Die Position des in Abbildung 38 gefundenen Signals ist markiert.

VI. Anhang B: Weitere Messdaten zu Kapitel 7.3

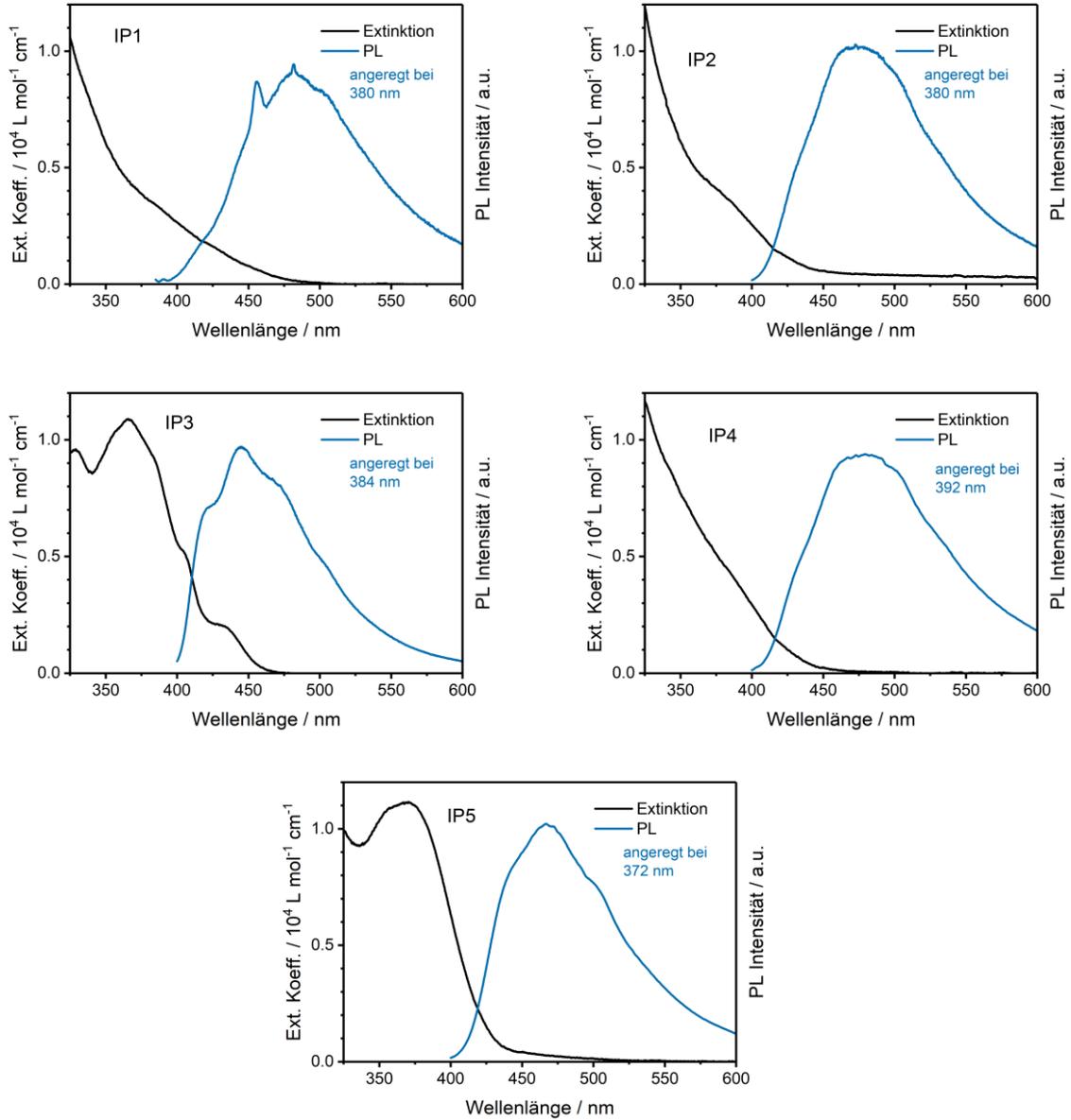


Abbildung 67: Extinktions- und Photolumineszenzspektren aller in Kapitel 7.3 diskutierten IP.

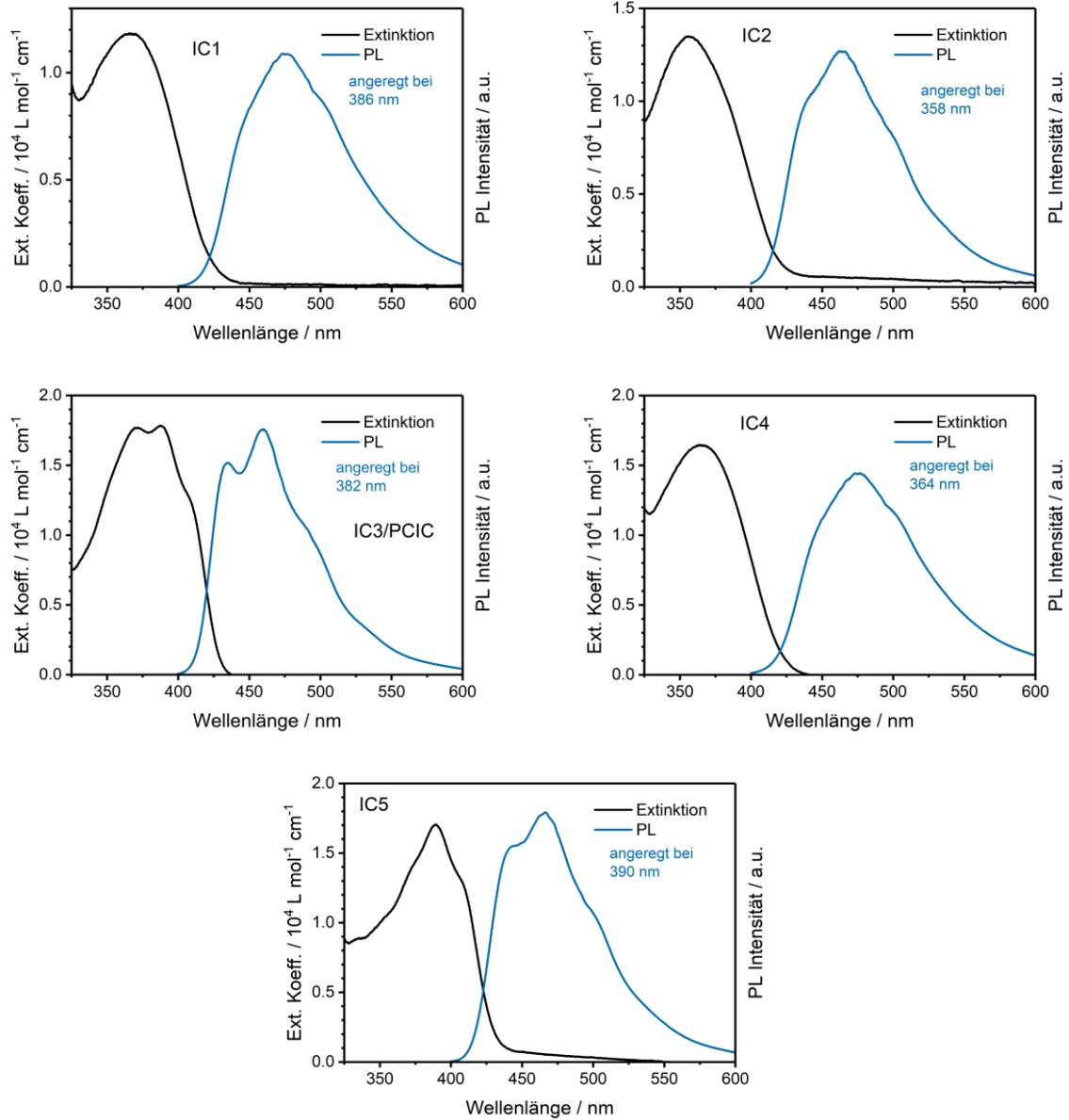


Abbildung 68: Extinktions- und Photolumineszenzspektren aller in Kapitel 7.3 diskutierten IC.

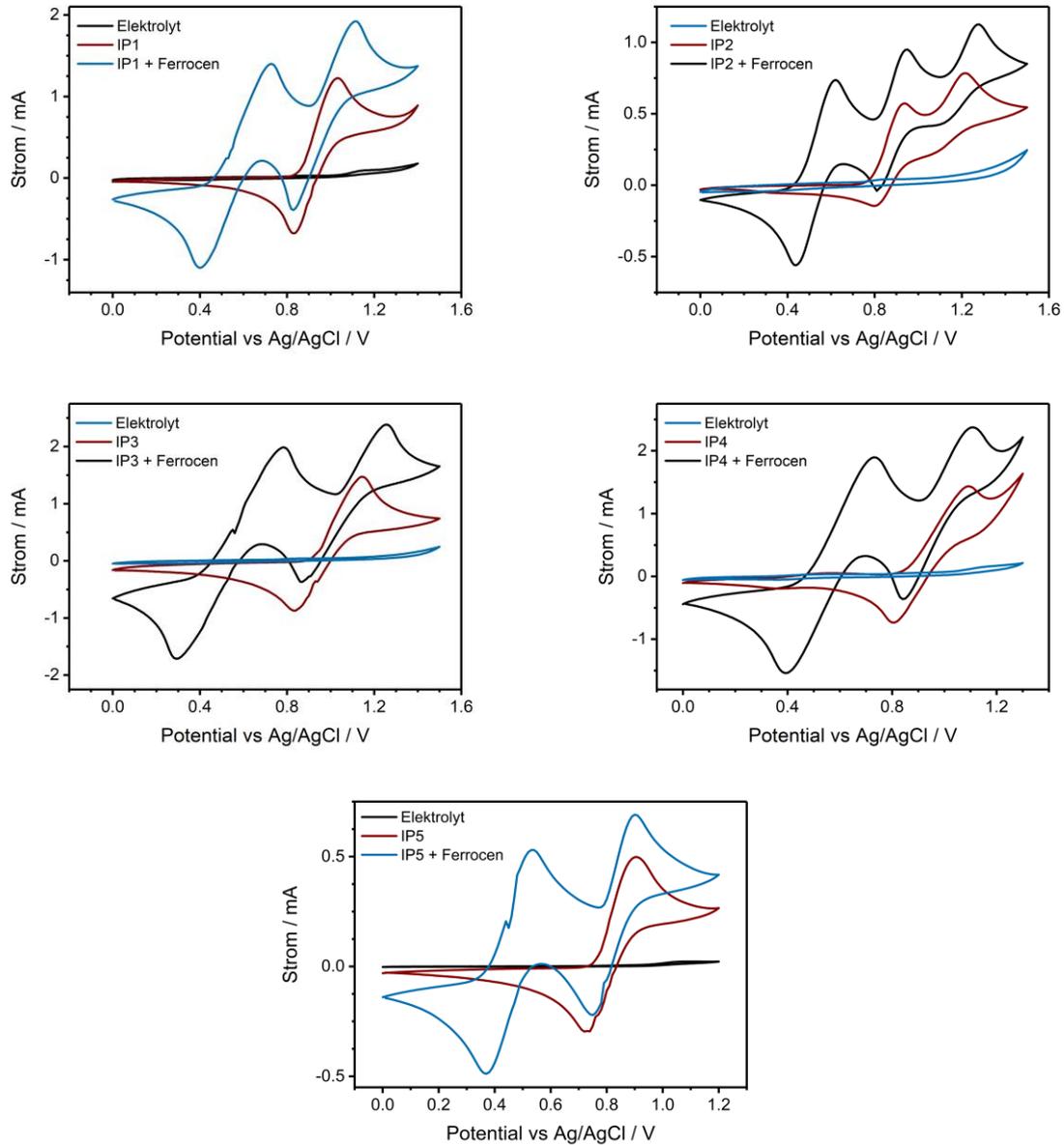
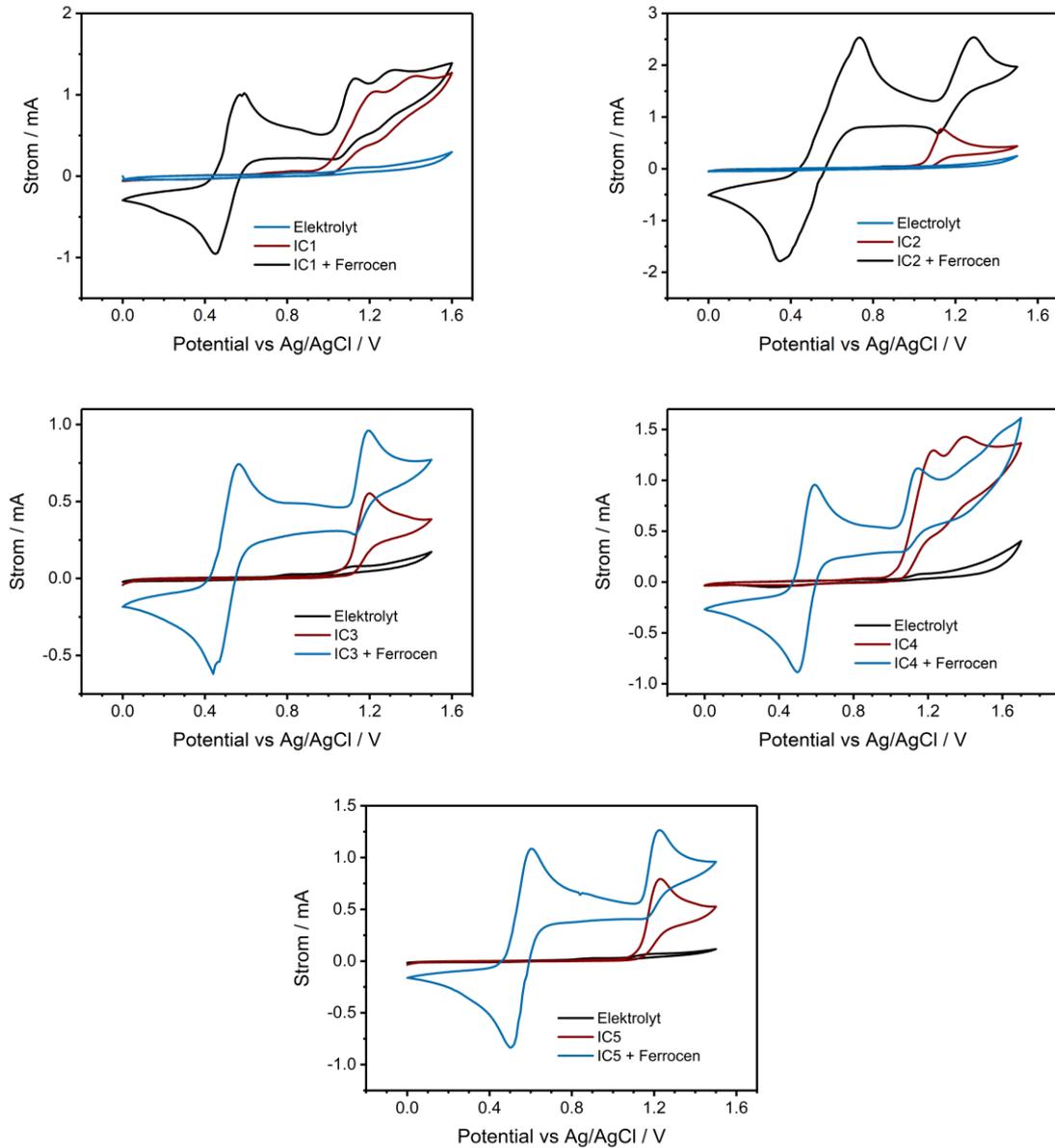


