



Mesogene, spektroskopische und elektronische Eigenschaften erweiterter Perylen-Derivate

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

von

Joachim Vollbrecht, M. Sc.

Paderborn, August 2016

Erster Gutachter: Prof. Dr. Heinz-Siegfried Kitzerow

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Cedrik Meier

Meiner Familie gewidmet.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich unterstützt haben und ohne deren Hilfe diese Dissertation nicht zustande gekommen wäre.

Herrn Prof. Dr. Kitzerow danke ich für die interessante Aufgabenstellung, seine intensive Betreuung sowie zahlreiche Ratschläge, die oft einen wichtigen Anstoß zu neuen Überlegungen gegeben haben.

Herrn Prof. Dr. Meier danke ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. i.R. Dr. Marsmann für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Meinen ganz besonderen Dank möchte ich an folgende Personen richten:

- PD Dr. Hans Egold für die Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren und für die bereitwillige Übernahme der Position des dritten Prüfers.
- Dr. Harald Bock für die Synthese der Emitter und für hilfreiche Ratschläge während meiner Eskapaden als organischer Chemiker.
- Dr. Andreas Hoischen für zahlreiche Tipps bei der Bedienung der Messapparaturen und insbesondere für das Entwerfen und Warten der elektronischen Steuerung der Aufdampf-anlage.
- Dr. Thorsten Wagner für die Unterstützung in LabView.
- Dr. Christian Weinberger, Markus Schmitz, Patrick Schnippering und Andrej Paul für die XRD-Messungen.
- Dr. Adam Neuba für die elektrochemischen Messungen und die daraus resultierenden Diskussionen.
- Prof. Dr. Stefan Schumacher und Dr. Christian Wiebeler für ihren wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit in Form der DFT-Simulationen.
- Frau Koralewicz für die Unterstützung in allen Verwaltungsangelegenheiten.
- Frau Keuker-Baumann, Frau Egert-Tiesbohnkamp und Frau Jünnemann-Held für die DSC-Messungen, die Wartung der Pumpen, die Bestellung von Chemikalien, die Geräteprüfung und vielem mehr.

Des Weiteren bedanke ich mich bei:

- den Mitarbeitern des Fachgebietes Sensorik für die Bereitstellung von Si-Wafern und fruchtbare Diskussionen auf dem Gebiet der organischen Transistoren.
- Arne Stepen, Simon Blazy, Philipp Dierks und Samuel Peurifoy für ihre Unterstützung im Labor, zahlreiche Verbesserungsvorschläge und die gelegentlichen SNES-Turniere und Feierabend-LANs.
- Herrn Oesterhaus für die Hilfe beim Aufbau und der Reparatur von Messanlagen sowie dem Team der mechanischen Werkstatt für die Anfertigung von Spezialteilen, für den Ein- und Ausbau der Turbomolekularpumpe und des Schiebers.
- den Kollegiaten des Graduiertenkollegs für erhellende Gespräche während der gemeinsamen Kongressreisen.
- allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Physikalischen Chemie für die freundliche Atmosphäre und für das hervorragende Arbeitsklima.
- Christian, Maria und Manfred Vollbrecht für das Korrekturlesen. Noch vorhandene Fehler in Rechtschreibung oder Grammatik sind allein dem Autor anzulasten.

Abschließend möchte ich mich bei allen, im Besonderen meiner Familie und meinen Freunden, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben, herzlichst bedanken.

Joachim Vollbrecht

Kurzfassung - Deutsch

Die mesogenen, spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften von Ester- und Imid-Derivaten mit einem unveränderten, einfach erweiterten und doppelt erweiterten Perylen-Kern sind mittels Polarisationsmikroskopie, dynamischer Differenzkalorimetrie, Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Röntgenbeugung und Cyclovoltammetrie untersucht worden. Von den doppelt erweiterten Verbindungen zeigen nur die Ester mit verzweigten Alkylketten unterhalb 300 °C eine isotrope Phase. Perylen- und doppelt erweiterte Perylen-Ester wurden vermischt, um das Phasenverhalten der Mischungen zu untersuchen. Die erweiterten Verbindungen zeigen keine bathochrome Verschiebung, eine erhöhte Absorption im ultravioletten (360-370 nm) und eine größere Emission im sichtbaren Spektralbereich (500-600 nm). Diese überraschenden Ergebnisse stimmen mit DFT-Simulationen überein und ermöglichen den Einsatz der erweiterten Verbindungen als Fluoreszenzfarbstoffe in Lasern. Eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz von Nanoschichten kann auf die Bildung von Excimeren zurückgeführt werden. Diese spektrale Verschiebung ist umgekehrt proportional zum interplanaren Abstand der Moleküle ($\Delta E_{\text{Shift}} \propto d^{-1}$). Die HOMO- und LUMO-Energieniveaus wurden bestimmt, um die Verbindungen als Emittier in organischen Leuchtdioden zu charakterisieren. Tests mit verschiedenen Auftragungsmethoden, Dioden-Architekturen, Herstellungsparametern und Transportschichten ergeben Richtlinien für eine sinnvolle Anwendung der Verbindungen.

Kurzfassung - Englisch

The liquid crystalline, photophysical and electrochemical properties of ester- and imide-derivatives with an unaltered, unilaterally and bilaterally extended perylene core were studied via polarized microscopy, differential scanning calorimetry, absorption and fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction and cyclic and square wave voltammetry. Of the bilaterally extended compounds only esters with branched alkyl side chains showed an isotropic phase below 300 °C. Perylene and bilaterally extended perylene esters were mixed to investigate the behavior of the mixed phases. The extended compounds show no bathochromic shift, an increased absorption in the ultraviolet (360-370 nm) and an enhanced luminescence in the visible wavelength range (500-600 nm). These surprising results are in agreement with DFT simulations and enable using the extended compounds as fluorescent dyes in lasing. A bathochromic shift of the fluorescence of thin films can be attributed to the formation of excimers. This spectral shift is found to be inversely proportional to the interplanar distance of the molecules ($\Delta E_{\text{Shift}} \propto d^{-1}$). The HOMO and LUMO energies of the compounds were determined in order to characterize them as emitter materials in organic light emitting diodes. Tests of the different deposition methods, device architectures, manufacturing parameters and transporting layers yield some guidelines how to apply the compounds in useful devices.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielsetzung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Eigenschaften organischer Halbleiter	3
2.2	Verschiedene Arten organischer Halbleiter	8
2.3	Optische Spektroskopie	12
2.4	Organische Halbleiterbauelemente	18
2.4.1	Organische Leuchtdioden	19
2.4.2	Organische Photovoltaik	24
2.4.3	Organische Feldeffekttransistoren	26
3	Experimente	28
3.1	Verwendete organische Halbleiter	28
3.1.1	Synthetisierte Materialien	28
3.1.2	Kommerzielle Materialien	32
3.2	Charakterisierungsmethoden	33
3.2.1	Spektroskopische Messaufbauten	34
3.2.2	Elektrochemische Messaufbauten	36
3.2.3	Messaufbauten zur Bestimmung flüssigkristalliner Eigenschaften	36
3.3	Herstellung von Nanoschichten und Bauelementen	38
3.3.1	Rotationsbeschichtung	38
3.3.2	Thermisches Verdampfen im Vakuum	40
3.3.3	Herstellung organischer Leuchtdioden	45
3.3.4	Herstellung organischer Feldeffekttransistoren	49
3.4	Charakterisierung von Nanoschichten und Bauelementen	50
3.4.1	Charakterisierung organischer Leuchtdioden	50
3.4.2	Charakterisierung organischer Feldeffekttransistoren	52

4	Ergebnisse und Auswertung	54
4.1	Spektroskopische Untersuchungen	54
4.1.1	Absorptionsspektroskopie	54
4.1.2	Fluoreszenzspektroskopie	62
4.1.3	Vergleich von Pe-E ₂ ⁴ , Ph-E _{1;2} ⁶ und Dn-E ₄ ⁴ in Lösung	63
4.1.4	Vergleich von Pe-E ₂ ⁴ , Ph-E _{1;2} ⁶ und Dn-E ₄ ⁴ als Feststoff	67
4.2	Elektrochemische Untersuchungen	76
4.2.1	Cyclovoltammetrie	76
4.2.2	Coulometrie	79
4.3	Flüssigkristalline Eigenschaften	81
4.3.1	Dn-Verbindungen	81
4.3.2	Mischungen verschiedener Emittmaterialien	83
4.3.3	Bildung von Exciplexen	88
4.4	Anwendungen	91
4.4.1	Dn-Verbindungen als Emitter für OLEDs	91
4.4.2	Vergleich von Pe-E ₂ ⁴ , Ph-E _{1;2} ⁶ und Dn-E _{2,6} ⁴ als Emitter für OLEDs	99
4.4.3	Weitere Anwendungsmöglichkeiten	109
5	Zusammenfassung und Ausblick	110
6	Anhang	113
6.1	Synthesevorschrift	113
6.2	Spektren, Diagramme und Tabellen	117
6.3	Abkürzungsverzeichnis	126
6.4	Variablen- und Konstantenverzeichnis	129
7	Literaturverzeichnis	141

1 Motivation und Zielsetzung

Im Laufe der letzten Jahre sind immer häufiger Produkte in den Handel gekommen, die auf organischen Halbleitern basieren. Insbesondere bei Bildschirmen für mobile Geräte wie Smartphones und Tablets haben sich organische Leuchtdioden (OLED) als vielversprechend erwiesen [1]. Zudem werden bereits Fernseher angeboten, welche die OLED-Technologie nutzen [2]. Als nächste Innovation zeichnet sich die Herstellung flexibler Displays ab. Analysen des Marktforschungsunternehmens IHS deuten darauf hin, dass bis zum Jahr 2024 der Marktanteil flexibler Displays bei bis zu 15 % liegen und ein Volumen von 23 Milliarden US-Dollar umfassen wird [3]. Bei der Herstellung flexibler Bildschirme können auch Flüssigkristall-Technologien (*engl.: liquid crystal, LC*) oder anorganische Nanodrähte (*engl.: nano wires, NW*) eingesetzt werden, dennoch wird der organischen Elektronik eine bedeutende Rolle in diesem Bereich zukommen [4].

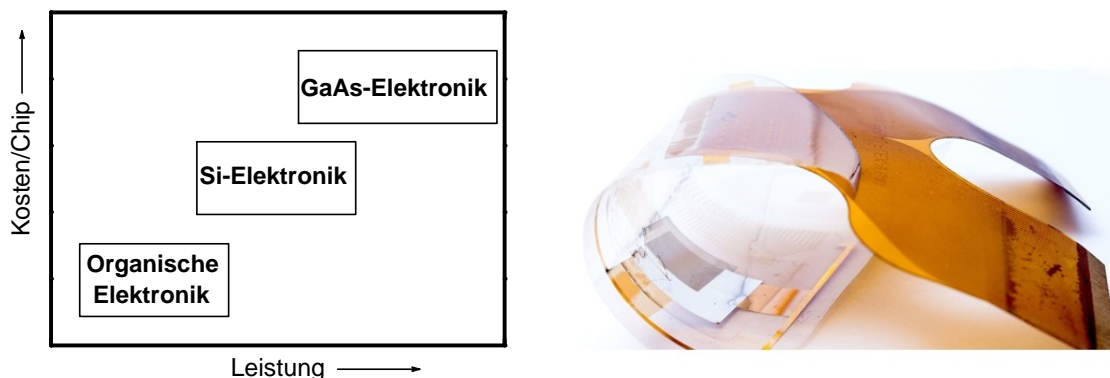


Abbildung 1.1: Schematischer Vergleich organischer, Si- und GaAs-basierter Elektronik bezüglich der Leistungsanforderungen und Herstellungskosten sowie Abbildung einer flexiblen Nanofilmschaltung [5,6].

Zwar ist die Leistungsfähigkeit organischer Schaltungen im Vergleich zu klassischen, auf anorganischen Halbleitern wie Silicium, Germanium oder Galliumarsenid basierenden Systemen vergleichsweise gering, aber organische Halbleiterbauelemente zeichnen sich durch ihre potentiell niedrigen Herstellungskosten aus (Abb. 1.1 (a)). Besonders die Produktion im industriellen Maßstab von Bauteilen im Rolle-zu-Rolle oder Inkjet Verfahren bietet eine erhebliche Kostenreduktion [7]. Durch flexible Schaltungen wird nicht nur eine Anwendung im Bereich der Display-Technologien ermöglicht, sondern auch in Bereichen wie der Photovoltaik, der Sensorik, der elektronisch funktionalisierten Textilien (*engl. weara-*

ble electronics) und der Biotechnologie [8–11]. Daher sind auf dem Gebiet der organischen Elektronik in den kommenden Jahren weitere Durchbrüche zu erwarten.

Flüssigkristalline Verbindungen wurden bisher vergleichsweise wenig auf ihre halbleitenden Eigenschaften hin untersucht. Sie bieten sich jedoch für einen Einsatz im Bereich der organischen Elektronik an, da durch eine erhöhte Ordnung der organischen Schichten ein verbesserter Ladungstransport ermöglicht wird und sich durch Tempern nachträglich Defekte aus flüssigkristallinen Nanoschichten entfernen lassen [12, 13]. Außerdem ergibt sich durch orientierte organische Halbleiter die Möglichkeit der polarisierten Elektrolumineszenz [14].