Abbildung 69: Zyklovoltammogramme aller in Kapitel 7.3 diskutierten IP, jeweils ohne und mit Ferrocen-Zugabe zur Referenzierung. Das vor den Messungen bestimmte Zyklovoltammogramm des reinen Elektrolyten ist zur Abschätzung von Nebenreaktionen ebenfalls gezeigt.



**Abbildung 70:** Zyklovoltammogramme aller in Kapitel 7.3 diskutierten IC, jeweils ohne und mit Ferrocen-Zugabe zur Referenzierung. Das vor den Messungen bestimmte Zyklovoltammogramm des reinen Elektrolyten ist zur Abschätzung von Nebenreaktionen ebenfalls gezeigt.

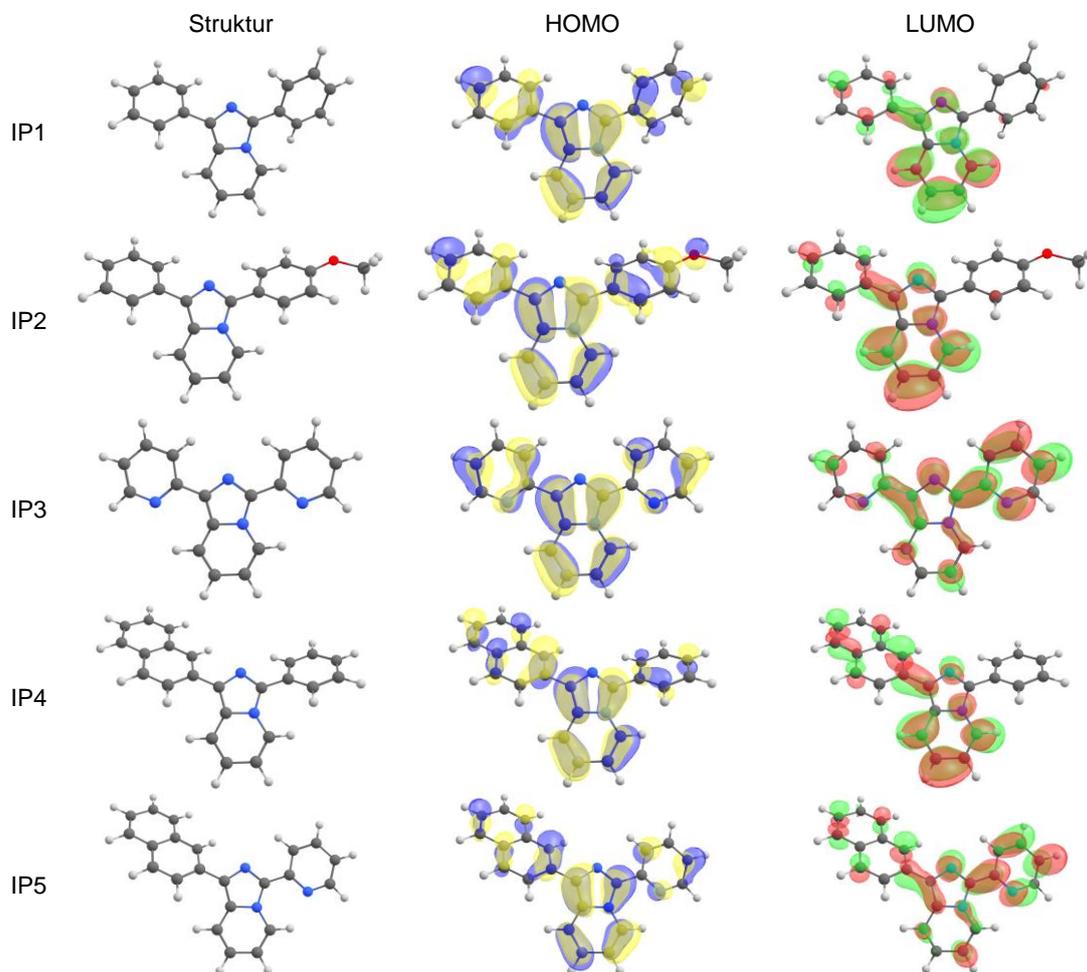


Abbildung 71: Molekülkonformation niedrigster Gesamtenergie aller in Kapitel 7.3 diskutierten IP, mittels DFT berechnet. Die Wellenfunktion der Grenzorbitale ist ebenfalls gegeben.

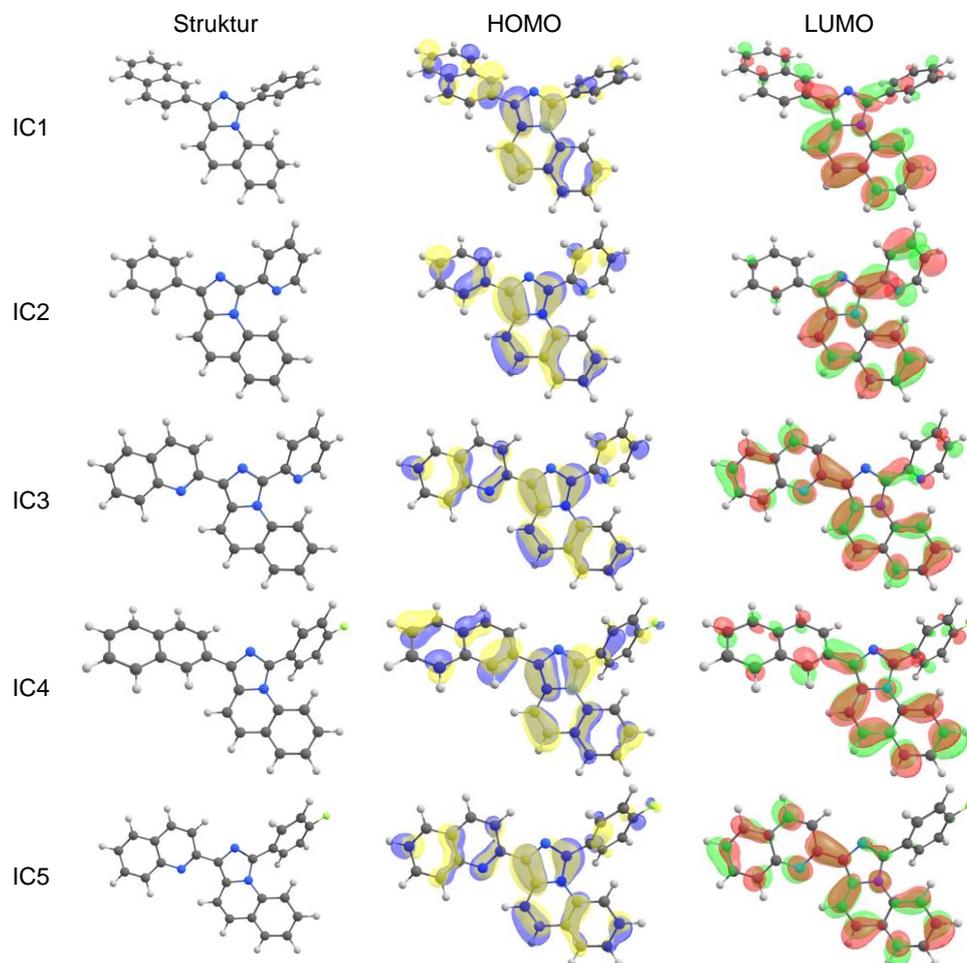


Abbildung 72: Molekülkonformation niedrigster Gesamtenergie aller in Kapitel 7.3 diskutierten IC, mittels DFT berechnet. Die Wellenfunktion der Grenzorbitale ist ebenfalls gegeben.

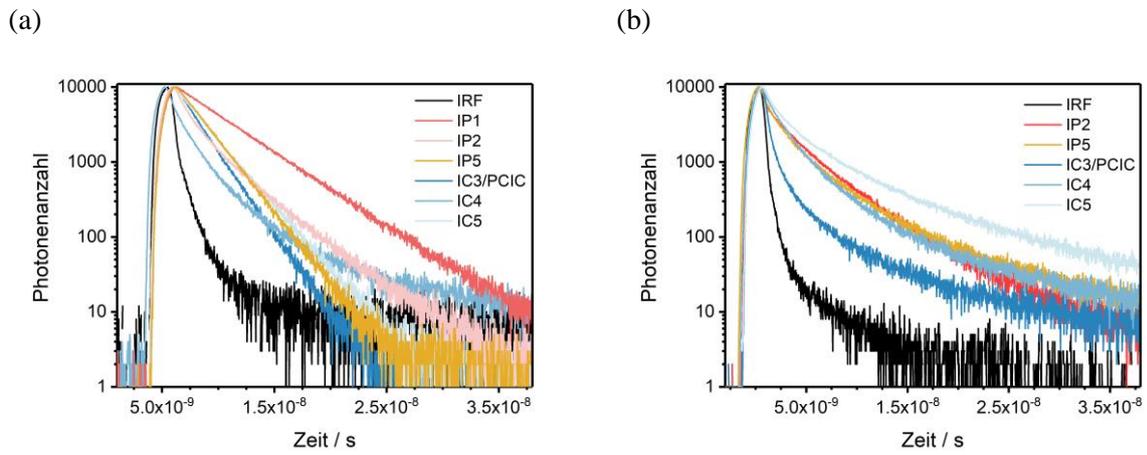


Abbildung 73: (a) Messungen der Fluoreszenzlebensdauer (TCSPC) der IP/IC in Chloroformlösung und (b) im Dünnsfilm aus Kapitel 7.3. In schwarz ist jeweils die Instrument-Response-Funktion (IRF) gegeben.

VII. Anhang C: Weitere Messdaten zu Kapitel 7.4

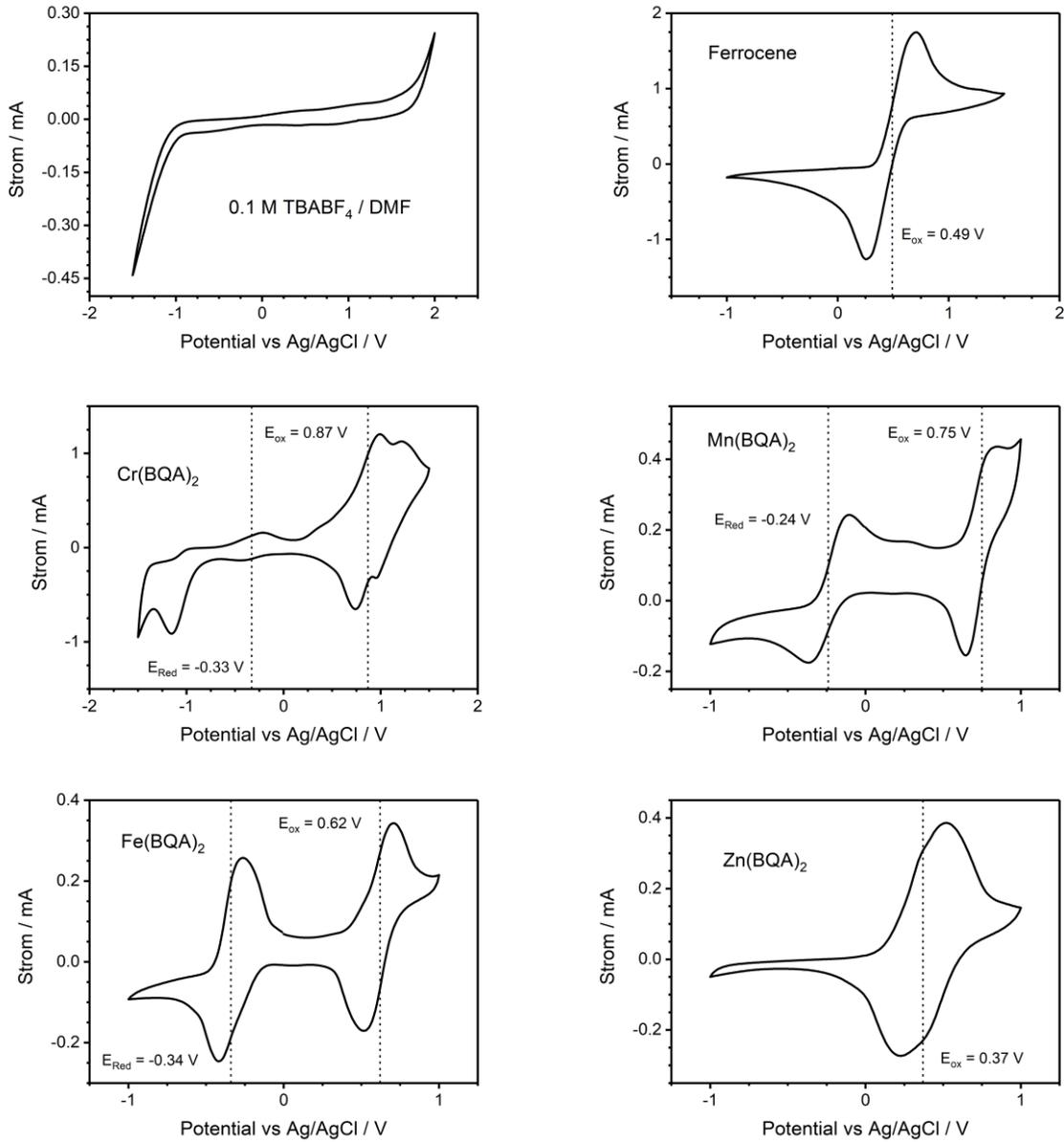
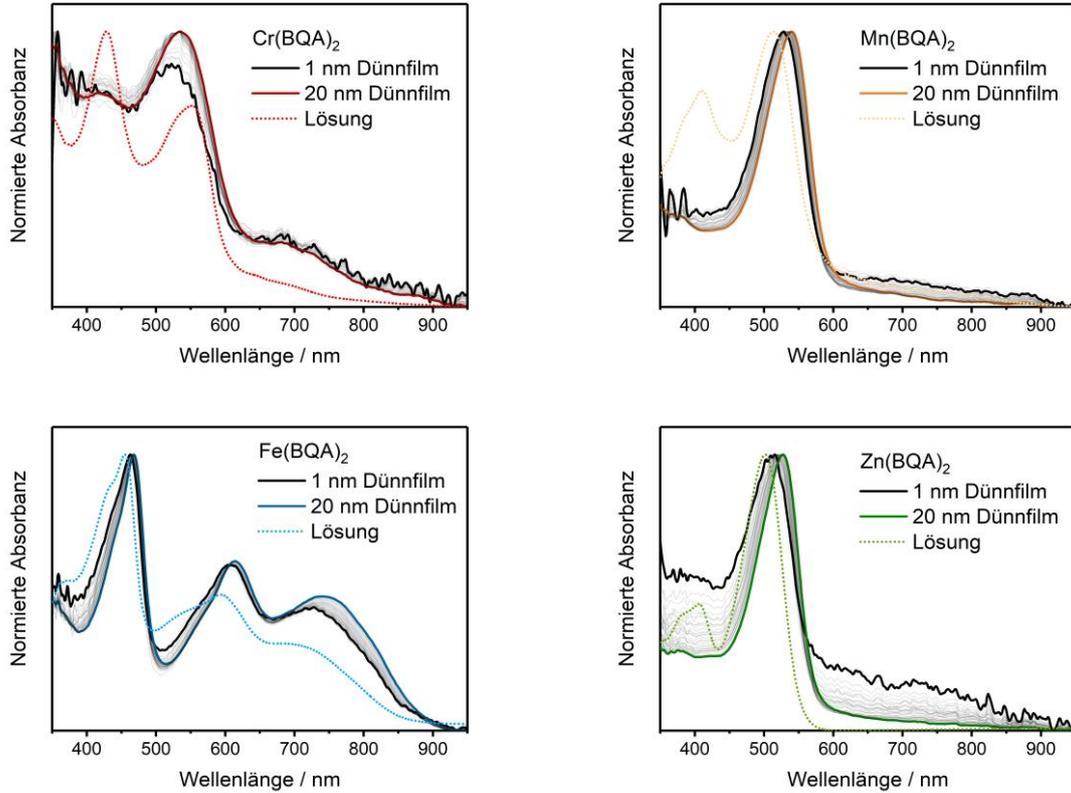
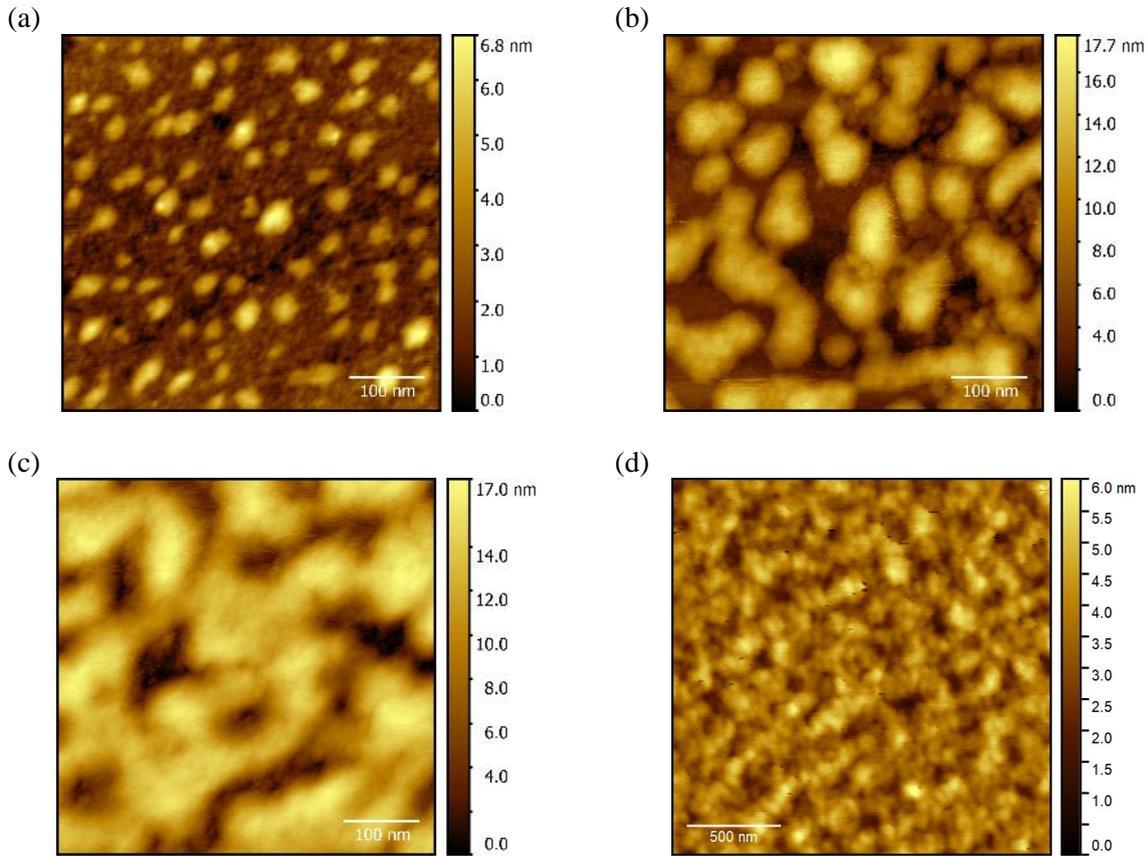


Abbildung 74: Zyklovoltammogramme aller in Kapitel 7.4 diskutierten Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe, sowie von Ferrocene und des reinen Elektrolyten.



**Abbildung 75:** Normierte, schichtdickenabhängige Absorbanzspektren der Metall bis(bis(8-chinolinyl)amid) Komplexe, aufgenommen *in situ* an einem durch PVD hergestellten Dünnfilm auf Quarzglas. Zum Vergleich ist das Spektrum in Lösung (vgl. Abbildung 57) als gepunktete Linie eingezeichnet.



**Abbildung 76:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ -Dünnsfilms bei verschiedenen Schichtdicken im PVD-Prozess auf Quarzglas (GE124). Die Probe wurde bedampft und bei der gewünschten Schichtdicke unter Vakuum ins AFM transferiert: (a) 1 nm, (b) 5 nm und (c) 12 nm. (d) Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines 30 nm dicken  $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ -Dünnsfilms innerhalb des Kanals eines OFET auf  $\text{SiO}_2$ . Die Aufnahme entstand in einem frühen Stadium dieser Arbeit und ist daher an Luft, ca. 1 h nach Ausbau aus der PVD-Kammer angefertigt.