Der Forschungsgruppe um Dr. Harald Bock am Centre de Recherche Paul Pascal in Bordeaux ist es vor einigen Jahren gelungen, ein Phenanthroperylene-Derivat zu synthetisieren, das beim Abkühlen aus der flüssigkristallinen Phase in einem geordneten Glaszustand erstarrt [15]. Auf Basis dieser vielversprechenden Erkenntnisse wurde anschließend versucht, weitere Substanzen mit ähnlichen Eigenschaften herzustellen. Zwar konnte bei diesen Verbindungen nicht dasselbe flüssigkristalline Verhalten beobachtet werden, doch erwiesen sie sich als interessante Emittter für OLEDs [16, 17].

Im Zuge dieser Arbeit wurden Verbindungen mit drei Arten von aromatischen Kernen als potentielle Emittter eingesetzt. Dabei handelt es sich um Substanzen mit einem Perylen-, einem einfach erweiterten Phenanthroperylene- und einem doppelt erweiterten Dinaphthocoronene-Kern. Es wurden detailliert die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften von jeweils mindestens einem Ester und einem Imid mit einem der zuvor erwähnten Kerne untersucht. Die eigenen Experimente wurden begleitend durch Simulationen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (*engl.: density functional theory, DFT*) ergänzt. Auch wurde der Einfluss der funktionellen Gruppen und der Seitenketten auf das mesogene Verhalten erforscht. Abschließend hat man mit Hilfe der Erkenntnisse aus den vorangegangenen Messungen OLEDs mit den verschiedenen Verbindungen als Emittter hergestellt und untersucht. Dabei wurden der Herstellungsprozess und die Charakterisierungsmethoden sukzessive verbessert.

2 Grundlagen

2.1 Eigenschaften organischer Halbleiter

Einer der größten Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Halbleitern besteht in der Art der Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen bzw. Atomen. Während bei anorganischen Halbleitern wie Silicium, Germanium oder Galliumarsenid eine Kristallstruktur durch kovalente Bindungen zwischen den einzelnen Atomen zustande kommt, handelt es sich bei kristallinen, organischen Halbleitern um Systeme, die durch van-der-Waals-Kräfte zusammen gehalten werden. Durch diese schwächeren intermolekularen Wechselwirkungen werden entsprechend die mechanischen und thermodynamischen Eigenschaften beeinflusst, z. B. geringere Härte und niedrigerer Schmelzpunkt. Von besonderer Bedeutung für das elektronische und optische Verhalten ist jedoch die stärkere Lokalisierung der Elektronen, die sich nur auf benachbarte Moleküle beschränkt. Für polymere, organische Halbleiter treffen diese Aussagen im Allgemeinen ebenfalls zu, wobei zusätzlich die Verzweigung der Polymerketten zu unterschiedlichen Dimensionalitäten des Ladungstransportes führen kann [18, 19]. Dies ist der Hauptgrund für die Unterschiede im Ladungstransport zwischen organischen und anorganischen Halbleitern. Bei Letzteren kann durch die weitreichende Delokalisierung der Ladungsträger im Kristallgitter der Ladungstransport mit Hilfe des Bändermodells beschrieben werden.

Für den Ladungstransport ist die Driftgeschwindigkeit \vec{v} der Ladungsträger die sich bei einer bestimmten elektrischen Feldstärke \vec{E} einstellt, wichtig:

$$\vec{v} = \mu \vec{E}. \quad (2.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor μ - die Ladungsträgerbeweglichkeit - ist hierfür die entscheidende Materialeigenschaft. Diese Größe muss für das Auftreten des Ladungstransportes über Bänder in organischen Halbleitern folgende Bedingung erfüllen:

$$\mu \geq \frac{ea^2W}{\hbar kT} \quad (2.2)$$

mit e als Elementarladung, a als Gitterkonstante des Kristalls, W als Bandbreite, \hbar als reduziertes Plancksches Wirkungsquantum, k als Boltzmann-Konstante und T als absolute Temperatur. Da man bei organischen Halbleitern für die Bandbreite einen Wert von

$W \approx 10kT$ und für die Gitterkonstante einen Wert von $a \approx 1$ nm annehmen kann, wäre mindestens eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu \approx 10 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ nötig, damit ein über Bänder stattfindender Ladungstransport auftritt [20]. Anhand der in Tab. 2.1 aufgelisteten Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeiten verschiedener Halbleiter, zeigt sich, dass nur für hochreine, lochleitende organische Einkristalle das Bändermodell verwendet werden kann. Stattdessen lässt sich der Ladungstransport für die Mehrzahl der organischen Halbleiter (mit $\mu < 10 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$) durch den sog. "Hopping"-Prozess beschreiben, bei dem Ladungsträger von einem Molekül zum anderen "hüpfen", indem sie die Potentialbarriere zwischen den Molekülen überwinden oder durch diese hindurch tunneln (siehe Abb. 2.1). Aus diesem Grund treten bei der Beschreibung organischer Halbleiter oft das höchste, besetzte Molekülorbital (*engl.: highest occupied molecular orbital*, HOMO) und das niedrigste, unbesetzte Molekülorbital (*engl.: lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) an die Stelle des Valenz- und Leitungsbandes.

Makroskopisch kann der Ladungstransport wie folgt beschrieben werden:

$$\vec{j} = en\vec{v} = en\mu\vec{E} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{|\vec{j}|}{|\vec{E}|} = en\mu = \sigma \quad (2.3)$$

mit \vec{j} als elektrischer Stromdichte, e als Elementarladung, n als Ladungsträgerdichte und σ als spezifischer elektrischer Leitfähigkeit.

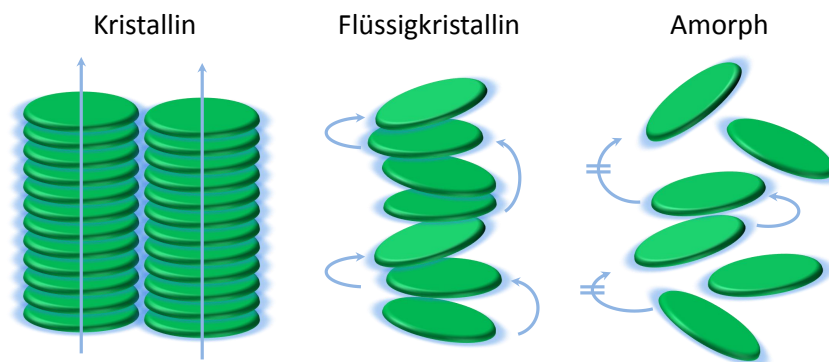


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Ladungstransportes in einem Kristall, Flüssigkristall und einem amorphen Feststoff. Der blau schattierte Bereich deutet die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungsträger um die Molekülrümpfe (grün) an. Die blauen Pfeile zeigen schematisch den Verlauf des Ladungstransportes, während durchgestrichene Pfeile Unterbrechungen im Ladungstransport symbolisieren.

Tabelle 2.1: Übersicht verschiedener anorganischer und organischer Halbleiter, ihrer Ladungsträgerbeweglichkeiten (Elektronen: μ_n ; Löcher: μ_p), ihrer intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i und ihrer berechneten elektrischen Leitfähigkeit σ .

anorganische Halbleiter [21–25]				
Substanz	$\mu_n/\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$	$\mu_p/\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$	n_i/cm^{-3}	$\sigma/\frac{\text{S}}{\text{m}}$
GaAs	8500	400	$2.0 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^{-8} - 2.7 \cdot 10^{-7}$
GaN	1500	30	$1.9 \cdot 10^{10}$	$9.1 \cdot 10^{-6} - 4.6 \cdot 10^{-4}$
Ge	3900	1900	$2.0 \cdot 10^{13}$	$6.1 \cdot 10^{-1} - 1.2$
c-Si	1500	450	$1.0 \cdot 10^{10}$	$7.2 \cdot 10^{-5} - 2.4 \cdot 10^{-4}$
a-Si	0.1 – 1.0	$(5 - 6) \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{10}$	$9.6 \cdot 10^{-11} - 1.6 \cdot 10^{-7}$
organische Halbleiter [12, 18, 22, 26–29]				
Einkristall	1.0 – 4.7	30 – 40	>1	$7.5 \cdot 10^{-17} - 6.4 \cdot 10^{-16}$
Polymer	6.3	12		$1.0 \cdot 10^{-16} - 1.9 \cdot 10^{-16}$
Fl.-Kristall	0.1 – 0.7			$1.1 \cdot 10^{-17}$
Niedermol. Amorph	< 10^{-3}			$1.6 \cdot 10^{-20}$

Vergleicht man die Ladungsträgerbeweglichkeiten organischer und anorganischer Halbleiter, stellt man fest, dass organische Halbleiter im besten Fall eine Beweglichkeit in der Größenordnung von amorphem Silicium erreichen, welches wiederum ein um Größenordnungen geringeres μ vorzuweisen hat als kristallines Silicium, Germanium, Galliumarsenid oder Galliumnitrid (Tab. 2.1) [30,31]. Außerdem zeigt sich, dass organische Halbleiter höhere Lochbeweglichkeiten μ_p als Elektronenbeweglichkeiten μ_n besitzen.

Der Ladungstransport in einem organischen Halbleiter erfolgt unter Bildung ionisch-radikaler Spezies. Soll als Ladungsträger ein Loch gebildet werden, muss von einem neutralen Molekül A ein Elektron entfernt werden, was zur Bildung eines radikalischen Kations $A^{+\bullet}$ führt. Entsprechend bildet sich ein radikalische Anion $A^{-\bullet}$ beim Transport eines Elektrons. Diese ionisch-radikalen Spezies werden im Feststoff von benachbarten Moleküle durch Polarisationsenergien P_e (Elektronen) bzw. P_h (Löcher) stabilisiert (Abb. 2.2). Dies führt zu einer geringeren Bandlücke ΔE_{gap} des Feststoffes im Vergleich zu Messungen in der Gasphase. Ferner handelt es sich bei der Mehrzahl organischer Halbleiter um Verbindungen mit einem ausgedehnten, konjugierten π -Elektronensystem, weshalb Ladungen durch

die Delokalisierung innerhalb des Moleküls stabilisiert werden. Entscheidend für den Ladungstransport zwischen den einzelnen Molekülen ist ein Überlappen der entsprechenden π -Orbitale der benachbarten Moleküle (siehe Kap. 2.2) [32].

Liegt der organische Halbleiter als amorpher Feststoff vor, muss beachtet werden, dass es aufgrund von lokal unterschiedlichen Anordnungen der Moleküle zu einer Variation der Polarisationsenergien P_e bzw. P_h kommt. Entsprechend liegen keine scharfen Bandkanten vor, sondern eine Gaußverteilung der Zustandsdichten [33].

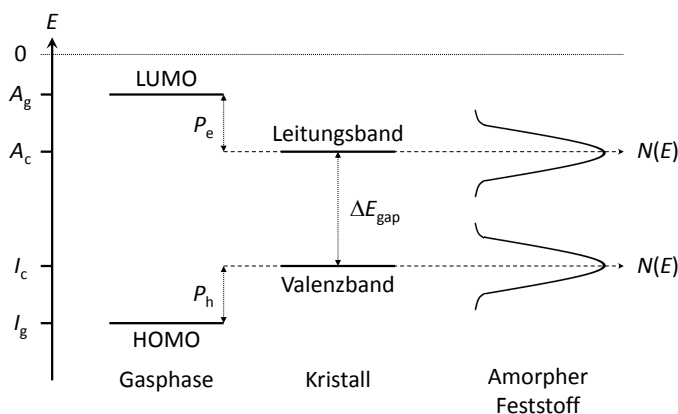


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines organischen Halbleiters in der Gasphase (Index: g), als Kristall (Index: c) und als amorpher Feststoff, mit A_g und A_c als Elektronenaffinitäten, I_g und I_c als Ionisierungsenergien, P_e bzw. P_h als stabilisierende Polarisationsenergien für Elektronen bzw. Löcher sowie ΔE_{gap} als Bandlücke des Kristalls [33].

Die beiden Modelle des Ladungstransportes zeichnen sich außerdem durch unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aus. Für das Bändermodell ergibt sich für tiefere Temperaturen T folgender Zusammenhang:

$$\mu \propto T^{-n} \text{ mit } n = 1 \dots 3. \quad (2.4)$$

Diese Beziehung reicht zur Beschreibung des Ladungstransportes nicht mehr aus, sobald das Vorhandensein von Störstellen, auch als Fallen bezeichnet, berücksichtigt werden muss [34]. Für organische Halbleiter, die als amorpher Feststoff vorliegen und bei denen der "Hopping"-Prozess für den Ladungstransport verantwortlich ist, ergeben sich weitaus niedrigere Ladungsträgerbeweglichkeiten (Tab. 2.1) und μ zeigt eine exponentielle

Abhängigkeit von der Temperatur T und dem elektrischen Feld \vec{E} :

$$\mu(T, |\vec{E}|) \propto \exp\left\{-\frac{\Delta E}{kT}\right\} \cdot \exp\left\{\frac{\beta\sqrt{|\vec{E}|}}{kT}\right\}. \quad (2.5)$$

Weitere Details können Referenz [18] entnommen werden. Die Beschreibung der Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb amorpher Feststoffe wird zusätzlich komplizierter durch Raumladungseffekte, Fallen und den unterschiedlichen Mechanismen der Ladungsträgerinjektion [35–38]. Außerdem ist für einen amorphen organischen Halbleiter der Zusammenhang zwischen elektrischer Stromdichte \vec{j} und elektrischem Feld \vec{E} nicht immer linear, wie es etwa bei Metallen der Fall ist (siehe Gl. 2.3). Dies liegt daran, dass sowohl die Ladungsträgerdichte n als auch die Ladungsträgerbeweglichkeit μ ebenfalls vom elektrischen Feld \vec{E} abhängig sein können (siehe auch Kap.2.4.1).