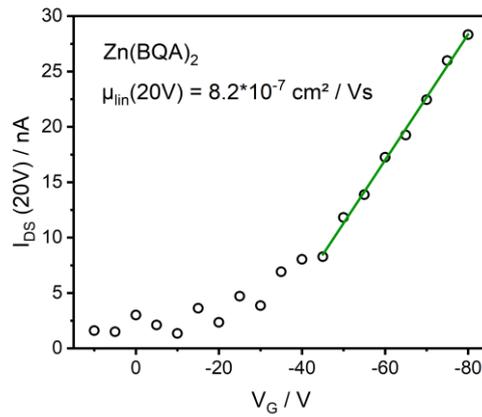


Abbildung 77: Transferkennlinie eines Zn(BQA)<sub>2</sub>-OFET bei 50 nm Schichtdicke.

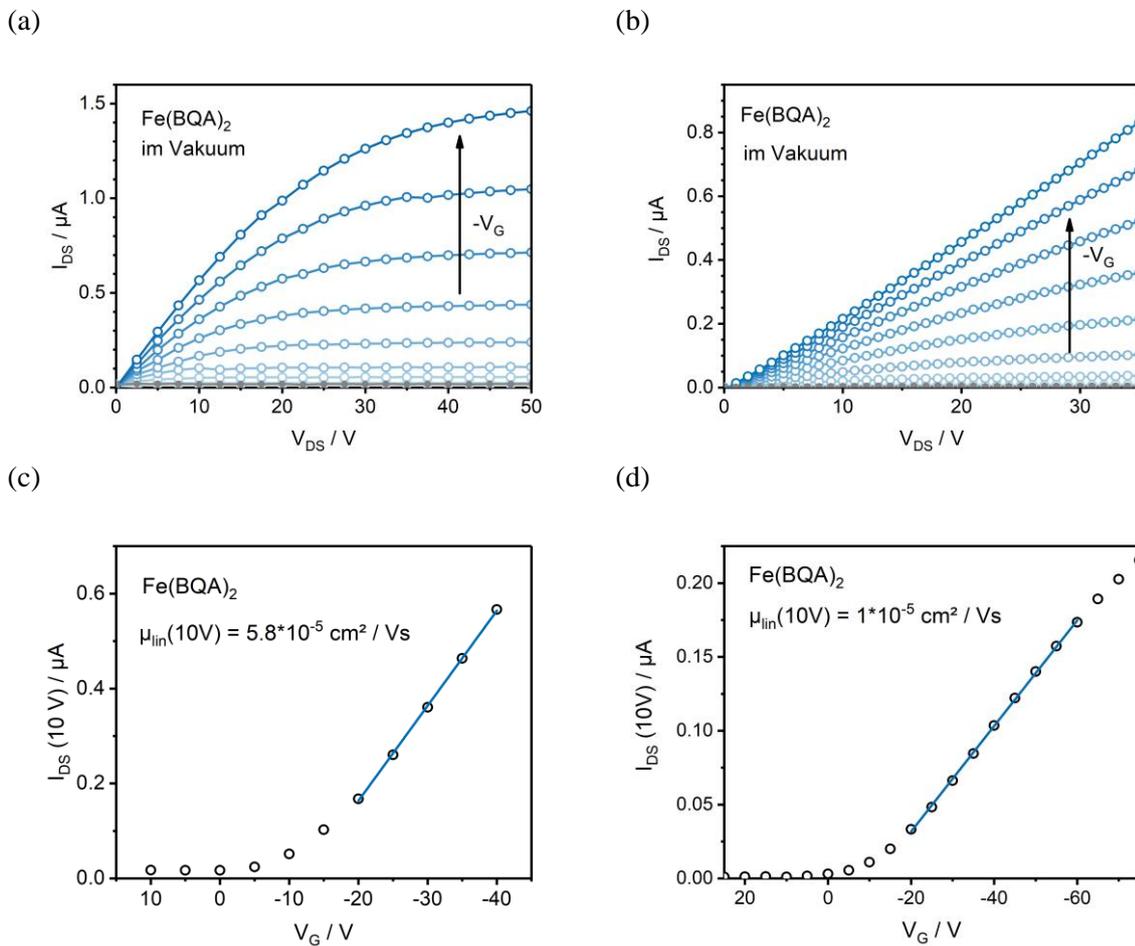
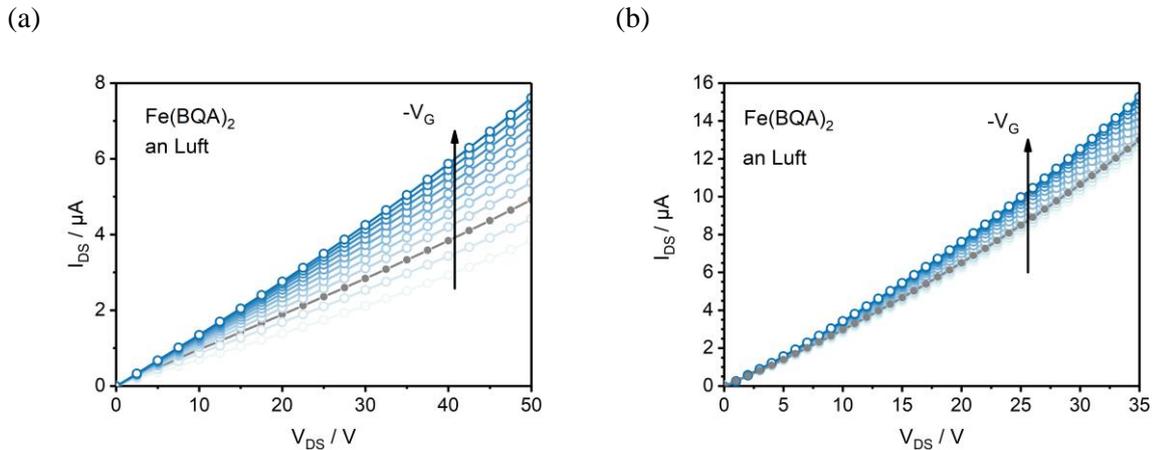
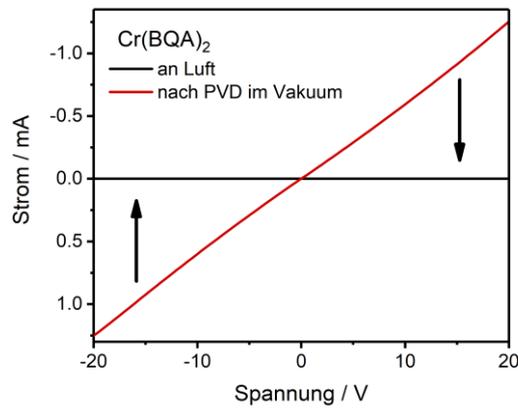


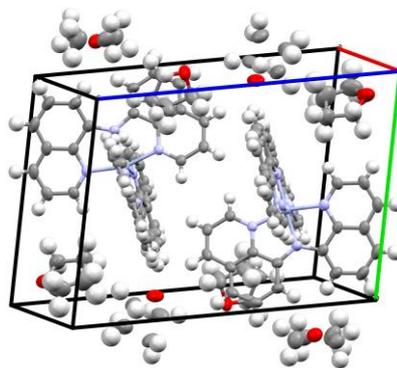
Abbildung 78: Ausgangskennlinie (a, b) und Transferkennlinie (c, d) von Fe(BQA)<sub>2</sub>-OFET nach Befüllen der Verdampfungsquelle ohne (a, c) und mit Gate-Valve (b, d). Links (a, c) 30 nm Schichtdicke und 10  $\mu\text{m}$  Kanallänge, rechts (b, d) 50 nm Schichtdicke und 5  $\mu\text{m}$  Kanallänge.



**Abbildung 79:** Ausgangskennlinien der OFET aus Abbildung 78 nach Belüftung der Präparationskammer mit Umgebungsluft auf 1 mbar. (a) ohne Gate-Valve. (b) mit Gate-Valve.



**Abbildung 80:** Strom-Spannungskennlinie eines  $\text{Cr(BQA)}_2$ -Dünnsfilms auf einer  $5\ \mu\text{m}$  Interdigitalstruktur vor und nach Belüftung der PVD-Kammer mit Umgebungsluft.



**Abbildung 81:** Kristallstruktur von  $\text{Cr(BQA)}_2$  im unbeeinflussten Oxidationszustand, d.h. Chrom(II), nach Änderung der Synthese. Im Vergleich zur in Abbildung 53e gezeigten Struktur findet sich die Stapelung der planaren Liganden der Komplexe wieder. Zur Verfügung gestellt von Harald Locke.

## VIII. Literaturverzeichnis

- 1 Newzoo, *Newzoo Global Mobile Market Report 2018*, available at: <https://newzoo.com/insights/rankings/top-50-countries-by-smartphone-penetration-and-users/>, accessed 21 June 2019.
- 2 L. Atzori, A. Iera and G. Morabito, The Internet of Things: a Survey, *Comput. Netw.*, 2010, **54**, 2787–2805. DOI: 10.1016/j.comnet.2010.05.010.
- 3 R. W. Kates, ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT: Sustainability Science, *Science*, 2001, **292**, 641–642. DOI: 10.1126/science.1059386.
- 4 GEA, *Global Energy Assessment - Towards a Sustainable Future*, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA and the International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria, 2012.
- 5 E. U. Commission, Study on the Review of the List of Critical Raw Materials, *European Commission, Brussels*, 2017. DOI: 10.2873/876644.
- 6 V. Zepf and J. Simmons, *Materials Critical to the Energy Industry: an Introduction*, BP p.l.c, London, 2014.
- 7 K. H. Wedepohl, The Composition of the Continental Crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, **59**, 1217–1232. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00038-2.
- 8 Y. Nishi and R. Doering, *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology*, Taylor & Francis, 2000.
- 9 E. D. Williams, R. U. Ayres and M. Heller, The 1.7 Kilogram Microchip: Energy and Material Use in the Production of Semiconductor Devices, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 5504–5510. DOI: 10.1021/es025643o.
- 10 J. A. Warren, M. E. Riddle, D. J. Graziano, S. Das, V. K. K. Upadhyayula, E. Masanet and J. Cresko, Energy Impacts of Wide Band Gap Semiconductors in U.S. Light-Duty Electric Vehicle Fleet, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**, 10294–10302. DOI: 10.1021/acs.est.5b01627.
- 11 C. C. Pavel, A. Marmier, E. Tzimas, T. Schleicher, D. Schüler, M. Buchert and D. Blagoeva, Critical Raw Materials in Lighting Applications: Substitution Opportunities and Implication on their Demand, *Phys. Status Solidi A*, 2016, **213**, 2937–2946. DOI: 10.1002/pssa.201600594.
- 12 N. A. Fromer, R. G. Eggert and J. Lifton, *Critical Materials for Sustainable Energy Applications*, available at: [https://authors.library.caltech.edu/32727/1/ri\\_criticalmaterials\\_report.pdf](https://authors.library.caltech.edu/32727/1/ri_criticalmaterials_report.pdf), accessed 21 June 2019.
- 13 T. Minami, Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes, *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, **20**, S35-S44. DOI: 10.1088/0268-1242/20/4/004.
- 14 S. Kirchmeyer and K. Reuter, Scientific Importance, Properties and Growing Applications of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 2077. DOI: 10.1039/B417803N.
- 15 W. Lövenich, PEDOT - Properties and Applications, *Polym. Sci. Ser. C*, 2014, **56**, 135–143. DOI: 10.1134/S1811238214010068.
- 16 B. Lüssem, M. Riede and K. Leo, Doping of Organic Semiconductors, *Phys. Status Solidi A*, 2013, **210**, 9–43. DOI: 10.1002/pssa.201228310.
- 17 D. J. Burke and D. J. Lipomi, Green Chemistry for Organic Solar Cells, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2053. DOI: 10.1039/C3EE41096J.
- 18 M. Irimia-Vladu, "Green" Electronics: Biodegradable and Biocompatible Materials and Devices for Sustainable Future, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 588–610. DOI: 10.1039/C3CS60235D.
- 19 M. Sun, R. Xu, L. Xie, Y. Wei and W. Huang, Toward Eco-Friendly Green Organic Semiconductors: Recent Advances in Spiro[fluorene-9,9'-xanthene] (SFX)-Based Optoelectronic Materials and Devices, *Chin. J. Chem.*, 2015, **33**, 815–827. DOI: 10.1002/cjoc.201500261.
- 20 H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu and E. P. Woo, High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits, *Science*, 2000, **290**, 2123–2126. DOI: 10.1126/science.290.5499.2123.
- 21 Z. A. Lamport, H. F. Haneef, S. Anand, M. Waldrip and O. D. Jurchescu, Tutorial: Organic Field-Effect Transistors: Materials, Structure and Operation, *J. Appl. Phys.*, 2018, **124**, 71101. DOI: 10.1063/1.5042255.
- 22 T.-H. Han, M.-R. Choi, C.-W. Jeon, Y.-H. Kim, S.-K. Kwon and T.-W. Lee, Ultrahigh-Efficiency Solution-Processed Simplified Small-Molecule Organic Light-Emitting Diodes Using Universal Host Materials, *Sci. Adv.*, 2016, **2**, e1601428. DOI: 10.1126/sciadv.1601428.
- 23 S. R. Forrest, The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronic Appliances on Plastic, *NATURE*, 2004, **428**, 911–918. DOI: 10.1038/nature02498.
- 24 M. Graetzel, R. A. J. Janssen, D. B. Mitzi and E. H. Sargent, Materials Interface Engineering for Solution-Processed Photovoltaics, *NATURE*, 2012, **488**, 304–312. DOI: 10.1038/nature11476.
- 25 D. L. Smith, Electronic Properties of Inorganic and Organic Semiconductors and Their Application to National Security Needs, *MRS Bull.*, 2004, **29**, 647–652. DOI: 10.1557/mrs2004.185.
- 26 A. Köhler and H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: an Introduction*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2015.
- 27 M. Nyman, O. J. Sandberg, S. Dahlström, D. Spoltore, C. Körner, Y. Zhang, S. Barlow, S. R. Marder, K. Leo, K. Vandewal and R. Österbacka, Doping-induced carrier profiles in organic semiconductors determined from capacitive extraction-current transients, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 5397. DOI: 10.1038/s41598-017-05499-3.