Vergleicht man die Ladungsträgerdichte n eines organischen und anorganischen Halbleiters miteinander, greift man zuerst auf die Definition der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i zurück:

$$n_i = N_0 \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta E_{\text{gap}}}{2kT}\right\} \quad (2.6)$$

mit N_0 als effektiver Zustandsdichte, ΔE_{gap} als Bandlücke, k als Boltzmann-Konstante und T als Temperatur. Betrachtet man einen organischen Halbleiter mit $\Delta E_{\text{gap}} = 2.5$ eV und $N_0 = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ könnte man theoretisch bei Raumtemperatur eine intrinsische Ladungsträgerdichte von $n_i = 1 \text{ cm}^{-3}$ erwarten, wobei dieser Wert in Wirklichkeit aufgrund von Verunreinigungen höher liegen dürfte. Allerdings zeigt der Vergleich mit der intrinsischen Ladungsträgerdichte für Silicium ($\Delta E_{\text{gap}} = 1.12$ eV, $N_0 = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) mit $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, dass ein Unterschied von mehreren Größenordnungen vorliegt (siehe Tab. 2.1) [18].

Die in diesem Unterkapitel diskutierten Unterschiede organischer und anorganischer Halbleiter unterstreichen die Bedeutung des Ordnungsgrades organischer Nanoschichten für eine erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit μ und somit das Potential flüssigkristalliner Phasen auf dem Gebiet der organischen Elektronik [39, 40]. Zudem zeigt sich, dass die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i vergleichsweise gering ist und hoch-reine organische Halbleiter eine niedrige Leitfähigkeit besitzen, was gegen organische Nanoschichten mit Dicken $d_{\text{org}} \gg 100$ nm spricht. Erhöhen lässt sich die Leitfähigkeit durch das Dotieren der

organischen Nanoschichten. Hierfür werden organische oder metall-organische Verbindungen zusammen mit den Loch- oder Elektronen leitenden Materialien in einem bestimmten Verhältnis (etwa 1:100) aufgetragen [41]. Dadurch lässt sich z. B. bei einer OLED die nötige Spannung, um eine Leuchtdichte von $L_V = 100 \frac{\text{cd}}{\text{m}^2}$ zu erzielen, auf $U \left(100 \frac{\text{cd}}{\text{m}^2}\right) = 2.55 \text{ V}$ senken, was eine deutliche Reduktion gegenüber undotierten Systemen darstellt, die typischerweise Spannungen von $U \left(100 \frac{\text{cd}}{\text{m}^2}\right) = 5 - 15 \text{ V}$ benötigen [42, 43].

Eine detailliertere Einführung in das Gebiet der Ladungsträgergenerierung und des Ladungsträgertransportes kann den Referenzen [40] und [44] entnommen werden.

2.2 Verschiedene Arten organischer Halbleiter

Organische Halbleiter lassen sich in verschiedene Kategorien einordnen. Zum einen gibt es eine große Anzahl an niedermolekularen Verbindungen (*engl.: small molecules*), die als organischer Halbleiter verwendet werden. Zum anderen gibt es viele verschiedene Polymersysteme, die ebenfalls vielversprechende Eigenschaften im Bereich der organischen Elektronik aufweisen. Sowohl niedermolekulare als auch polymere Substanzen können grundsätzlich als Lochleiter, Elektronenleiter oder Emittermaterialien verwendet werden (siehe Abb. 2.3). Loch- bzw. Elektronenleiter zeichnen sich durch die Fähigkeit aus, Ladungsträger des jeweiligen Typs besonders gut transportieren zu können. Als Emitter eignen sich Materialien, die bei einer Ladungsträgerrekombination von Elektronen und Löchern sichtbares Licht ausstrahlen. Da die Moleküle dieser Emitter ein ausgedehntes π -Elektronensystem besitzen, lassen sie sich häufig ebenfalls als gute Elektronen- oder gute Lochleiter klassifizieren (z. B. Perylendiimide (PDI) und Tris-(8-hydroxyquinolin)-aluminium (Alq_3) bzw. Phthalocyanine und Porphyrine; Abb. 2.3).

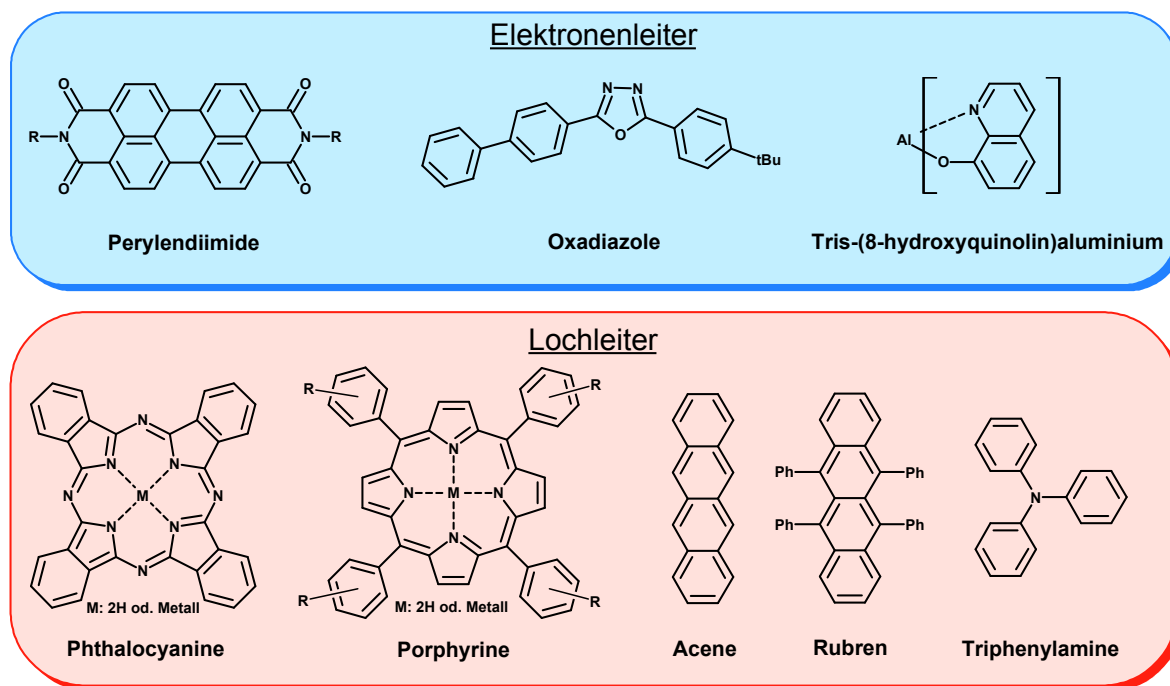


Abbildung 2.3: Struktur unterschiedlicher niedermolekularer Elektronen- und Lochleiter [45].

Mit Hilfe der größeren konjugierten π -Elektronensysteme lassen sich die beim Ladungstransport entstehenden ionisch-radikalen Spezies besser stabilisieren. Zudem ist eine flache Struktur von Vorteil, da so ein Überlappen der relevanten Orbitale benachbarter Moleküle ermöglicht wird, was ebenfalls von entscheidender Bedeutung für den Ladungstransport ist (siehe Kap. 2.1).

Darüber hinaus werden oft Metallkomplexe (z. B. Alq_3 , Cu-Phthalocyanin, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$) als Emitter verwendet. In phosphoreszierenden Komplexen - hauptsächlich Ir-Verbindungen - tragen zusätzlich zu den Singulett- auch Triplett-Zustände zur Emission von Photonen bei. Dadurch ergeben sich bei der Rekombination eines Elektron-Loch-Paares wesentlich höhere theoretisch erreichbare Quantenausbeuten, da sich statistisch betrachtet nur 25% der angeregten Elektronen in einem Singulett- und 75% in einem Triplett-Zustand befinden [46].

Ein weiteres Merkmal organischer Halbleiterstrukturen ist der Transport von Elektronen bzw. Löchern durch Grenzflächen. Eine hohe Energiedifferenz zwischen den LUMOs bzw. HOMOs benachbarter Schichten kann den Durchtritt von Elektronen bzw. Löchern in eine Richtung unterbinden. Solche Verbindungen werden als Elektronen- bzw. Lochblocker be-

zeichnet. An den Kontaktflächen zwischen einer Elektrode und einer organischen Schicht ist es wichtig, Ladungsträger injizieren zu können. Hierzu können organische Substanzen als Elektronen- bzw. Lochinjektor dienen. Die spezielleren Eigenschaften solcher Verbindungen sind bei mehrschichtigen Bauelementen von großem Interesse (siehe Kap. 2.4). Für einen vertiefenden Einblick in das Gebiet der niedermolekularen Verbindungen für Anwendungen in der organischen Elektronik können die Referenzen [45] und [47] empfohlen werden.

Einige niedermolekulare Verbindungen zeichnen sich durch das Vorhandensein flüssigkristalliner Phasen aus, was einen höheren Ordnungsgrad und somit eine größere Ladungsträgermobilität μ im Vergleich zu amorphen Nanoschichten verspricht. Außerdem kann die Zahl der Defekte in Nanoschichten durch Aufheizen in die flüssigkristalline Phase gefolgt von einer langsamen Abkühlung verringert werden (*engl.: self-healing*) [12,13]. In der Regel handelt es sich bei diesen Verbindungen um Derivate bereits bekannter niedermolekularer Halbleiter, denen durch sorgfältig gewählte Seitenketten und anderer Strukturmerkmale ein mesogenes Verhalten verliehen wurde. Vor allem kalamitische (*gr.: calamis*, Stab), diskotische (*gr.: discos*, Scheibe) und sanidische (*gr.: sanis*, Brett) Verbindungen sind von Interesse. Kolumnare oder smektische Phasen eignen sich besonders, da sie den Ladungstransport eindimensional entlang der Kolumnen oder zweidimensional entlang der Schichten ermöglichen [48,49]. Es sind bereits flüssigkristalline Perylen-, Phthalocyanin- und Porphyrin-Derivate im Bereich der organischen Leuchtdioden, organischen Photovoltaik und organischer Feldeffekttransistoren zum Einsatz gekommen [48,50–55]. Als fortführende Literatur auf diesem Gebiet wird auf Referenz [56] verwiesen.

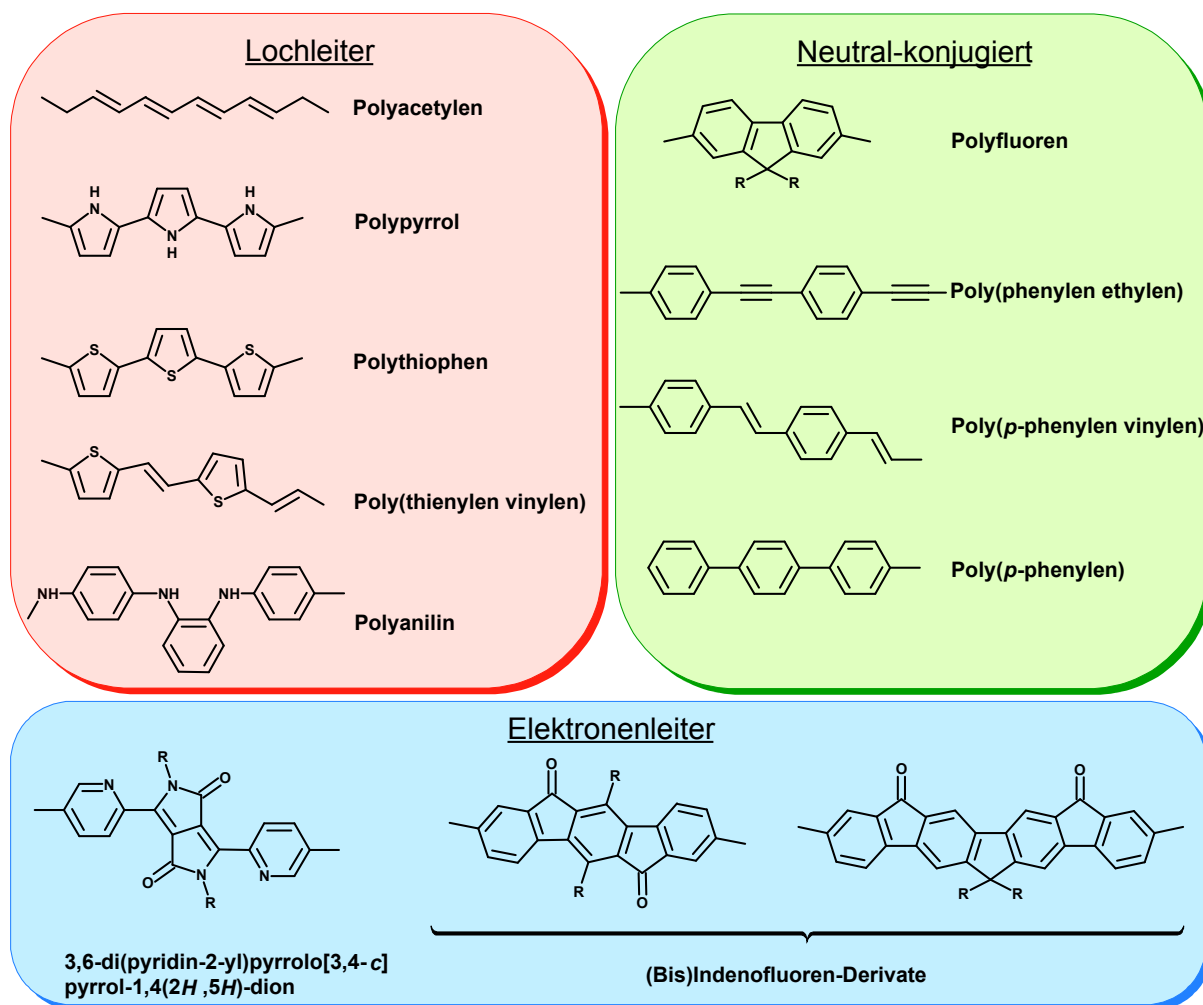


Abbildung 2.4: Typische Strukturelemente polymerer organischer Halbleiter [22, 57, 58].