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- 28 K.-H. Kim and J.-K. Song, Technical evolution of liquid crystal displays, *NPG Asia Mater.*, 2009, **1**, 29–36. DOI: 10.1038/asiamat.2009.3.
- 29 H.-W. Chen, J.-H. Lee, B.-Y. Lin, S. Chen and S.-T. Wu, Liquid Crystal Display and Organic Light-Emitting Diode Display: Present Status and Future Perspectives, *Light. Sci. Appl.*, 2017, **7**, 17168. DOI: 10.1038/lsa.2017.168.
- 30 H. Fu, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou and Y. Chi, Feeling Blue? - Blue Phosphors for OLEDs, *Mater. Today*, 2011, **14**, 472–479. DOI: 10.1016/S1369-7021(11)70211-5.
- 31 C.-H. Oh, H.-J. Shin, W.-J. Nam, B.-C. Ahn, S.-Y. Cha and S.-D. Yeo, 21.1: Invited Paper: Technological Progress and Commercialization of OLED TV, *SID Int. Symp. Dig. Tec.*, 2013, **44**, 239–242. DOI: 10.1002/j.2168-0159.2013.tb06189.x.
- 32 H.-J. Shin, S. Takasugi, K.-M. Park, S.-H. Choi, Y.-S. Jeong, B.-C. Song, H.-S. Kim, C.-H. Oh and B.-C. Ahn, 7.1: Invited Paper: Novel OLED Display Technologies for Large-Size UHD OLED TVs, *SID Int. Symp. Dig. Tec.*, 2015, **46**, 53–56. DOI: 10.1002/sdtp.10225.
- 33 X. Zhu, S. K. Mukhopadhyay and H. Kurata, A Review of RFID Technology and its Managerial Applications in Different Industries, *J. Techno. Eng. Manag.*, 2012, **29**, 152–167. DOI: 10.1016/j.jengtecman.2011.09.011.
- 34 A. Dodabalapur, Organic and Polymer Transistors for Electronics, *Mater. Today*, 2006, **9**, 24–30. DOI: 10.1016/S1369-7021(06)71444-4.
- 35 H. Yan, T. Jo and H. Okuzaki, Highly Conductive and Transparent Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) Thin Films, *Polym. J.*, 2009, **41**, 1028–1029. DOI: 10.1295/polymj.PJ2009143.
- 36 J. Onorato, V. Pakhnyuk and C. K. Luscombe, Structure and Design of Polymers for Durable, Stretchable Organic Electronics, *Polym. J.*, 2017, **49**, 41–60. DOI: 10.1038/pj.2016.76.
- 37 S. Choi, S. Kwon, H. Kim, W. Kim, J. H. Kwon, M. S. Lim, H. S. Lee and K. C. Choi, Highly Flexible and Efficient Fabric-Based Organic Light-Emitting Devices for Clothing-Shaped Wearable Displays, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 6424. DOI: 10.1038/s41598-017-06733-8.
- 38 D. de Rossi, Electronic Textiles: a Logical Step, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 328–329. DOI: 10.1038/nmat1892.
- 39 P. Görrn, M. Sander, J. Meyer, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky and T. Riedl, Towards See-Through Displays: Fully Transparent Thin-Film Transistors Driving Transparent Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 738–741. DOI: 10.1002/adma.200501957.
- 40 A. Hädener and H. Kaufmann, *Grundlagen der Organischen Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, 11th edn., 2006.
- 41 M. Schwoerer and H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH, s.l., 1st edn., 2012.
- 42 The Nobel Foundation, *Press Release: The Nobel Prize in Chemistry 2000*, available at: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>.
- 43 S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, Hoboken, NJ, 4th edn., 2019.
- 44 V. Coropceanu, J. Cornil, da Silva Filho, D. A., Y. Olivier, R. Silbey and J.-L. Brédas, Charge transport in organic semiconductors, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 926–952. DOI: 10.1021/cr050140x.
- 45 M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger and S. R. Forrest, Effects of Film Morphology and Gate Dielectric Surface Preparation on the Electrical Characteristics of Organic-Vapor-Phase-Deposited Pentacene Thin-Film Transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 268–270. DOI: 10.1063/1.1491009.
- 46 T. Holstein, Studies of polaron motion, *Annals of Physics*, 1959, **8**, 325–342. DOI: 10.1016/0003-4916(59)90002-8.
- 47 B. Movaghar, M. Grünwald, B. Pohlmann, D. Würtz and W. Schirmacher, Theory of hopping and multiple-trapping transport in disordered systems, *J. Stat. Phys.*, 1983, **30**, 315–334. DOI: 10.1007/BF01012306.
- 48 V. P. Shkilev, An extension of the multiple-trapping model, *J. Exp. Theor. Phys.*, 2012, **115**, 164–170. DOI: 10.1134/S1063776112060155.
- 49 H. Bässler, Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study, *Phys. Status Solidi B*, 1993, **175**, 15–56. DOI: 10.1002/pssb.2221750102.
- 50 Z.-F. Yao, J.-Y. Wang and J. Pei, Control of  $\pi$ - $\pi$  Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **18**, 7–15. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01385.
- 51 S. E. Wheeler, Local nature of substituent effects in stacking interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 10262–10274. DOI: 10.1021/ja202932e.
- 52 G. Schweicher, V. Lemaire, C. Niebel, C. Ruzié, Y. Diao, O. Goto, W.-Y. Lee, Y. Kim, J.-B. Arlin, J. Karpinska, A. R. Kennedy, S. R. Parkin, Y. Olivier, S. C. B. Mannsfeld, J. Cornil, Y. H. Geerts and Z. Bao, Bulky End-Capped [1]Benzothieno[3,2-*b*]benzothiophenes: Reaching High-Mobility Organic Semiconductors by Fine Tuning of the Crystalline Solid-State Order, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 3066–3072. DOI: 10.1002/adma.201500322.
- 53 R. A. Marcus and N. Sutin, Electron transfers in chemistry and biology, *Biochim. Biophys. Acta*, 1985, **811**, 265–322. DOI: 10.1016/0304-4173(85)90014-X.
- 54 B. A. Gregg and M. C. Hanna, Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation, *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**, 3605–3614. DOI: 10.1063/1.1544413.
- 55 P. Peumans, A. Yakimov and S. R. Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **93**, 3693–3723. DOI: 10.1063/1.1534621.
-

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- 56 X. Lin, B. Wegner, K. M. Lee, M. A. Fusella, F. Zhang, K. Moudgil, B. P. Rand, S. Barlow, S. R. Marder, N. Koch and A. Kahn, Beating the thermodynamic limit with photo-activation of n-doping in organic semiconductors, *Nat. Mater.*, 2017, **16**, 1209–1215. DOI: 10.1038/nmat5027.
- 57 H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki, Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 605–625. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:8<605::AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q.
- 58 S. Toyoshima, K. Kuwabara, T. Sakurai, T. Taima, K. Saito, H. Kato and K. Akimoto, Electronic Structure of Bathocuproine on Metal Studied by Ultraviolet Photoemission Spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**, 2692–2695. DOI: 10.1143/JJAP.46.2692.
- 59 A. Kahn, N. Koch and W. Gao, Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and  $\pi$ -conjugated molecular films, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 2003, **41**, 2529–2548. DOI: 10.1002/polb.10642.
- 60 N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, Oxford, 2nd edn., 1948.
- 61 J.-L. Bredas, Mind the gap!, *Mater. Horiz.*, 2014, **1**, 17–19. DOI: 10.1039/C3MH00098B.
- 62 N. Thejo Kalyani and S. J. Dhoble, Organic Light Emitting Diodes: Energy Saving Lighting Technology - a Review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, **16**, 2696–2723. DOI: 10.1016/j.rser.2012.02.021.
- 63 Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi and M. P. Aldred, Recent Advances in Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 915–1016. DOI: 10.1039/c6cs00368k.
- 64 in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, ed. M. Nič, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins and A. McNaught, IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2009.
- 65 in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, ed. M. Nič, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins and A. McNaught, IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2009.
- 66 in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, ed. M. Nič, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins and A. McNaught, IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2009.
- 67 M. Thompson, The Evolution of Organometallic Complexes in Organic Light-Emitting Devices, *MRS Bull.*, 2007, **32**, 694–701. DOI: 10.1557/mrs2007.144.
- 68 C. Reichardt, Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2319–2358. DOI: 10.1021/cr00032a005.
- 69 F. Würthner, T. E. Kaiser and C. R. Saha-Möller, J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials, *Angew. Chem.*, 2011, **50**, 3376–3410. DOI: 10.1002/anie.201002307.
- 70 I. Trenkmann, C. von Borczyskowski and H. Graaf, Shift of Absorption Energy During Thin Dye Film Growth: Interpretation by Geometric Models of the Growth Morphology, *Thin Solid Films*, 2014, **573**, 41–47. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.10.085.
- 71 C. Keil, H. Graaf, T. Baumgärtel, I. Trenkmann and D. Schlettwein, Intralayer vs. Interlayer Electronic Coupling in Perylene Imide Thin Films, *Org. Electron.*, 2013, **14**, 2833–2839. DOI: 10.1016/j.orgel.2013.07.030.
- 72 T.-W. Ng, M.-F. Lo, M.-K. Fung, W.-J. Zhang and C.-S. Lee, Charge-transfer complexes and their role in exciplex emission and near-infrared photovoltaics, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 5569–5574. DOI: 10.1002/adma.201400563.
- 73 S. Yang, X. Zhang, Y. Hou, Z. Deng and X. Xu, Charge Carriers at Organic Heterojunction Interface: Exciplex Emission or Electroplex Emission?, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 96101. DOI: 10.1063/1.2713947.
- 74 A. Hayer, T. van Regemorter, B. Höfer, C. S. K. Mak, D. Beljonne and A. Köhler, On the formation mechanism for electrically generated exciplexes in a carbazole-pyridine copolymer, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 2012, **50**, 361–369. DOI: 10.1002/polb.23011.
- 75 L. Onsager, Initial Recombination of Ions, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 554–557. DOI: 10.1103/PhysRev.54.554.
- 76 C. L. Braun, Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 4157–4161. DOI: 10.1063/1.447243.
- 77 G. A. H. Wetzelaer, M. Kuik, H. T. Nicolai and P. W. M. Blom, Trap-Assisted and Langevin-Type Recombination in Organic Light-Emitting Diodes, *Phys. Rev. B*, 2011, **83**, 433. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.165204.
- 78 W. Shockley and W. T. Read, Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons, *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 835–842. DOI: 10.1103/PhysRev.87.835.
- 79 E. C. M. Chen and W. E. Wentworth, Experimental Determination of Electron Affinities of Organic Molecules, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.*, 1989, **171**, 271–285. DOI: 10.1080/00268948908065801.
- 80 J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2013.
- 81 N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart and J. L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.*, 2017, **95**, 197–206. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- 82 B. Dandrade, S. Datta, S. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov and M. E. Thompson, Relationship Between the Ionization and Oxidation Potentials of Molecular Organic Semiconductors, *Org. Electron.*, 2005, **6**, 11–20. DOI: 10.1016/j.orgel.2005.01.002.
- 83 J. Heinze, Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers, *Angew. Chem.*, 1984, **96**, 823–840. DOI: 10.1002/ange.19840961104.
- 84 W. Vielstich and C. H. Hamann, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 4th edn., 2005.
-

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- 85 H.-M. Koepp, H. Wendt and H. Strehlow, Der Vergleich der Spannungsreihen in verschiedenen Solventien. II, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1960, **64**, 483–491. DOI: 10.1002/bbpc.19600640406.
- 86 J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch and J. Daub, Efficient Two Layer Leds on a Polymer Blend Basis, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 551–554. DOI: 10.1002/adma.19950070608.
- 87 J. C. S. Costa, R. J. S. Taveira, Lima, C. F. R. A. C., A. Mendes and Santos, L. M. N. B. F., Optical Band Gaps of Organic Semiconductor Materials, *Opt. Mater.*, 2016, **58**, 51–60. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.03.041.
- 88 A. M. Brouwer, Standards for Photoluminescence Quantum Yield Measurements in Solution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 2213–2228. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-09-31.
- 89 PicoQuant GmbH, *Time-Correlated Single Photon Counting*, available at: [https://www.picoquant.com/images/uploads/page/files/7253/technote\\_tcspc.pdf](https://www.picoquant.com/images/uploads/page/files/7253/technote_tcspc.pdf), accessed 23 June 2019.
- 90 A. D. Laurent and D. Jacquemin, TD-DFT Benchmarks: a Review, *Int. J. Quantum Chem.*, 2013, **113**, 2019–2039. DOI: 10.1002/qua.24438.
- 91 J. C. d. Mello, H. F. Wittmann and R. H. Friend, An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 230–232. DOI: 10.1002/adma.19970090308.
- 92 S. J. Strickler and R. A. Berg, Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules, *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 814–822. DOI: 10.1063/1.1733166.
- 93 S. R. Forrest, Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1793–1896.
- 94 J. A. Venables, G. D. T. Spiller and M. Hanbucken, Nucleation and Growth of Thin Films, *Rep. Prog. Phys.*, 1984, **47**, 399–459. DOI: 10.1088/0034-4885/47/4/002.
- 95 K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali and N. B. Larsen, 6 Studies of spin-coated polymer films, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 2005, **101**, 174. DOI: 10.1039/B408857N.
- 96 G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**, 930–933. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- 97 T. Uchihashi, T. Ishida, M. Komiyama, M. Ashino, Y. Sugawara, W. Mizutani, K. Yokoyama, S. Morita, H. Tokumoto and M. Ishikawa, High-Resolution Imaging of Organic Monolayers Using Noncontact AFM, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **157**, 244–250. DOI: 10.1016/S0169-4332(99)00534-6.
- 98 F. J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Rev. Mod. Phys.*, 2003, **75**, 949–983. DOI: 10.1103/revmodphys.75.949.
- 99 R. García, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surf. Sci. Rep.*, 2002, **47**, 197–301. DOI: 10.1016/s0167-5729(02)00077-8.
- 100 J. Tamayo and R. García, Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**, 2394–2396. DOI: 10.1063/1.120039.
- 101 H. Yang, T. J. Shin, M.-M. Ling, K. Cho, C. Y. Ryu and Z. Bao, Conducting AFM and 2D GIXD Studies on Pentacene Thin Films, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11542–11543. DOI: 10.1021/ja052478e.
- 102 W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel and S. Lee, Kelvin Probe Force Microscopy and its Application, *Surf. Sci. Rep.*, 2011, **66**, 1–27. DOI: 10.1016/j.surfrep.2010.10.001.
- 103 M. M. Beerbom, B. Lägél, A. J. Cascio, B. V. Doran and R. Schlaf, Direct comparison of photoemission spectroscopy and in situ Kelvin probe work function measurements on indium tin oxide films, *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena*, 2006, **152**, 12–17. DOI: 10.1016/j.elspec.2006.02.001.
- 104 H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Ouchi and K. Seki, Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment, *Phys. Status Solidi A*, 2004, **201**, 1075–1094. DOI: 10.1002/pssa.200404346.
- 105 L. Bürgi, T. J. Richards, R. H. Friend and H. Sirringhaus, Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors, *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**, 6129–6137. DOI: 10.1063/1.1613369.
- 106 G. Horowitz, Organic Field-Effect Transistors, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 365–377. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199803)10:5<365::AID-ADMA365>3.0.CO;2-U.
- 107 M. S. Smyth and J. H. Martin, X-ray Crystallography, *J. Clin. Pathol.: Mol. Pathol.*, 2000, **53**, 8–14.
- 108 P. G. Jones, Crystal Growing, *Chemistry in Britain*, 1981, 222–225.
- 109 G. H. Stout and L. H. Jensen, *X-ray structure determination. A practical guide*, J. Wiley, New York, Chichester, 2nd edn., 1989.
- 110 Ossila Ltd., available at: <https://www.ossila.com/products/pedot-pss#A1%204083>, accessed 23 June 2019.
- 111 T. J. Whitcher, W. S. Wong, A. N. Talik, K. L. Woon, N. Chanlek, H. Nakajima, T. Saisopa and P. Songsiririthigul, Electrostatic model of the energy-bending within organic semiconductors: experiment and simulation, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2016, **28**, 365002. DOI: 10.1088/0953-8984/28/36/365002.
- 112 T. Earmme and S. A. Jenekhe, High-Performance Multilayered Phosphorescent OLEDs by Solution-Processed Commercial Electron-Transport Materials, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4660. DOI: 10.1039/c2jm14347j.
-

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- 113 P. D'Angelo, M. Barra, A. Cassinese, M. G. Maglione, P. Vacca, C. Minarini and A. Rubino, Electrical transport properties characterization of PVK (poly N-vinylcarbazole) for electroluminescent devices applications, *Solid State Electron*, 2007, **51**, 123–129. DOI: 10.1016/j.sse.2006.11.008.
- 114 Y. Wang, F. Teng, Z. Xu, Y. Hou, Y. Wang and X. Xu, Electroplex emission from a blend of poly(*N*-vinylcarbazole) and 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, *Eur. Polym. J.*, 2005, **41**, 1020–1023. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.11.026.
- 115 N. A. Talik, B. K. Yap, C. Y. Tan and T. J. Whitcher, In-situ analysis energy level alignment at solution processed HAT(CN)/PVK (PVK:TAPC) interface via XPS and UPS, *Curr. Appl. Phys.*, 2017, **17**, 1094–1099. DOI: 10.1016/j.cap.2017.04.012.
- 116 I. G. Hill and A. Kahn, Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuproine, *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**, 4515–4519. DOI: 10.1063/1.371395.
- 117 M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**, 4–6. DOI: 10.1063/1.124258.
- 118 H. Gommans, B. Verreert, B. P. Rand, R. Muller, J. Poortmans, P. Heremans and J. Genoe, On the Role of Bathocuproine in Organic Photovoltaic Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 3686–3691. DOI: 10.1002/adfm.200800815.
- 119 D. O'Brien, A. Bleyer, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley and T. Tsutsui, Efficient multilayer electroluminescence devices with poly(*m*-phenylenevinylene-co-2,5-dioctyloxy-*p*-phenylenevinylene) as the emissive layer, *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**, 2662–2670. DOI: 10.1063/1.366097.
- 120 T. Tsutsui, E.-I. Aminaka and H. Tokuhisa, Revisit on the role of oxadiazole hole blocking layer in organic multilayer electroluminescent devices, *Synth. Met.*, 1997, **85**, 1201–1204. DOI: 10.1016/S0379-6779(97)80208-1.
- 121 C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Organic Electroluminescent Diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913–915. DOI: 10.1063/1.98799.
- 122 Samsung Electronics Co. Ltd., *Galaxy Fold*, available at: <https://www.samsung.com/de/smartphones/galaxy-fold/>, accessed 23 June 2019.
- 123 Huawei Technologies Co. Ltd., *Huawei Mate X: DAS DISPLAYWUNDER.*, available at: <https://consumer.huawei.com/de/phones/mate-x/>, accessed 23 June 2019.
- 124 androidcentral.com, *Huawei Mate X vs. Samsung Galaxy Fold*, available at: <https://www.androidcentral.com/huawei-mate-x-vs-samsung-galaxy-fold>, accessed 23 June 2019.
- 125 J. A. Rogers, T. Someya and Y. Huang, Materials and Mechanics for Stretchable Electronics, *Science*, 2010, **327**, 1603–1607. DOI: 10.1126/science.1182383.
- 126 W. Brütting, J. Frischeisen, B. J. Scholz and T. D. Schmidt, More light from organic light-emitting diodes, *Europhysics News*, 2011, **42**, 20–24. DOI: 10.1051/epn/2011402.
- 127 T. Smith and J. Guild, The C.I.E. Colorimetric Standards and their Use, *Trans. Opt. Soc.*, 1932, **33**, 73–134. DOI: 10.1088/1475-4878/33/3/301.
- 128 L. J. Rothberg and A. J. Lovinger, Status of and Prospects for Organic Electroluminescence, *J. Mater. Res.*, 1996, **11**, 3174–3187. DOI: 10.1557/JMR.1996.0403.
- 129 B. Geffroy, P. Le Roy and C. Prat, Organic Light-Emitting Diode (OLED) Technology: Materials, Devices and Display Technologies, *Polym. Int.*, 2006, **55**, 572–582. DOI: 10.1002/pi.1974.
- 130 X. Cai and S.-J. Su, Marching Toward Highly Efficient, Pure-Blue, and Stable Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1802558. DOI: 10.1002/adfm.201802558.
- 131 K.-H. Kim and J.-J. Kim, Origin and Control of Orientation of Phosphorescent and TADF Dyes for High-Efficiency OLEDs, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, e1705600. DOI: 10.1002/adma.201705600.
- 132 T.-T. Bui, F. Goubard, M. Ibrahim-Ouali, D. Gignes and F. Dumur, Recent Advances on Organic Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Emitters for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs), *Beilstein J. Org. Chem.*, 2018, **14**, 282–308. DOI: 10.3762/bjoc.14.18.
- 133 J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers, *NATURE*, 1990, **347**, 539–541. DOI: 10.1038/347539a0.
- 134 C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano and S. Doi, Recent Progress of High Performance Polymer OLED and OPV Materials for Organic Printed Electronics, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2014, **15**, 34203. DOI: 10.1088/1468-6996/15/3/034203.
- 135 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices, *NATURE*, 1998, **395**, 151–154. DOI: 10.1038/25954.
- 136 C. Bizzarri, F. Hundemer, J. Busch and S. Bräse, Triplet Emitters versus TADF Emitters in OLEDs: a Comparative Study, *Polyhedron*, 2018, **140**, 51–66. DOI: 10.1016/j.poly.2017.11.032.
- 137 E. Longhi and L. De Cola, *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications. Iridium(III) Complexes for OLED Application*, John Wiley & Sons Ltd., 2017.
- 138 C. Adachi, Third-Generation Organic Electroluminescence Materials, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2014, **53**, 60101. DOI: 10.7567/JJAP.53.060101.
-