Neben den niedermolekularen Verbindungen können polymere organische Halbleiter als zweite große Substanzklasse erwähnt werden (Abb. 2.4). Diese lassen sich wiederum in Polymere aufteilen, die dotiert werden müssen, sofern eine gewisse Leitfähigkeit erzielt werden soll, und in Verbindungen, die durch ihr konjugiertes π -Elektronensystem keiner weiteren Dotierung bedürfen und im neutralen Zustand bereits leitend sind. Bei der Mehrzahl der dotierten Polymere handelt es sich um p-dotierte Verbindungen, da die Herstellung stabiler n-dotierter Verbindungen eine große Herausforderung darstellt [22, 57, 59]. Mittlerweile wurden auch Polymersysteme bestehend aus Strukturelementen einiger typischer niedermolekularer Verbindungen wie Perylen oder Phthalocyanin synthetisiert, so dass eine kategorische Trennung zwischen polymeren und niedermolekularen organischen Halbleitern nicht anhand typischer Strukturmerkmale getroffen werden kann [60]. Ins-

besondere dendritische und oligomere Systeme entziehen sich einer genauen Einordnung und unterstreichen den fließenden Übergang zwischen niedermolekularen und polymeren organischen Halbleitern [61, 62].

2.3 Optische Spektroskopie

Das Thema der optischen Spektroskopie ist sehr umfangreich und soll aus diesem Grund hier nicht vollständig dargestellt werden. Für eine umfassende Einführung in dieses Gebiet wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [63–65].

In der linearen optischen Spektroskopie werden zum einen die Absorption und zum anderen die Emission von Photonen untersucht. Bei der Absorption wird ein Photon einer bestimmten Wellenlänge λ bzw. Energie E von einem Atom oder Molekül aufgenommen. Durch diese Energiezufuhr wird ein Elektron angeregt, sodass es in ein energetisch höher gelegenes Niveau gelangt. Die charakteristischen Übergangsenergien erlauben Rückschlüsse auf die Eigenschaften der absorbierenden Substanzen. Beispielsweise lässt sich mit Hilfe eines sog. Tauc-Plots anhand eines Absorptionsspektrums die Bandlücke ΔE_{gap} eines amorphen organischen oder anorganischen Halbleiters bestimmen [48, 66–68]. Dabei gilt folgender Zusammenhang:

$$\sqrt{E \cdot I} = B (E - \Delta E_{\text{gap}}) \quad (2.7)$$

mit E als Energie der absorbierten Photonen, ΔE_{gap} als Bandlücke, I als normierte Absorptionsintensität und B als Proportionalitätsfaktor. Misst man ein Absorptionsspektrum und trägt $\sqrt{E \cdot I}$ gegen E auf, erhält man den sog. Tauc-Plot. Legt man dann an die niederenergetische Flanke eine Tangente an, lässt sich am Abszissenabschnitt dieser Tangente der Wert der Bandlücke ΔE_{gap} ablesen.

Lumineszenz findet statt, wenn in einem angeregten Atom oder Molekül das Elektron von einem energetisch höher gelegenen in ein energetisch niedriger gelegenes Niveau - in der Regel in den Grundzustand $S_0 \downarrow$ - übergeht und dabei ein Photon emittiert wird. Es gibt viele Arten der Lumineszenz und meistens wird die Art der Anregung als Unterscheidungsmerkmal angeführt. So gibt es die Chemolumineszenz, bei der die emittierenden Substanzen durch chemische Reaktionen angeregt werden, die Biolumineszenz, die in Lebewesen stattfindet, die Kathodolumineszenz, bei der ein Elektronenstrahl die Anregung

der emittierenden Substanz hervorruft, die Elektrolumineszenz, bei der ein angelegtes, elektrisches Feld für die Anregung verantwortlich ist, und schließlich die Photolumineszenz, bei der ein zuvor stattgefundenener Absorptionsprozess die Anregung der emittierenden Substanzen verursacht. Streueffekte wie die Rayleigh-, Mie- oder Raman-Streuung sowie die Synchrotron- und Tscherenkow-Strahlung werden nicht der Lumineszenz zugeordnet, da die Emission von Photonen in diesen Fällen nicht darauf beruht, dass ein angeregtes Elektron in ein energetisch niedrigeres Niveau relaxiert.

Von besonderem Interesse in dieser Arbeit sind die verschiedenen Arten der Photolumineszenz (PL), die sich im Wesentlichen in Fluoreszenz und Phosphoreszenz aufteilen lassen. Bei der Fluoreszenz findet ein Übergang eines durch Absorption angeregten Elektrons in den Grundzustand statt ($S_1 \rightarrow S_0$). Damit handelt es sich um einen Singulett-Singulett-Übergang. Der Einfluss der Lebensdauer τ der angeregten Zustände auf die Emissionsintensität $I(t)$ wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$I(t) = I_{t=0} \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\} = I_{t=0} \exp\left\{-\frac{t}{(k_r + k_{nr})^{-1}}\right\} \quad (2.8)$$

mit $I_{t=0}$ als Intensität direkt nach der Anregung, t als Zeit und k_r bzw. k_{nr} als Raten strahlender bzw. nicht-strahlender Relaxationsprozesse [65]. Bei der Fluoreszenz treten Lebensdauern im Bereich von $\tau = 1 - 20$ ns auf. Die emittierten Photonen haben eine niedrigere Energie als die zuvor absorbierten Photonen. Diese bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung; Stokes-Verschiebung) lässt sich durch die vibronischen Niveaus erklären, die auch für das Vorhandensein mehrerer Maxima in den Absorptions- und PL-Spektren verantwortlich sind (Abb. 2.5). Die Effizienz der Emission lässt sich durch die sog. Quantenausbeute Φ quantifizieren, das Verhältnis der Zahl der emittierten Photonen N_{em} zur Anzahl der zuvor absorbierten Photonen N_{abs} :

$$\Phi = \frac{N_{em}}{N_{abs}}. \quad (2.9)$$

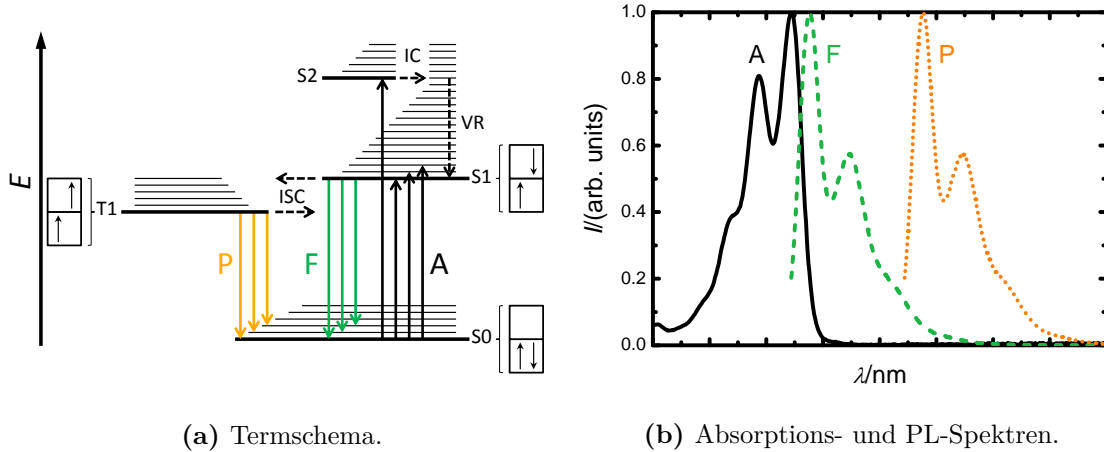


Abbildung 2.5: (a) Schematische Darstellung der Absorption (A), Fluoreszenz (F), Phosphoreszenz (P), vibronischen Relaxation (VR), inneren Konversion (*engl.: Internal Conversion*, IC) und des Intersystem-Crossing (ISC) in einem Termschema (strahlende Prozesse sind mit einer durchgezogenen, nicht-strahlende Prozesse mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet). (b) Normiertes Beispielspektrum der Absorption (schwarze Linie), Fluoreszenz (grüne Striche) und Phosphoreszenz (orange Punkte) [18].

Der Hauptunterschied der Phosphoreszenz im Vergleich zur Fluoreszenz besteht darin, dass sich die angeregte Verbindung in einem Triplett-Zustand befindet. Bei der Anregung phosphoreszierender Substanzen tritt ein Übergang der Art $S_0 \xrightarrow{A} S_1 \xrightarrow{ISC} T_1$ auf. Bei der anschließenden Phosphoreszenz handelt es sich um einen Übergang vom niedrigsten Triplett-Zustand in den Grundzustand ($T_1 \rightarrow S_0$). Hierbei sind aufgrund der unterschiedlichen Multiplizitäten des angeregten und des Grundzustandes Lebensdauern τ im Bereich von Sekunden bis zu Stunden möglich. Außerdem ist eine größere bathochrome Verschiebung der emittierten Strahlung zu beobachten. In der Regel gilt für beide Arten der Photolumineszenz, dass eine strahlende Relaxation immer nur vom niedrigsten angeregten Zustand in den Grundzustand erfolgen kann ($S_1 \rightarrow S_0$ und $T_1 \rightarrow S_0$). Übergänge zwischen höheren Niveaus (z. B. $S_2 \rightarrow S_1$) finden über nicht-strahlende Prozesse statt, wie etwa der inneren Konversion (*engl.: Internal Conversion*, IC), dem Intersystem-Crossing (ISC) oder der vibronischen Relaxation (VR) (Abb. 2.5). Dieser Umstand ist unter dem Namen Kashes-Gesetz bekannt [69].

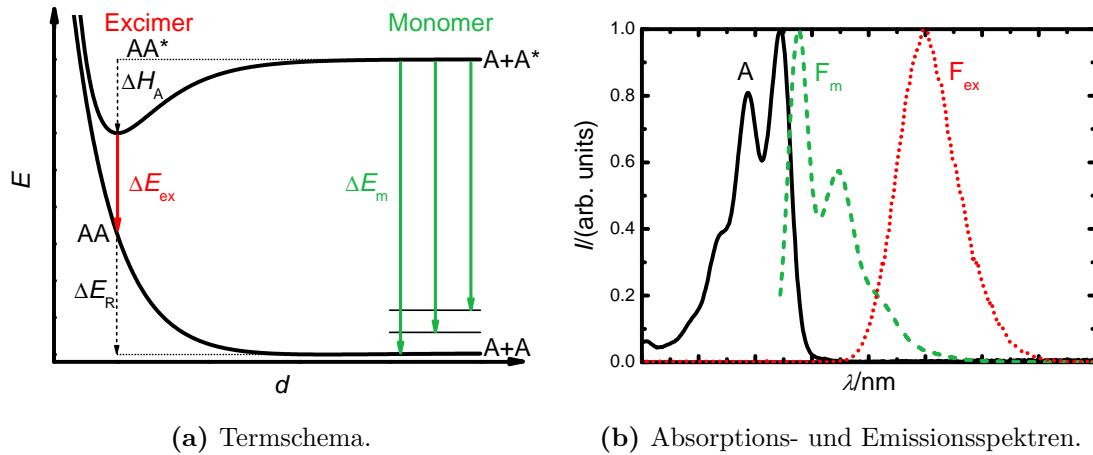
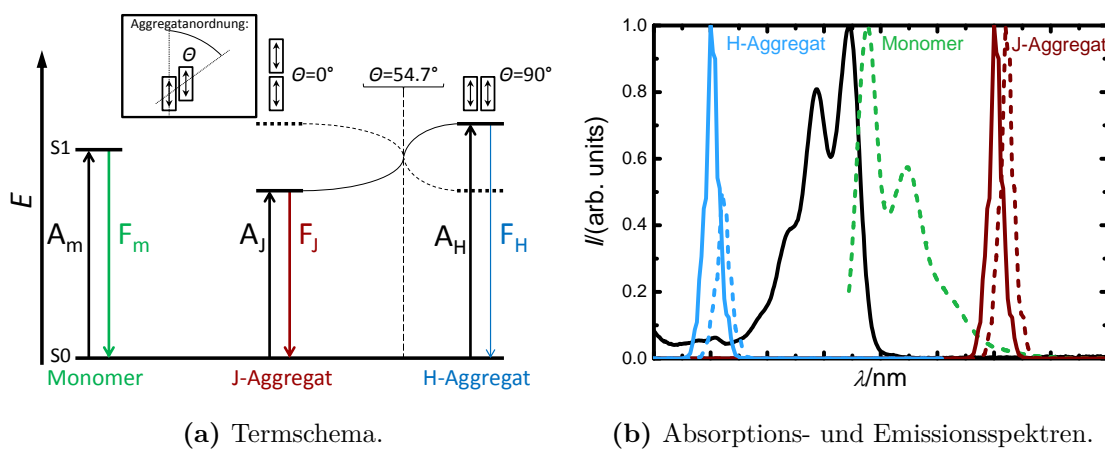


Abbildung 2.6: (a) Schematische Darstellung der Excimerbildung anhand eines Termschemas. Strahlende Prozesse werden mit einer durchgezogenen, nicht-strahlende Prozesse mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. Auf die Darstellung der Monomer-Absorption wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. (b) Beispielspektren für Monomer- (F_m) und Excimerfluoreszenz (F_{ex}).

Eine wichtige Sonderform der Fluoreszenz ist die Excimerfluoreszenz. Bei Excimeren handelt es sich um angeregte Dimere (*engl.: excited dimer*), deren Bildung in einer Lösung von der Konzentration abhängt. Am häufigsten können Excimere jedoch beobachtet werden, wenn ein Feststoff vorliegt. Die Bildung eines Excimers erfolgt, wenn ein Monomer angeregt wird ($A \rightarrow A^*$) und es anschließend mit einem weiteren nicht angeregten Monomer ein Excimer bildet ($A + A^* \rightarrow AA^*$), was die Assoziierungsenthalpie ΔH_A freisetzt. Relaxiert das Excimer AA^* in den Grundzustand, wird Strahlung der Energie ΔE_{ex} emittiert, was als Excimerfluoreszenz (F_{ex}) bezeichnet wird. Das relaxierte Dimer AA ist instabil und dissoziiert zu einzelnen Monomeren A unter Freigabe der Abstoßungsenergie ΔE_R (*engl.: repulsion energy*). Typische Merkmale der Excimerfluoreszenz sind zum einen eine deutliche bathochrome Verschiebung im Vergleich zur Monomerfluoreszenz F_m (mit der Energie ΔE_m). Es können dabei bathochrome Verschiebungen im Bereich von $\Delta\lambda \approx 100$ nm erzielt werden. Zum anderen verschwinden bei der Excimerfluoreszenz die Nebenmaxima, die sich aufgrund der vibronischen Niveaus ergeben (Abb. 2.7). Von anderen Prozessen, wie etwa der Bildung von J-Aggregaten, lässt sich die Excimerfluoreszenz dadurch unterscheiden, dass sich das Absorptionsspektrum durch die Bildung der Excimere nicht verändert [70, 71]. Die Prozesse, die bei der Entstehung der Excimere ablaufen, wurden detailliert untersucht, da es sich um einen Vorgang handelt, der bei Verbindun-

gen mit einem flachen, konjugierten π -Elektronensystem auftritt und aus diesem Grund im Bereich der organischen Elektronik von Bedeutung ist [72–77]. Außerdem lassen sich Excimere nutzen um inter- und intramolekulare Abstände (z. B. in Proteinen) zu bestimmen, da die Excimerbildung stark vom Abstand d zwischen den einzelnen Molekülen abhängt [78, 79]. Prinzipiell ist ein ähnlicher Vorgang mit zwei verschiedenen Substanzen A und B möglich, wobei sich in diesem Fall neben Excimeren auch Exciplexe (*engl.: excited complex*) bilden würden. Insgesamt könnten sich rein statistisch bis zu vier unterschiedliche angeregte Spezies bilden (Excimere: AA^* , BB^* ; Exciplexe: AB^* , BA^*).



(a) Termschema.

(b) Absorptions- und Emissionsspektren.

Abbildung 2.7: (a) Schematische Darstellung der Bildung von J- und H-Aggregaten anhand eines Termschemas. Durchgezogene Linien stellen erlaubte und gestrichelte Linien verbotene Niveaus dar, die Doppelpfeile repräsentieren das Übergangsdipolmoment der Moleküle [80]. (b) Beispielspektren für die Absorption (durchgezogene Linien) und Emission (gestrichelte Linien) von Monomeren, J- und H-Aggregaten.

Bei der optischen Spektroskopie ist außerdem die Bildung von J- und H-Aggregaten zu beachten. Bildet sich ein Aggregat zweier Moleküle, entscheidet die Orientierung der Übergangsdipolmomente zueinander darüber, wie sich das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten verändern. Liegen die Übergangsdipolmomente auf einer Linie ($\theta = 0^\circ$) spricht man von einem J-Aggregat. Dann ist eine bathochrome Verschiebung sowohl der Absorption als auch der Fluoreszenz zu beobachten. Außerdem zeichnen sich die Absorption und die Fluoreszenz der J-Aggregate (A_J und F_J) durch eine deutlich verringerte Halbwertsbreite und eine geringe Stokes-Verschiebung zueinander aus. Ab einem Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten von $\theta \geq 54.7^\circ$ bilden sich keine J-Aggregate, sondern statt-

dessen H-Aggregate [80]. Im Extremfall liegen hier die Übergangsdipolmomente auf zwei benachbarten parallelen Linien zueinander ($\theta = 90^\circ$). Bei H-Aggregaten ist eine hypsochrome Verschiebung (Blauverschiebung), ebenfalls eine verringerte Halbwertsbreite und eine geringe Stokes-Verschiebung der Absorption und Fluoreszenz (A_H und F_H) die Folge. Die Intensität der Fluoreszenz F_H ist im Vergleich zur Monomerfluoreszenz F_m und der Fluoreszenz F_J deutlich geringer (Abb. 2.7). Aus diesem Grund sind für die organische Elektronik und für andere Anwendungen J-Aggregate von wesentlich größerem Interesse als H-Aggregate [80–84].

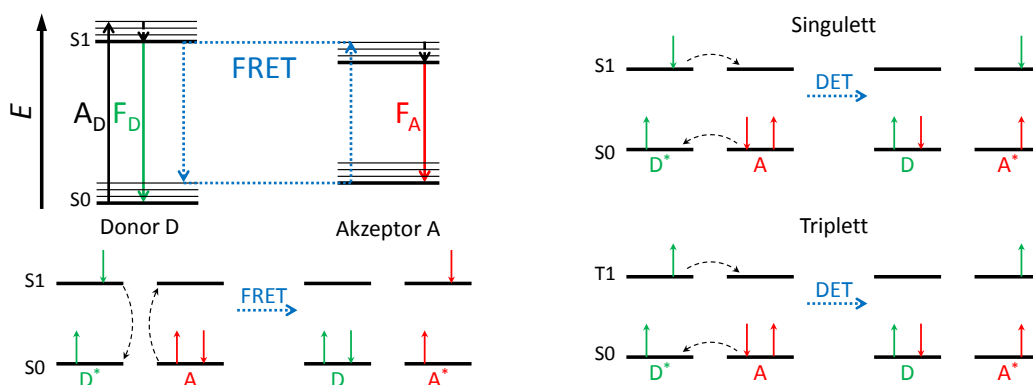


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) und Dexter-Energietransfer (DET).

Liegen zwei Typen von Chromophoren vor, können neben den bereits beschriebenen Vorgängen der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) oder der Dexter-Energietransfer (DET) stattfinden. Hierbei fungiert ein Chromophor als Donor (D) und das andere Chromophor als Akzeptor (A). Beim FRET befindet sich das Donor-Molekül in einem elektronisch angeregten Zustand und überträgt die Anregungsenergie strahlungslos mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zum Akzeptor-Molekül [85]. Die Intensität der Donor-Emission (F_D) nimmt dann stark ab, während die Intensität der Akzeptor-Emission (F_A) zunimmt. Beim Emissionsprozess handelt es sich meist um Fluoreszenz, es kann aber auch Phosphoreszenz auftreten [86]. Aufgrund der vibronischen Niveaus und unterschiedlicher Bandlücken des Donors und Akzeptors ist F_A gegenüber F_D bathochrom verschoben (Abb. 2.8). Die Effizienz des FRETs η_{FRET} hängt stark von der Distanz d zwischen Donor- und Akzeptor-Molekül ab ($d = 1 - 10$ nm; $\eta_{\text{FRET}} \propto d^{-6}$) und eignet sich daher, ähnlich wie

die Bildung von Excimeren, zur Bestimmung von Abständen (z. B. in Proteinen) [87–89]. Beim DET findet der Energietransfer zwar ebenfalls strahlungslos statt, allerdings erfolgt er nicht über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, sondern über einen Austausch von Elektronen zwischen Donor- und Akzeptor-Molekül. Da ein Überlappen der Molekülorbitale zwischen Donor und Akzeptor erforderlich ist, sind beim DET Abstände von $d \leq 1$ nm nötig. Zudem kann es sich beim DET, im Gegensatz zum FRET, sowohl um einen Singulett-Singulett- als auch um einen Triplett-Singulett-Übergang handeln (siehe Abb. 2.8) [90]. Von Bedeutung ist der DET bei der Photosynthese, bei der Herstellung von OLEDs oder organischen Lasern [91, 92].

2.4 Organische Halbleiterbauelemente

In diesem Abschnitt soll eine kurze Übersicht der wichtigsten organischen Halbleiterbauelemente stattfinden. Vor allem die Funktionsweisen organischer Leuchtdioden (OLED) und organischer Feldeffekttransistoren (OFET) stehen im Vordergrund dieser Arbeit. Die organische Elektronik wird auch im Bereich organischer Laser, in der chemischen, optischen, biologischen und mechanischen Sensorik sowie der Bionik und Biotechnologie angewendet [93–96].

An den Übergängen zwischen verschiedenen organischen Nanoschichten oder zwischen organischen Nanoschichten und Metallkontakten tritt eine Bandverbiegung auf. Diese wurde bei der Darstellung der Energieniveaus in den vorhergehenden Kapiteln nicht erwähnt. Während bei anorganischen Halbleitern die Bandverbiegung mit Hilfe des Mott-Schottky-Modells beschrieben werden kann, erweist sich dieses Modell bei organischen Halbleitern nicht immer als ausreichend. Bei genaueren Untersuchungen wurden vier verschiedene Modelle zur Beschreibung der Bandverbiegung entwickelt. Die Unterschiede bestehen vor allem in der vergleichsweise großen Lokalisierung der Ladungsträger sowie der geringen intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i in organischen Halbleitern [97, 98]. In dieser Arbeit wird vereinfachend ein Modell ohne Bandverbiegung an den Grenzflächen zwischen verschiedenen organischen Nanoschichten oder zwischen organischen Nanoschichten und Metallkontakten gewählt.

2.4.1 Organische Leuchtdioden

Die einfachsten OLEDs bestehen aus einer einzigen organischen Schicht, einer Anode und einer Kathode. Eine der Elektroden muss für die zu emittierende Strahlung transparent sein, da sonst keine Auskopplung der Strahlung erfolgen kann. Oft werden transparentes Indium-Zinn-Oxid (*engl.: indium-tin-oxide*, ITO) als Anoden- und Metalle wie Aluminium oder Silber als Kathodenmaterial verwendet. Diese Wahl ergibt sich aufgrund der günstigen Energieniveaus dieser Materialien, die eine Injektion von Elektronen und Löchern in die organische Schicht ermöglichen. Manchmal werden auch invertierte Schichtreihenfolgen für OLEDs verwendet [41, 99]. Eine deutliche Verbesserung der OLED-Eigenschaften ergibt sich, wenn ein nennenswerter bipolarer Ladungstransport erzielt werden kann. Durch die Kombination verschiedener organischer Halbleiterschichten können OLEDs zusätzlich neben der Emitterschicht (*engl.: emission layer*, EML) eine Lochinjektor- (*engl.: hole injecting layer*, HIL), Lochleiter- (*engl.: hole transport layer*, HTL), Elektronenblocker- (*engl.: electron blocking layer*, EBL), Elektronenleiter- (*engl.: electron transport layer*, ETL), Lochblocker- (*engl.: hole blocking layer*, HBL) und Elektroneninjektor-Schicht (*engl.: electron injecting layer*, EIL) besitzen.

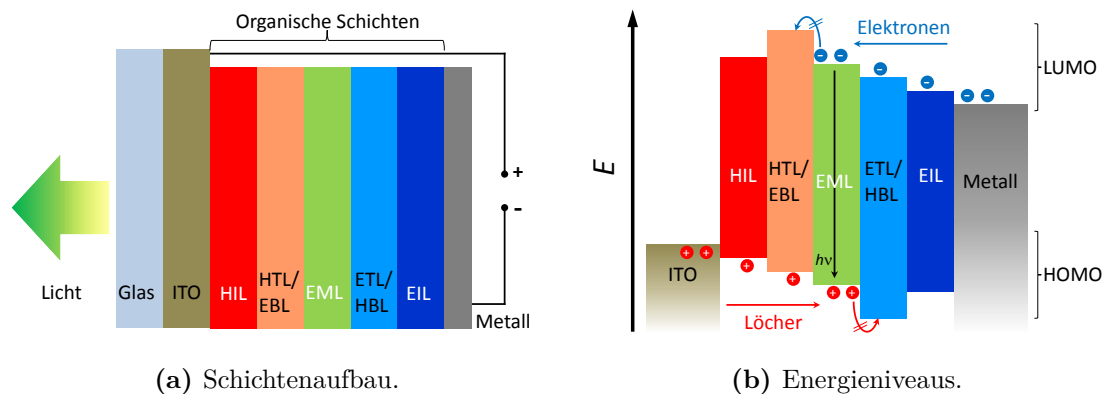


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau (a) und Energieniveaus (b) einer mehrschichtigen OLED mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) als durchsichtiger Anode, einem Lochinjektor (HIL), Lochleiter/Elektronenblocker (HTL/EBL), Emmitter (EML), Elektronenleiter/Lochblocker (ETL/HBL), Elektroneninjektor (EIL) und einer Metallkathode.

Durch diese verschiedenen Halbleiter lässt sich die Anzahl der injizierten Ladungsträger vergrößern, deren Transport zur emittierenden Schicht verbessern und die strah-

lende Rekombination der Ladungsträger maximieren (Abb. 2.9). Außerdem lässt sich durch eine p- und n-Dotierung die üblicherweise geringe Ladungsträgerdichte n vergrößern [42, 43, 100, 101].