- 
- 139 W. Song and J. Y. Lee, Degradation Mechanism and Lifetime Improvement Strategy for Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Opt. Mater.*, 2017, **5**, 1600901. DOI: 10.1002/adom.201600901.
- 140 A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato and C. Adachi, Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn<sup>4+</sup>-Porphyrin Complexes and their Application to Organic Light Emitting Diodes - a Novel Mechanism for Electroluminescence, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4802–4806. DOI: 10.1002/adma.200900983.
- 141 K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato and C. Adachi, Organic Light-Emitting Diodes Employing Efficient Reverse Intersystem Crossing for Triplet-to-Singlet State Conversion, *Nat. Photonics*, 2012, **6**, 253–258. DOI: 10.1038/NPHOTON.2012.31.
- 142 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence, *NATURE*, 2012, **492**, 234–238. DOI: 10.1038/nature11687.
- 143 T. Huang, W. Jiang and L. Duan, Recent Progress in Solution Processable TADF Materials for Organic Light-Emitting Diodes, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 5577–5596. DOI: 10.1039/C8TC01139G.
- 144 S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem and K. Leo, Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 8449–8503. DOI: 10.1021/cr400704v.
- 145 Y. Zhang, J. Lee and S. R. Forrest, Tenfold Increase in the Lifetime of Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5008. DOI: 10.1038/ncomms6008.
- 146 H. Nakanotani, K. Masui, J. Nishide, T. Shibata and C. Adachi, Promising Operational Stability of High-Efficiency Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 2127. DOI: 10.1038/srep02127.
- 147 S. W. Yin, Z. Shuai and Y. Wang, A Quantitative Structure-Property Relationship Study of the Glass Transition Temperature of OLED Materials, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2003, **43**, 970–977. DOI: 10.1021/ci034011y.
- 148 J.-R. Gong, L.-J. Wan, S.-B. Lei, C.-L. Bai, X.-H. Zhang and S.-T. Lee, Direct Evidence of Molecular Aggregation and Degradation Mechanism of Organic Light-Emitting Diodes under Joule Heating: an STM and Photoluminescence Study, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 1675–1682. DOI: 10.1021/jp046509o.
- 149 Y.-F. Liew, H. Aziz, N.-X. Hu, H. S.-O. Chan, G. Xu and Z. Popovic, Investigation of the Sites of Dark Spots in Organic Light-Emitting Devices, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 2650–2652. DOI: 10.1063/1.1320459.
- 150 Z. Ding, H. Kim, D. Lee, S. Stüchel, M. Boroson, J. Hamer and N. C. Giebink, The Nature of Catastrophic OLED Lighting Panel Failure, *J. Appl. Phys.*, 2019, **125**, 55501. DOI: 10.1063/1.5066312.
- 151 D. Barnes, 5.1: Invited Paper: LCD or OLED: Who Wins?, *SID Int. Symp. Dig. Tec.*, 2013, **44**, 26–27. DOI: 10.1002/j.2168-0159.2013.tb06130.x.
- 152 A. Nathan, S. Lee, S. Jeon and J. Robertson, Amorphous Oxide Semiconductor TFTs for Displays and Imaging, *J. Display Technol.*, 2014, **10**, 917–927. DOI: 10.1109/JDT.2013.2292580.
- 153 X. Jia, C. Fuentes-Hernandez, C.-Y. Wang, Y. Park and B. Kippelen, Stable Organic Thin-Film Transistors, *Sci. Adv.*, 2018, **4**, eaao1705. DOI: 10.1126/sciadv.aao1705.
- 154 K. Kudo, M. Yamashina and T. Moriizumi, Field Effect Measurement of Organic Dye Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1984, **23**, 130. DOI: 10.1143/JJAP.23.130.
- 155 A. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando, Macromolecular Electronic Device: Field-Effect Transistor with a Polythiophene Thin Film, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**, 1210–1212. DOI: 10.1063/1.97417.
- 156 A. F. Paterson, S. Singh, K. J. Fallon, T. Hodsden, Y. Han, B. C. Schroeder, H. Bronstein, M. Heeney, I. McCulloch and T. D. Anthopoulos, Recent Progress in High-Mobility Organic Transistors: A Reality Check, *Adv. Mater.*, 2018, e1801079. DOI: 10.1002/adma.201801079.
- 157 D. He, J. Qiao, L. Zhang, J. Wang, T. Lan, J. Qian, Y. Li, Y. Shi, Y. Chai, W. Lan, L. K. Ono, Y. Qi, J.-B. Xu, W. Ji and X. Wang, Ultrahigh Mobility and Efficient Charge Injection in Monolayer Organic Thin-Film Transistors on Boron Nitride, *Sci. Adv.*, 2017, **3**, e1701186. DOI: 10.1126/sciadv.1701186.
- 158 C. Jiang, H. W. Choi, X. Cheng, H. Ma, D. Hasko and A. Nathan, Printed Subthreshold Organic Transistors Operating at High Gain and Ultralow Power, *Science*, 2019, **363**, 719–723. DOI: 10.1126/science.aav7057.
- 159 M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödau, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer and T. Someya, An Ultra-Lightweight Design for Imperceptible Plastic Electronics, *NATURE*, 2013, **499**, 458–463. DOI: 10.1038/nature12314.
- 160 K. Myny, S. Steudel, S. Smout, P. Vicca, F. Furthner, B. van der Putten, A. K. Tripathi, G. H. Gelinck, J. Genoe and W. Dehaene, Organic RFID Transponder Chip with Data Rate Compatible with Electronic Product Coding, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 1176–1179. DOI: 10.1016/j.orgel.2010.04.013.
- 161 M. Yun, A. Sharma, C. Fuentes-Hernandez, D. K. Hwang, A. Dindar, S. Singh, S. Choi and B. Kippelen, Stable Organic Field-Effect Transistors for Continuous and Nondestructive Sensing of Chemical and Biologically Relevant Molecules in Aqueous Environment, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 1616–1622. DOI: 10.1021/am404460j.
- 162 J. Zaumseil and H. Sirringhaus, Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1296–1323. DOI: 10.1021/cr0501543.
- 163 G. Generali, F. Dinelli, R. Capelli, S. Toffanin, F. Di Maria, M. Gazzano, G. Barbarella and M. Muccini, Correlation among Morphology, Crystallinity, and Charge Mobility in OFETs Made of Quaterthiophene Alkyl Derivatives on a Transparent Substrate Platform, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 23164–23169. DOI: 10.1021/jp2090704.
-

- 164 M. A. Loi, E. da Como, F. Dinelli, M. Murgia, R. Zamboni, F. Biscarini and M. Muccini, Supramolecular Organization in Ultra-Thin Films of  $\alpha$ -Sexithiophene on Silicon Dioxide, *Nat. Mater.*, 2004, **4**, 81–85. DOI: 10.1038/nmat1279.
- 165 J. Locklin and Z. Bao, Effect of Morphology on Organic Thin Film Transistor Sensors, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **384**, 336–342. DOI: 10.1007/s00216-005-0137-z.
- 166 C. Liu, G. Li, R. Di Pietro, J. Huang, Y.-Y. Noh, X. Liu and T. Minari, Device Physics of Contact Issues for the Overestimation and Underestimation of Carrier Mobility in Field-Effect Transistors, *Phys. Rev. Appl.*, 2017, **8**. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.8.034020.
- 167 J. T. E. Quinn, J. Zhu, X. Li, J. Wang and Y. Li, Recent Progress in the Development of n-type Organic Semiconductors for Organic Field Effect Transistors, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 8654–8681. DOI: 10.1039/c7tc01680h.
- 168 A. K. Asatkar, A. Bedi and S. S. Zade, Metallo-Organic Conjugated Systems for Organic Electronics, *Isr. J. Chem.*, 2014, **54**, 467–495. DOI: 10.1002/ijch.201400023.
- 169 C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu and D. Zhu, Semiconducting  $\pi$ -conjugated Systems in Field-Effect Transistors: a Material Odyssey of Organic Electronics, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2208–2267. DOI: 10.1021/cr100380z.
- 170 J. A. Lim, W. H. Lee, H. S. Lee, J. H. Lee, Y. D. Park and K. Cho, Self-Organization of Ink-jet-Printed Triisopropylsilylethynyl Pentacene via Evaporation-Induced Flows in a Drying Droplet, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 229–234. DOI: 10.1002/adfm.200700859.
- 171 K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka and E. Miyazaki, Thienoacene-Based Organic Semiconductors, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4347–4370. DOI: 10.1002/adma.201102007.
- 172 H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai and T. Hasegawa, Inkjet Printing of Single-Crystal Films, *NATURE*, 2011, **475**, 364–367. DOI: 10.1038/nature10313.
- 173 K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. J. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya and J. Takeya, Patternable Solution-Crystallized Organic Transistors with High Charge Carrier Mobility, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1626–1629. DOI: 10.1002/adma.201004387.
- 174 Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang and Z. Bao, Ultra-High Mobility Transparent Organic Thin Film Transistors Grown by an Off-Centre Spin-Coating Method, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3005. DOI: 10.1038/ncomms4005.
- 175 Y. Park, J. W. Jung, H. Kang, J. Seth, Y. Kang and M. M. Sung, Single-Crystal Poly[4-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-yl)-*alt*-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*c*]pyridine] Nanowires with Ultrahigh Mobility, *Nano Lett.*, 2019, **19**, 1028–1032. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b04302.
- 176 T. Mayer, U. Weiler, C. Kelting, D. Schlettwein, S. Makarov, D. Wöhrle, O. Abdallah, M. Kunst and W. Jaegermann, Silicon–Organic Pigment Material Hybrids for Photovoltaic Application, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**, 1873–1886. DOI: 10.1016/j.solmat.2007.07.004.
- 177 T. He, M. Stolte and F. Würthner, Air-Stable n-Channel Organic Single Crystal Field-Effect Transistors Based on Microribbons of Core-Chlorinated Naphthalene Diimide, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 6951–6955. DOI: 10.1002/adma.201303392.
- 178 J. M. Ball, R. K. M. Bouwer, F. B. Kooistra, J. M. Frost, Y. Qi, E. B. Domingo, J. Smith, D. M. de Leeuw, J. C. Hummelen, J. Nelson, A. Kahn, N. Stingelin, D. D. C. Bradley and T. D. Anthopoulos, Soluble Fullerene Derivatives: the Effect of Electronic Structure on Transistor Performance and Air Stability, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 14506. DOI: 10.1063/1.3605531.
- 179 G. Volpi, B. Lace, C. Garino, E. Priola, E. Artuso, P. Cerreia Vioglio, C. Barolo, A. Fin, A. Genre and C. Prandi, New Substituted Imidazo[1,5-*a*]pyridine and Imidazo[5,1-*a*]isoquinoline Derivatives and their Application in Fluorescence Cell Imaging, *Dyes Pigm.*, 2018, **157**, 298–304. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.04.037.
- 180 S. Fuse, T. Ohuchi, Y. Asawa, S. Sato and H. Nakamura, Development of 1-Aryl-3-Furanyl/Thienyl-Imidazopyridine Templates for Inhibitors Against Hypoxia Inducible Factor (HIF)-1 Transcriptional Activity, *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, 2016, **26**, 5887–5890. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.11.009.
- 181 R. Nirogi, A. R. Mohammed, A. K. Shinde, N. Bogaraju, S. R. Gagginapalli, S. R. Ravella, L. Kota, G. Bhyrapuneni, N. R. Muddana, V. Benade, R. C. Palacharla, P. Jayarajan, R. Subramanian and V. K. Goyal, Synthesis and SAR of Imidazo[1,5-*a*]pyridine Derivatives as 5-HT<sub>4</sub> Receptor Partial Agonists for the Treatment of Cognitive Disorders Associated with Alzheimer's Disease, *Eur. J. Med. Chem.*, 2015, **103**, 289–301. DOI: 10.1016/j.ejmech.2015.08.051.
- 182 F. Shibahara, R. Sugiura, E. Yamaguchi, A. Kitagawa and T. Murai, Synthesis of Fluorescent 1,3-Diarylated imidazo[1,5-*a*]pyridines: Oxidative Condensation-Cyclization of Aryl-2-Pyridylmethylamines and Aldehydes with Elemental Sulfur as an Oxidant, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 3566–3568. DOI: 10.1021/jo900415y.
- 183 F. Shibahara, E. Yamaguchi, A. Kitagawa, A. Imai and T. Murai, Synthesis of 1,3-Diarylated Imidazo[1,5-*a*]pyridines with a Combinatorial Approach: Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of 1-halo-3-arylimidazo[1,5-*a*]pyridines with Arylmethyl Reagents, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 5062–5073. DOI: 10.1016/j.tet.2009.02.062.
- 184 D. R. Mohbiya and N. Sekar, Tuning ‘Stokes Shift’ and ICT Character by Varying the Donor Group in Imidazo[1,5-*a*]pyridines: a Combined Optical, DFT, TD-DFT and NLO Approach, *ChemistrySelect*, 2018, **3**, 1635–1644. DOI: 10.1002/slct.201702579.

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- 185 G. Volpi, C. Garino, E. Conterposito, C. Barolo, R. Gobetto and G. Viscardi, Facile Synthesis of Novel Blue Light and Large Stoke Shift Emitting Tetradentate Polyazines Based on Imidazo[1,5-*a*]pyridine, *Dyes Pigm.*, 2016, **128**, 96–100. DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.12.005.
- 186 G. Volpi, C. Garino, E. Priola, E. Diana, R. Gobetto, R. Buscaino, G. Viscardi and C. Barolo, Facile Synthesis of Novel Blue Light and Large Stoke Shift Emitting Tetradentate Polyazines Based on Imidazo[1,5-*a*]pyridine – Part 2, *Dyes Pigm.*, 2017, **143**, 284–290. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.04.034.
- 187 M. D. Weber, C. Garino, G. Volpi, E. Casamassa, M. Milanese, C. Barolo and R. D. Costa, Origin of a Counterintuitive Yellow Light-Emitting Electrochemical Cell Based on a Blue-Emitting Heteroleptic Copper(I) Complex, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 8984–8993. DOI: 10.1039/C6DT00970K.
- 188 J. M. Herr, C. Rössiger, G. Albrecht, H. Yanagi and R. Göttlich, Solvent free microwave assisted synthesis of imidazo[1,5-*a*]pyridine and -quinoline derivatives.
- 189 G. Volpi, G. Magnano, I. Benesperi, D. Saccone, E. Priola, V. Gianotti, M. Milanese, E. Conterposito, C. Barolo and G. Viscardi, One Pot Synthesis of Low Cost Emitters with Large Stokes' Shift, *Dyes Pigm.*, 2017, **137**, 152–164. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.09.056.
- 190 C. Rössiger, *The Synthesis of Novel Imidazo[1,5-*a*]pyridines and the Characterisation of Redox- and Photochemical Properties*. Masterthesis, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- 191 A. Marchesi, S. Brenna and G. A. Ardizzioia, Synthesis and Emissive Properties of a Series of Tetrahydro(imidazo[1,5-*a*]pyrid-3-yl)phenols: a New Class of Large Stokes Shift Organic Dyes, *Dyes Pigm.*, 2019, **161**, 457–463. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.09.069.
- 192 C. Garino, T. Ruiiu, L. Salassa, A. Albertino, G. Volpi, C. Nervi, R. Gobetto and K. I. Hardcastle, Spectroscopic and Computational Study on New Blue Emitting ReL(CO)<sub>3</sub> Cl Complexes Containing Pyridylimidazo[1,5-*a*]pyridine Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **2008**, 3587–3591. DOI: 10.1002/ejic.200800348.
- 193 A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam u.a., 2nd edn., 1986.
- 194 A. K. Asatkar, S. P. Senanayak, A. Bedi, S. Panda, K. S. Narayan and S. S. Zade, Zn(II) and Cu(II) Complexes of a New Thiophene-Based Salphen-Type Ligand: Solution-Processable High-Performance Field-Effect Transistor Materials, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 7036–7039. DOI: 10.1039/C4CC01360C.
- 195 L. Li, Q. Tang, H. Li, W. Hu, X. Yang, Z. Shuai, Y. Liu and D. Zhu, Organic Thin-Film Transistors of Phthalocyanines, *Pure Appl. Chem.*, 2008, **80**, 2231–2240. DOI: 10.1351/pac200880112231.
- 196 D. Maiti, H. Paul, N. Chanda, S. Chakraborty, B. Mondal, V. G. Puranik and G. Kumar Lahiri, Synthesis, structure, spectral and electron-transfer properties of octahedral-[Co<sup>III</sup>(L)<sub>2</sub>]/[Zn<sup>II</sup>(L)<sub>2</sub>] and square planar-[Cu<sup>II</sup>(L){OC(=O)CH<sub>3</sub>}] complexes incorporating anionic form of tridentate bis(8-quinoliny)amine [N<sup>1</sup>C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>-N<sup>2</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sup>3</sup>, L<sup>-</sup>] ligand, *Polyhedron*, 2004, **23**, 831–840. DOI: 10.1016/j.poly.2003.11.053.
- 197 W. M. Haynes, ed., *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 95th edn., op. 2014.
- 198 FluorTools, *DecayFit - Fluorescence Decay Analysis Software 1.3*, available at: www.fluortools.com, accessed 23 June 2019.
- 199 D. Nečas and P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Open Physics*, 2012, **10**, 99. DOI: 10.2478/s11534-011-0096-2.
- 200 C. Geis, *Charakterisierung des elektrischen Kontaktverhaltens an Grenzflächen organischer Halbleiternmaterialien*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- 201 A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.
- 202 B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **157**, 200–206. DOI: 10.1016/0009-2614(89)87234-3.
- 203 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- 204 F. Weigend and R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305. DOI: 10.1039/b508541a.
- 205 F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1057–1065. DOI: 10.1039/b515623h.
- 206 M. Beu, *Untersuchung thermischer Einflüsse an photovoltaisch aktiven organischen Mischschichten*. Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- 207 G. Albrecht, J. M. Herr, M. Steinbach, H. Yanagi, R. Göttlich and D. Schlettwein, Synthesis, optical characterization and thin film preparation of 1-(pyridin-2-yl)-3-(quinolin-2-yl)imidazo[1,5-*a*]quinoline, *Dyes Pigm.*, 2018, **158**, 334–341. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.05.056.
- 208 Y. Yamaguchi, Y. Matsubara, T. Ochi, T. Wakamiya and Z.-I. Yoshida, How the pi conjugation length affects the fluorescence emission efficiency, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13867–13869. DOI: 10.1021/ja8040493.
- 209 C. Pérez-Bolívar, S.-Y. Takizawa, G. Nishimura, V. A. Montes and P. Anzenbacher, High-efficiency tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq<sub>3</sub>) complexes for organic white-light-emitting diodes and solid-state lighting, *Chemistry*, 2011, **17**, 9076–9082. DOI: 10.1002/chem.201100707.
-

- 
- 210 P. J. Heaney, C. T. Prewitt and G. V. Gibbs, *Silica. Physical behavior, geochemistry and minerals application*, Mineralogical Society of America, Washington D.C., 1994.
- 211 D. Piovesan, G. Minervini and S. C. E. Tosatto, The RING 2.0 web server for high quality residue interaction networks, *Nucleic Acids Res.*, 2016, **44**, W367-74. DOI: 10.1093/nar/gkw315.
- 212 G. Albrecht, C. Geis, J. M. Herr, J. Ruhl, R. Göttlich and D. Schlettwein, Electroluminescence and contact formation of 1-(pyridin-2-yl)-3-(quinolin-2-yl)imidazo[1,5-*a*]quinoline thin films, *Org. Electron.*, 2019, **65**, 321–326. DOI: 10.1016/j.orgel.2018.11.032.
- 213 Y.-M. Wang, F. Teng, Z. Xu, Y.-B. Hou, S.-Y. Yang, L. Qian, T. Zhang and D.-A. Liu, White emission via electroplex formation at poly(N-vinylcarbazole)/2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline interface, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **236**, 251–255. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.04.031.
- 214 T. Ye, J. Chen and D. Ma, Electroluminescence of poly(N-vinylcarbazole) films: fluorescence, phosphorescence and electromers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 15410–15413. DOI: 10.1039/C0CP00461H.
- 215 D. Chen, S.-J. Su and Y. Cao, Nitrogen heterocycle-containing materials for highly efficient phosphorescent OLEDs with low operating voltage, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 9565–9578. DOI: 10.1039/c4tc01941e.
- 216 M. Domagała and S. J. Grabowski, C-H...N and C-H...S hydrogen bonds-influence of hybridization on their strength, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 5683–5688. DOI: 10.1021/jp0511496.
- 217 T. A. Betley, B. A. Qian and J. C. Peters, Group VIII coordination chemistry of a pincer-type bis(8-quinolinyl)amido ligand, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11570–11582. DOI: 10.1021/ic801047s.
- 218 H. H. Downs, R. M. Buchanan and C. G. Pierpont, Multistep redox series of the tris(*o*-semiquinone)chromium(III) complexes, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1736–1740. DOI: 10.1021/ic50197a003.
- 219 U. Heinemeyer, K. Broch, A. Hinderhofer, M. Kytka, R. Scholz, A. Gerlach and F. Schreiber, Real-time changes in the optical spectrum of organic semiconducting films and their thickness regimes during growth, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 257401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.257401.
- 220 Z. Bao, A. J. Lovinger and A. Dodabalapur, Highly ordered vacuum-deposited thin films of metallophthalocyanines and their applications in field-effect transistors, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 42–44. DOI: 10.1002/adma.19970090108.
- 221 L. Salassa, C. Garino, A. Albertino, G. Volpi, C. Nervi, R. Gobetto and K. I. Hardcastle, Computational and Spectroscopic Studies of New Rhenium(I) Complexes Containing Pyridylimidazo[1,5-*a*]pyridine Ligands: Charge Transfer and Dual Emission by Fine-Tuning of Excited States, *Organometallics*, 2008, **27**, 1427–1435. DOI: 10.1021/om701175z.
- 222 Z. Xue, X. Liu, Y. Lv, N. Zhang and X. Guo, Low-Work-Function, ITO-Free Transparent Cathodes for Inverted Polymer Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 19960–19965. DOI: 10.1021/acsami.5b04509.
- 223 A. Kumar and C. Zhou, The Race to Replace Tin-Doped Indium Oxide: Which Material will Win?, *ACS nano*, 2010, **4**, 11–14. DOI: 10.1021/nn901903b.
- 224 Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn and B. Kippelen, A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics, *Science*, 2012, **336**, 327–332. DOI: 10.1126/science.1218829.
- 225 F. Yagishita, T. Kinouchi, K. Hoshi, Y. Tezuka, Y. Jibu, T. Karatsu, N. Uemura, Y. Yoshida, T. Mino, M. Sakamoto and Y. Kawamura, Highly efficient blue emission from boron complexes of 1-(*o*-hydroxyphenyl)imidazo[1,5-*a*]pyridine, *Tetrahedron*, 2018, **74**, 3728–3733. DOI: 10.1016/j.tet.2018.05.048.
-