Bei der Charakterisierung organischer Leuchtdioden ist die Untersuchung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von großer Bedeutung. Neben der mikroskopischen Betrachtung des Ladungstransportes in organischen Halbleitern (siehe Kap. 2.1), lassen sich für OLEDs im Allgemeinen drei verschiedene Beziehungen zwischen der Stromdichte j und der angelegten Spannung U beschreiben.

Betrachtet man nur die intrinsischen Ladungsträger, deren Anzahl sich durch Dotieren vergrößern lässt, ergibt sich ein linearer Ohmscher Zusammenhang zwischen j und U :

$$j_{\text{Ohm}} = en_i\mu\frac{U}{d} \quad (2.10)$$

mit j_{Ohm} als Stromdichte im linearen Ohmschen Bereich, e als Elementarladung, n_i als intrinsischer Ladungsträgerdichte, μ als Ladungsträgerbeweglichkeit, U als angelegter Spannung und d als Schichtdicke [102].

Zusätzlich spielen injizierte Ladungsträger eine wichtige Rolle beim Ladungstransport. Aufgrund der vergleichsweise geringen Leitfähigkeit organischer Halbleiter bildet sich in der Nähe der Kathode ein Raumladungsfeld, welches das äußere elektrische Feld abschirmt. Als Konsequenz kann an der Kathode nur noch die Anzahl an Elektronen in die organische Schicht injiziert werden, die gleichzeitig an der Anode abgeführt wird. Für die durch das Raumladungsfeld limitierte (*engl.: space charge limited*, SCL) Stromdichte j_{SCL} gilt:

$$j_{\text{SCL}} = j_{\text{Diff}} + j_{\text{Drift}} \quad (2.11)$$

mit j_{Diff} als Diffusions- und j_{Drift} als Drift-Anteil der Stromdichte. Liegt eine Spannung von $U > kT/e$ an, kann der Diffusions-Anteil j_{Diff} gegenüber j_{Drift} vernachlässigt werden und es gilt:

$$j_{\text{SCL}} = j_{\text{Drift}} = n_{\text{inj}}(x)e\mu E(x) \quad (2.12)$$

mit $n_{\text{inj}}(x)$ als Dichte injizierter Ladungsträger und $E(x)$ als lokale elektrische Feldstärke am Ort x . Ferner gilt für die Stromdichte j_{SCL} :

$$j_{\text{SCL}} = \frac{9}{8}\epsilon_r\epsilon_0\mu\frac{U^2}{d^3} \quad (2.13)$$

mit ϵ_r als Dielektrizitätskonstante und ϵ_0 als Permittivität des Vakuums. Dieser Zusammenhang wird als Childsches Gesetz bezeichnet, der sich bei einer doppelt-logarithmischen Auftragung der Stromdichte und Spannung durch eine Steigung $\frac{\ln(j)}{\ln(U)} = 2$ auszeichnet [41, 102]. Bei einer OLED überlagern sich j_{Ohm} und j_{SCL} , wobei die durch intrinsische Ladungsträger hervorgerufene Stromdichte j_{Ohm} bei niedrigen Spannungen U überwiegt und $j \propto U$ gilt. Sobald die Schleusenspannung U_{th} (*engl.: threshold voltage*) erreicht wird, ist der Anteil der injizierten Ladungsträger entscheidend und die OLED befindet sich im Childschen Bereich, der sich durch $j \propto U^2$ auszeichnet (Abb. 2.10(a)) [41, 102]. Die Schleusenspannung U_{th} ließe sich auch durch Anlegen einer Tangente an die nicht-logarithmische Kennlinie am Abszissenabschnitt ablesen.

Bei den meisten OLEDs treten durch Defekte und Verunreinigungen bei der Herstellung Störstellen auf, die auch als Fallen (*engl.: trap*) bezeichnet werden. Bei diesen Fallen handelt es sich um Energieniveaus E_{trap} , die sich unterhalb des LUMOs bzw. oberhalb des HOMOs befinden. Es lassen sich zwei verschiedene Arten - flache und tiefe Fallen - unterscheiden. Bei flachen Fallen beträgt die energetische Differenz zum LUMO bzw. HOMO weniger als die thermische Energie kT (Abb. 2.11(a)). Ladungsträger können durch die flachen Fallen "eingefangen" werden, können jedoch nach einer thermischen Anregung wieder zum Ladungstransport beitragen.

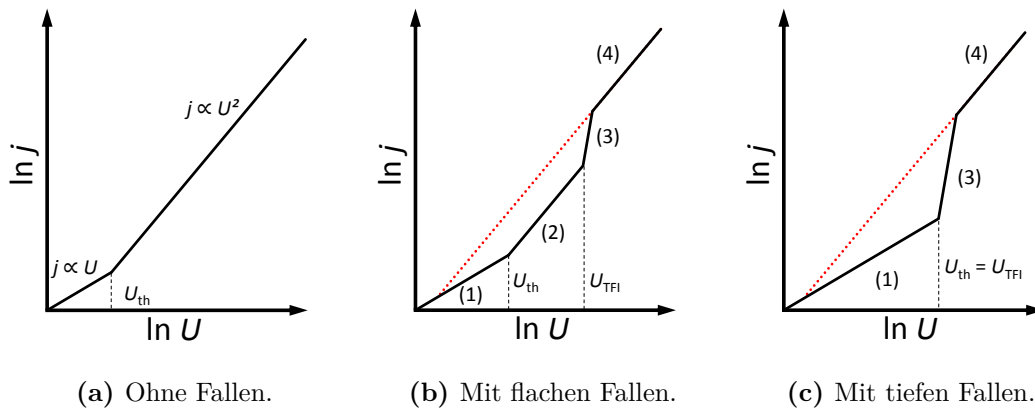


Abbildung 2.10: Doppelt-logarithmische Stromdichte-Spannungs-Kennlinien ohne Fallen, mit flachen Fallen und mit tiefen Fallen. Bei flachen und tiefen Fallen tritt zuerst der Ohmsche Bereich auf ($j \propto U$, (1)). Bei flachen Fallen folgt dann ein Bereich mit $j \propto U^{1-2}$, (2). Bei beiden Arten von Fallen kann dann ein sprunghafter Anstieg der Stromdichte beobachtet werden ($j \propto U^{2-8}$, (3)), gefolgt vom Childschen Bereich ($j \propto U^2$, (4)) Die rot-gepunktete Linie deutet den Verlauf bei einer Steigung $\frac{\ln(j)}{\ln(U)} = 2$ an.

Insgesamt wird die Ladungsträgerbeweglichkeit μ durch die flachen Fallen verringert und es gilt:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{n_{\text{free}}}{n_{\text{free}} + n_{\text{trap}}} \cdot \mu = \theta \cdot \mu \quad (2.14)$$

mit μ_{eff} als effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit, n_{free} als Dichte der freien Ladungsträger, n_{trap} als Dichte der eingefangenen Ladungsträger und θ als relativem Anteil der Ladungsträger, die frei beweglich sind. Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.13 und 2.14 ergibt sich:

$$j_{\text{SCL}} = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu_{\text{eff}} \frac{U^2}{d^3} = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \theta \mu \frac{U^2}{d^3}. \quad (2.15)$$

Außerdem vergrößert sich durch die flachen Fallen (Abb. 2.10(b)) der Wert der Schleusenspannung U_{th} . Bei einer Spannung U_{TFI} (*trapped filled limit*, TFI) steigt die Stromdichte j stark an, da eine Ladungsträgerdichte erreicht wird, bei der alle flachen Fallen besetzt sind. Dadurch hat ein weiterer Spannungsanstieg einen vergleichsweise großen Anstieg der freien Ladungsträger und damit der Stromdichte zur Folge. Bei noch höheren Spannungen kann ein Verlauf nach dem Childschen Gesetz beobachtet werden (Abb. 2.10(b)) [41,102].

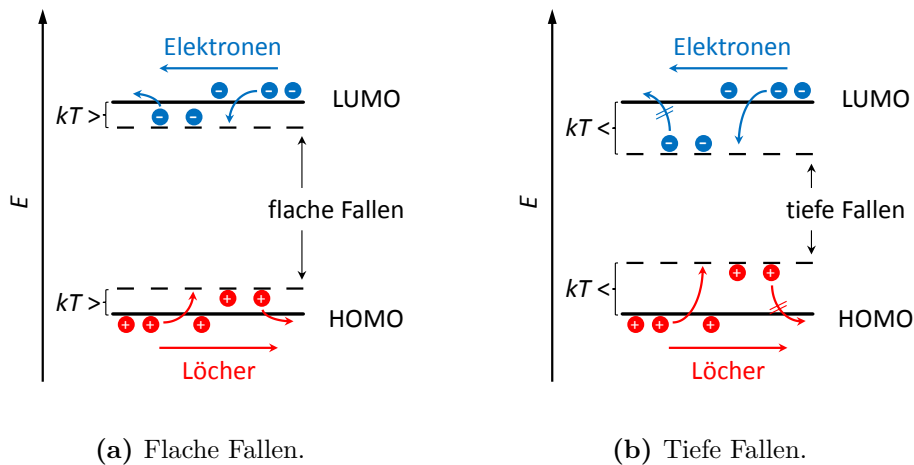


Abbildung 2.11: Darstellung flacher (a) und tiefer (b) Fallen für Löcher und Elektronen.

Der energetische Abstand tiefer Fallen (Abb. 2.10(c)) zum LUMO bzw. HOMO beträgt mehr als die thermische Energie kT . Daher können die eingefangenen Ladungsträger nicht mehr zum Ladungstransport beitragen, da selbst eine thermische Anregung nicht mehr ausreicht, um sie erneut in das LUMO bzw. HOMO zu bringen (Abb. 2.11(b)). Als Konsequenz ist über einen großen Spannungsbereich ein Ohmsches Verhalten zu beobachten.

Ab einer Spannung U_{TFI} sind alle Fallen besetzt und es kommt zu einem sprunghaften Anstieg der Stromdichte, gefolgt vom Childschen Bereich (Abb. 2.10(c)) [41, 102].

Neben der elektrischen Charakterisierung ist bei OLEDs die Untersuchung der emittierten Strahlung nötig. Insgesamt können vier wichtige photometrische Größen unterschieden werden (Tab. 2.2). Der Lichtstrom Φ_V beschreibt das von einer Lichtquelle in alle Raumrichtungen ausgehende Licht. Dabei wird die Strahlungsleistung ϕ_V mit einer Funktion $V(\lambda)$, die das Helligkeitsempfinden des menschlichen Auges beschreibt, und $K_m = 683 \frac{\text{lm}}{\text{W}}$ - dem physikalischen Strahlungsäquivalent - gewichtet. Die Lichtstärke I_V beschreibt einen Teil des Lichtstroms Φ_V , der in einem Raumwinkel Ω emittiert wird. Bei der Leuchtdichte L_V handelt es sich um die Lichtstärke I_V pro Fläche A_p . Dabei ist es unerheblich, ob die Fläche A_p beleuchtet wird oder selbst Strahlung emittiert. Unter der Beleuchtungsstärke E_V versteht man den Quotienten aus Lichtstroms Φ_V und beleuchteter Fläche A_b . Es handelt sich hierbei um eine Größe die nur vom Empfänger abhängt und ein Maß für die Helligkeit einer Fläche ist. Zusätzlich lassen sich die photometrischen Größen mit elektrischen Größen verknüpfen. So ist die Lichtausbeute η_{LA} definiert als Quotient des Lichtstroms Φ_V und der für die Strahlungsemission benötigten elektrischen Leistung P . Bei der Stromeffizienz η_{SE} handelt es sich um den Quotienten der Leuchtdichte L_V und der elektrischen Stromdichte j_{el} (Tab. 2.2) [103]. Für OLEDs, die in Displays angewendet werden sollen, sind besonders die Leuchtdichte L_V und die Stromeffizienz η_{SE} wichtige Kenngrößen.

Tabelle 2.2: Übersicht der wichtigsten photometrischen Größen mit ihrer Definition und Einheit [103].

Größe	Definition	Einheit
Lichtstrom	$\Phi_V = 683 \frac{\text{lm}}{\text{W}} \int_{380\text{nm}}^{780\text{nm}} \phi_V(\lambda) V(\lambda) d\lambda$	Lumen (lm)
Lichtstärke	$I_V = \frac{d\Phi_V}{d\Omega}$	Candela (cd)
Leuchtdichte	$L_V = \frac{d^2\Phi_V}{dA_p d\Omega} = \frac{dI_V}{dA_p}$	cd/m ²
Beleuchtungsstärke	$E_V = \frac{d\Phi_V}{dA_b}$	Lux (lx)
Lichtausbeute	$\eta_{\text{LA}} = \frac{\Phi_V}{P}$	lm/W
Stromeffizienz	$\eta_{\text{SE}} = \frac{L_V}{j_{\text{el}}}$	cd/A

Zusätzlich ist eine farbliche Charakterisierung der emittierten Strahlung einer OLED nötig. Typischerweise werden für eine OLED die x - und y -Koordinaten des Farbortes im CIE-Farbraum angegeben, der von der internationalen Beleuchtungskommission (*fr.:* *Commission Internationale de l'Éclairage*, CIE) als Norm festgelegt wurde [104]. Um die Koordinaten x und y berechnen zu können, müssen zuerst die Farbkoordinaten X , Y und Z bestimmt werden. Dazu wird das zu untersuchende Emissionsspektrum $I(\lambda)$ mit den Normspektralfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ multipliziert. Danach findet eine Integration über den Wellenlängenbereich des sichtbaren Spektrums ($\lambda_V = 360 - 830$ nm) statt:

$$X = \int_{360\text{nm}}^{830\text{nm}} I(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (2.16)$$

$$Y = \int_{360\text{nm}}^{830\text{nm}} I(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (2.17)$$

$$Z = \int_{360\text{nm}}^{830\text{nm}} I(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (2.18)$$

Diese Normspektralfunktionen beschreiben die Empfindlichkeit der menschlichen Farbrezeptoren im sichtbaren Spektralbereich [105]. Durch die folgenden Gleichungen erhält man dann die Koordinaten des Farbortes x und y :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad z = 1 - x - y. \quad (2.19)$$

2.4.2 Organische Photovoltaik

Eine weitere wichtige Anwendung organischer Halbleiter ist die organische Photovoltaik (*engl.:* *organic photovoltaics*, OPV). Da in dieser Arbeit keine organischen Solarzellen hergestellt oder untersucht wurden, sollen an dieser Stelle nur kurz ihr Funktionsprinzip und der aktuelle Stand der Forschung zusammengefasst werden.

Die einfachsten organischen Solarzellen bestehen typischerweise aus einer Donor- und einer Akzeptorschicht. Durch einstrahlendes Licht wird in der Donorschicht ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO angehoben. Das angeregte Elektron und das gleichzeitig im HOMO entstandene Loch bilden ein Exziton (*engl.:* *exciton*, abgeleitet von *engl.:* *excitation*). Befindet sich das Exziton an der Grenze zwischen Donor- und Akzeptorschicht, tritt das Elektron in das LUMO des Akzeptors und eine Ladungstrennung findet statt.

Anschließend werden die Löcher zur transparenten ITO-Anode und die Elektronen zur Metallkathode abgeführt (Abb. 2.12). Da es sich bei der Bewegung von Exzitonen um einen Diffusionsprozess handelt, können diese nur eine bestimmte mittlere Weglänge zurücklegen, bevor die Ladungsträger rekombinieren. Daher müssen die organischen Schichten so angeordnet werden, dass ein möglichst großer Anteil der gebildeten Exzitonen zum Donor-Akzeptor-Grenzbereich gelangen. Aus diesem Grund ist eine Architektur mit zwei flachen, übereinander liegenden Schichten - wie bei OLEDs (siehe Abb. 2.9(a)) - von Nachteil. Eine höhere Effizienz lässt sich in der Regel mit Heteroübergang-Solarzellen (*engl.: bulk hetero-junction*, BHJ) erzielen. Durch die wesentlich größere Donor-Akzeptor-Grenzfläche steigt die Wahrscheinlichkeit der Ladungstrennung für gebildete Exzitonen stark an. Eine weitere Verbesserung ist durch ausgeklügelte Transportschichten möglich, welche die Elektronen und Löcher vom aktiven Donor-Akzeptor-Grenzbereich zur ITO-Anode bzw. der Metallkathode führen. Im Moment erreichen BHJ-Solarzellen eine Effizienz von 10-15% und es können weitere Verbesserungen auf diesem Gebiet erwartet werden [8, 106–108].

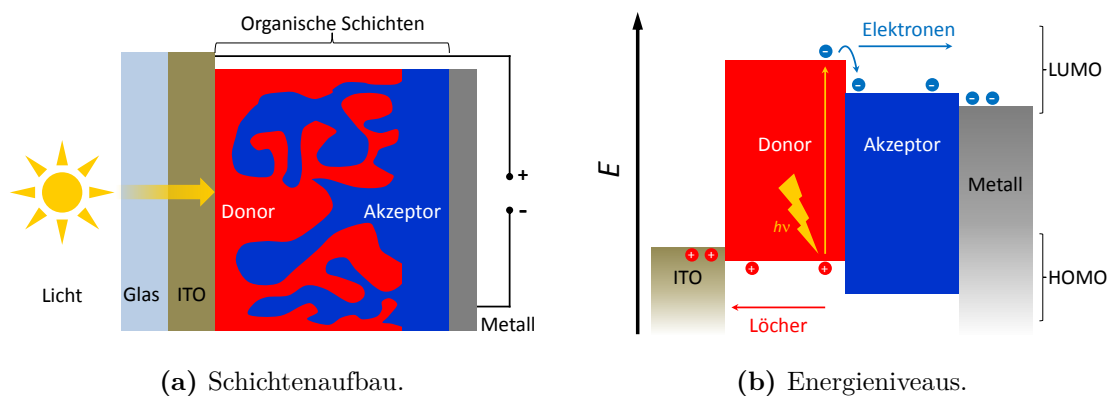


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau (a) und Energieniveaus (b) einer organischen BHJ-Solarzelle mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) als durchsichtiger Anode, einer Donor- und Akzeptorschicht sowie einer Metallkathode.

2.4.3 Organische Feldeffekttransistoren

Die dritte große Gruppe organischer Halbleiterbauelemente sind die organischen Feldeffekttransistoren (OFET). In dieser Arbeit wurde nur eine geringe Anzahl an Pentacen-OFETs hergestellt und untersucht, da der Messplatz erst zum Ende dieser Arbeit einsatzbereit war.

Grundsätzlich werden in der organischen Elektronik OFETs aus zwei Gründen hergestellt. Zum einen bieten sich OFETs als analytisches Instrument für neue organische Halbleiter an oder zur Bestimmung des Schichtdickenwachstum beim thermischen Verdampfen. Die Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ erfolgt in vielen Fällen über die Herstellung und anschließende Charakterisierung von OFETs, seien es Einkristall-OFETs oder OFETs mit amorphen organischen Schichten [109, 110]. Alternativ lässt sich μ auch mit Hilfe von OLEDs und der Anwendung theoretischer Modelle ermitteln [111, 112]. Zum anderen werden OFETs in logischen Schaltungen, die auf organischen Halbleitern basieren, verwendet, z. B. bei der Steuerung von Displays, oder in Form von funktionellen OFETs, die als Sensoren, Strahlungsemitter oder als Speicherelemente eingesetzt werden können [5, 113, 114].

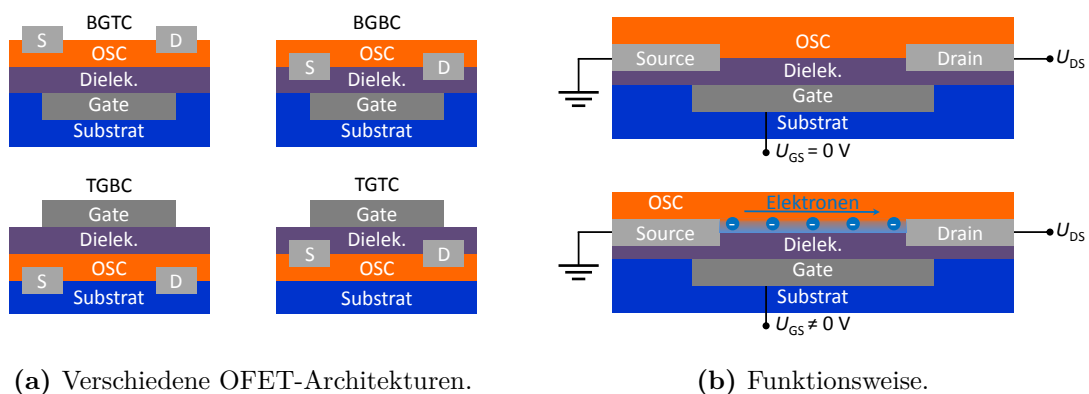


Abbildung 2.13: (a) Schematische Darstellung verschiedener OFET-Architekturen (BGTC: *bottom-gate/top-contact*; BGBC: *bottom-gate/bottom-contact*; TGBC: *top-gate/bottom-contact*; TGTC: *top-gate/top-contact*). (b) Funktionsweise eines BGBC-OFET mit einem organischen Halbleiter (*engl.: organic semiconductor*, OSC) des n-Typs bei unterschiedlichen Gate-Spannungen U_{GS} [114].

Typischerweise bestehen OFETs aus einem Dielektrikum (z. B. aus SiO_x , Si_3N_4 , Al_2O_3), einer organischen Schicht sowie jeweils einer Gate-, Source- und Drain-Elektrode (z. B. aus Al, Au, Ca oder sog. "organischen Metallen") [5, 113–116]. Sollen OFETs als analytisches Instrument für neue organische Halbleiter eingesetzt werden, bieten sich Si-Substrate an, auf die nur noch der zu untersuchende organische Halbleiter aufgetragen werden muss. Diese OFET-Architektur wird auch als *bottom-gate/bottom-contact* bezeichnet (Abb. 2.13(a)).

In der Funktionsweise unterscheiden sich organische und anorganische Feldeffekttransistoren nur unerheblich. In beiden Fällen wird über das an der Gate-Elektrode anliegende Potential U_{GS} der Ladungstransport zwischen Source- und Drain-Elektrode beeinflusst. Bei OFETs hängt die Art der am Ladungstransport beteiligten Ladungsträger vom verwendeten organischen Halbleiter ab. Da in OFETs hauptsächlich lochleitende Halbleiter wie Pentacen zum Einsatz kommen, erfolgt der Ladungstransport zumeist über Löcher. Wie bei anderen organischen Halbleiterbauelementen, hängt die Qualität der OFETs stark vom Ordnungsgrad der organischen Schicht und der Ladungsträgerinjektion an den Metall/OSC-Kontakten ab. Weitere Details zu OFETs können der Literatur entnommen werden [117–119].

3 Experimente

3.1 Verwendete organische Halbleiter

In dieser Arbeit wurden verschiedene organische Halbleiter verwendet, die als Lochinjektor, Lochleiter, Emitter, Elektronenleiter oder Elektroneninjektor dienen. Es wurden sowohl kommerzielle als auch selbst synthetisierte Materialien verwendet. Bei Letzteren handelt es sich ausschließlich um Perylenderivate, die vor allem als Emitter in organischen Leuchtdioden eingesetzt wurden. Der Fokus der Untersuchungen in dieser Arbeit liegt auf den Eigenschaften dieser synthetisch hergestellten Emitter.

Bei den kommerziellen Materialien handelt es sich vor allem um Lochinjektoren und Lochleiter. Sie sind für das Funktionieren der hergestellten Bauelemente erforderlich. Daher wurde auch der Einfluss dieser kommerziellen Materialien auf die Qualität der Bauelemente untersucht (Kap. 4.4.2).

3.1.1 Synthetisierte Materialien

Die Moleküle der verwendeten Perylenderivate bestehen aus einem polycyclischen Kern, funktionellen Gruppen und Seitenketten (Abb. 3.1). Von der Variation der polycyclischen Kerne wurde eine Veränderung der flüssigkristallinen Eigenschaften erwartet. Über die funktionellen Gruppen lassen sich die Zahl der Seitenketten sowie die elektronischen Eigenschaften beeinflussen. Der unterschiedliche sterische Anspruch der funktionellen Gruppen lässt einen Einfluss auf das flüssigkristalline Verhalten erwarten. Die Seitenketten wiederum spielen nur eine untergeordnete Rolle für das elektronische Verhalten, sind aber bedeutend für die Bildung von Mesophasen und bei der Herstellung von Nanoschichten [120].

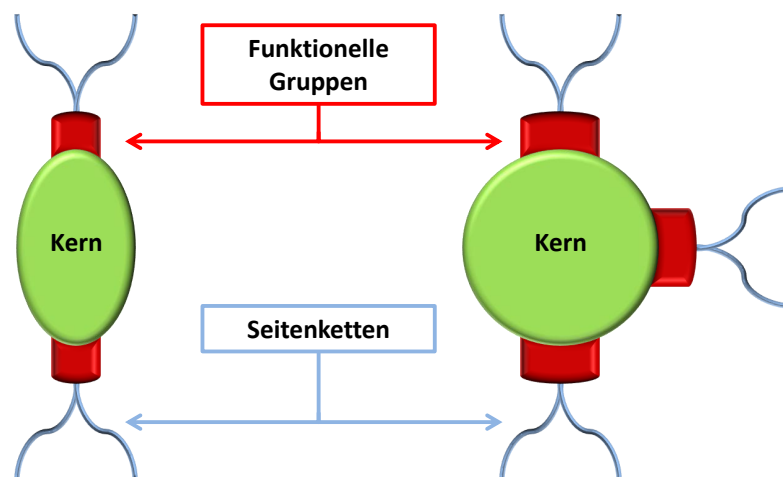


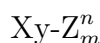
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der wichtigsten, durch Synthesen variierbaren Bereiche diskotischer organischer Halbleiter.

Der Großteil der untersuchten organischen Halbleiter wurde am Centre de Recherche Paul Pascal in Bordeaux synthetisiert [15–17, 121]. Es handelt sich um Perylenderivate mit einfach- (Phenanthroperylen-) und doppelt-erweitertem (Dinaphthocoron-) Kern, wobei zu jedem Kernderivat mindestens ein Ester bzw. Imid vorliegt (**6a**, **8a**, **8b**, **9** in Abb. 3.2). An der Universität Paderborn sind nachträglich die Seitenketten mittels Verseifung und Veresterung der Dinaphthocoronene variiert worden. Ferner sind einige Perylenester **2** ausgehend vom kommerziell erhältlichen Perylendianhydrid **1** synthetisiert worden. Um der begrenzten Menge an einfach- und doppelt-erweiterten Perylenderivaten gerecht zu werden, wurde bei der Charakterisierung und bei der Herstellung von Bauteilen überschüssiges Material in CHCl_3 gelöst, um es nach einer Aufreinigung mittels Säulenchromatographie und Umkristallisation erneut verwenden zu können.

Prinzipiell erfolgt die Synthese in sechs bzw. sieben Stufen. Zuerst wird aus dem kommerziell erhältlichen Perylendianhydrid **1** durch eine Veresterung (i) der Perylenester **2a** synthetisiert. Die reine Substanz **2a** wird anschließend durch eine Bromierung (ii) zum mono- bzw. dibromierten Derivat **3a** bzw. **3b**. Dieser Schritt ist entscheidend für die spätere Größe des Kerns. Im Folgenden entsteht dann aus **3a** bzw. **3b** mittels Suzuki-Kupplung (iii) und anschließendem Ringschluss (iv) der Phenanthroperylen- bzw. Dinaphthocoron-Kern (**6a**; **6b**). Die verwendeten Borester bzw. -säuren (**4a**; **4b**) sind ebenfalls von Bedeutung, da sich über diese die Anzahl der funktionellen Gruppen verändern lassen. Die

Bor-Verbindung **4a** musste separat synthetisiert werden. Die Verbindung **4b** dagegen ist kommerziell erhältlich, fügt aber dafür dem Kern keine weiteren funktionellen Gruppen hinzu [15, 17]. Bei den Dinaphthocoronenen wird danach aus dem Tetraester **6b** mittels Verseifung (v) das Dianhydrid **7**. Über eine Aminierung (vi) sind dann die Tri- bzw. Diimide **8a** und **8b** zugänglich. Analog zu der Veresterung (i) des Perylendianhydrids **1** zum Tetraester **2** lassen sich aus dem Dianhydrid **7** verschiedene Dinaphthocoronester **9** gewinnen. Die Reinheit der Substanzen wurde mittels Elementaranalytik, NMR- (^1H , ^{13}C , DEPT135, COSY), Massen- und Absorptionsspektroskopie überprüft. Weitere Details können der Literatur entnommen werden [15–17].

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die verwendeten Perylenderivate im Rest dieser Arbeit mit der folgenden Nomenklatur bezeichnet:



mit Xy als Bezeichnung für den verwendeten Kern (Perylen: Pe; Phenanthroperylen: Ph; Dinaphthocoronene: Dn), Z als Bezeichnung für die funktionellen Gruppen (Anhydrid: A; Ester: E; Imid: I), n als Anzahl der funktionellen Gruppen und m als Kürzel für die verwendeten Seitenketten. Beispielfhaft ließen sich auf diese Weise Substanz **2a** als Pe-E_2^4 , Substanz **7** als Dn-A^2 und Substanz **8a** als $\text{Ph-I}_{6,10}^3$ (mit einem Hexyldecyl-Rest) bezeichnen. Eine Übersicht der verschiedenen Verbindungen findet sich in Tabelle 3.1. Außerdem sind die verwendeten Seitenketten R^1 - R^4 in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Übersicht der synthetisierten Perylenderivate.

		funktionelle Gruppe		
		Anhydrid (A)	Ester (E)	Imid (I)
Kern	Pe	1	2	-
	Ph	-	6a	8a
	Dn	7	6b,9	8b

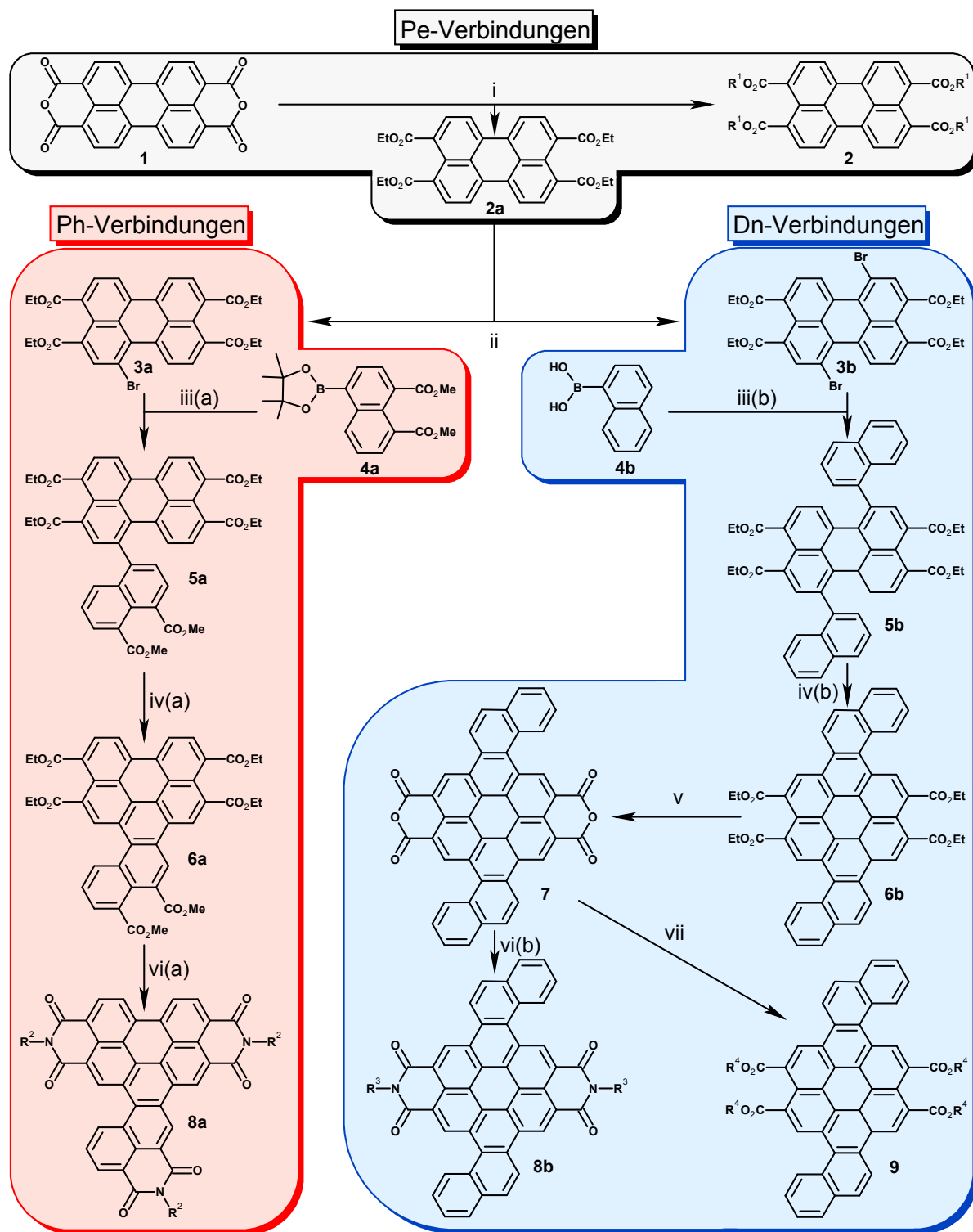


Abbildung 3.2: Übersicht der Synthesen der untersuchten Emitter: (i) Veresterung, (ii) Bromierung, (iii) Suzuki-Kupplung, (iv) Cyclisierung, (v) Verseifung, (vi) Aminierung und (vii) Veresterung. Die Synthesen wurden bezüglich der unterschiedlichen Kerne hervorgehoben (Pe: schwarz-grau; Ph: rot; Dn: blau). Weitere Details zu den Synthesen können dem Anhang 6.1 und der Literatur entnommen werden [15,17].

Tabelle 3.2: Übersicht der verwendeten Seitenketten und ihrer Abkürzungen m (siehe Kurzschreibweise). Verbindung **6a** wird aufgrund der verschiedenen Methyl- und Ethyl-Seitenketten als Ph-E_{1,2}⁶ abgekürzt. Bei dem Perylenester Pe-E_{4-en}⁴ handelt es sich um eine Substanz, die für zukünftige Polymerisationen synthetisiert wurde.

Pe-E (R ¹)	m	Ph-I (R ²)	m
-CH ₂ CH ₃	2	-CH((CH ₂) ₅ CH ₃)((CH ₂) ₈ CH ₃)	6,10
-(CH ₂) ₄ CH ₃	5		
-(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	4-en		
Dn-I (R ³)	m	Dn-E (R ⁴)	m
-CH((CH ₂) ₄ CH ₃) ₂	5,6	-CH ₂ CH ₃	2
		-(CH ₂) ₃ CH ₃	4
		-CH ₂ CH((CH ₂)CH ₃)((CH ₂) ₃ CH ₃)	2,6
		-CH ₂ CH((CH ₂) ₃ CH ₃)((CH ₂) ₅ CH ₃)	4,8
		-(CH ₂) ₂ OCH ₃	2,O1
		-(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH((CH ₂)CH ₃)((CH ₂) ₃ CH ₃)	2,O2,6

Eine Verbesserung bei der Synthese könnte erzielt werden, indem bei der Bromierung ein Perylen-Ester mit längeren Seitenketten - z. B. Pe-E₄⁴ - verwendet wird, da sich so die Löslichkeit der erweiterten Verbindungen bei der Suzuki-Kupplung und der Cyclisierung vergrößern ließe. Durch die Wahl einer geeigneten Bor-Verbindung ließe sich ein achtfacher Dn-Ester synthetisieren. Möglicherweise würde eine Verdoppelung der funktionellen Gruppen zu einem ähnlichen mesogenen Verhalten wie beim Ph-E_{1,2}⁶ führen, sodass bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und kurzen Seitenketten flüssigkristalline Phasen auftreten.

3.1.2 Kommerzielle Materialien

Bei diesen kommerziell erhältlichen Materialien handelt es sich um Poly(3,4-ethyldioxythiophen)-poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS), *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin (TPD), 4,4',4''-Tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]triphenylamin (*m*-MTDATA) und Pentacen (Abb. 3.3). Die drei letztgenannten Verbindungen sind typische Lochleiter; sie wur-

den als reiner Feststoff im Vakuum verdampft um sehr dünne Schichten mit einheitlicher Schichtdicke zu erhalten. Das Polymer PEDOT:PSS dient der Lochinjektion, es wurde in wässriger Lösung eingesetzt und direkt auf die transparenten Elektroden der Substrate aufgeschleudert (Rotationsbeschichtung [122–124]).

Während TPD, m-MTDATA und PEDOT:PSS als Lochinjektoren und -leiter zum Einsatz gekommen sind, wurde Pentacen zum Testen des Herstellungsprozesses von organischen Feldeffekttransistoren (OFET) eingesetzt [125]. Weitere Details zum Einsatz dieser Materialien, deren Auftragung in Form von Nanoschichten und Eigenschaften in Bauelementen werden in den Kapiteln 3.3 und 4.4 näher erläutert.

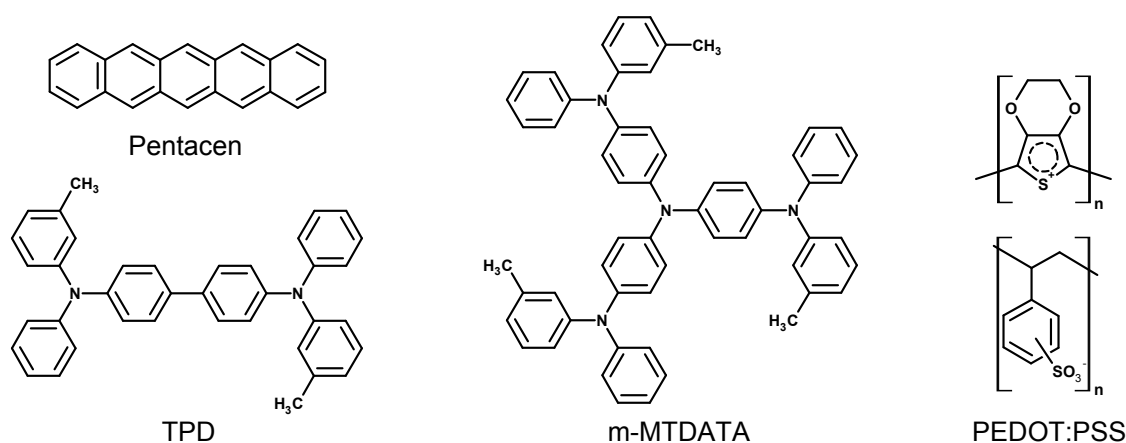


Abbildung 3.3: Chemische Struktur der verwendeten kommerziell erhältlichen Materialien.

3.2 Charakterisierungsmethoden

Bevor die neu synthetisierten Substanzen in Bauteilen ihre Anwendung finden konnten, mussten die spektroskopischen, elektrochemischen und flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht werden. Im Allgemeinen ist es mit Hilfe der spektroskopischen und elektrochemischen Messungen möglich, die Lage der höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) zu bestimmen, was von entscheidender Bedeutung ist, um neue Substanzen als organische Halbleiter einzusetzen (vgl. Kap. 2.3). Außerdem lassen sich durch die Fluoreszenzspektroskopie vorab die Emissionseigenschaften testen.

Ein weiterer zu beachtender Aspekt sind die flüssigkristallinen Eigenschaften gewesen, da

beim Vorhandensein von LC-Phasen oft das Tempern von OLEDs zu einer Verbesserung der Effizienz führt [13].

3.2.1 Spektroskopische Messaufbauten

Der Großteil der in dieser Arbeit untersuchten Spektren wurde an einem Absorptionsspektrometer Lambda 19 DM der Firma Perkin Elmer sowie einem Fluoreszenzspektrometer QM 2000-4 der Firma PTI New Jersey aufgenommen. Einige Spektren wurden auch an einem Spektrophotometer Varian Cary 50 sowie einem Spektrofluorometer JASCO FP-8300 gemessen, allerdings beschränken sich diese auf den Vergleich der Lösungsmittelabhängigkeit der untersuchten Substanzen (siehe Kap. 4.1.1, 4.1.2 sowie Anhang 6.2).

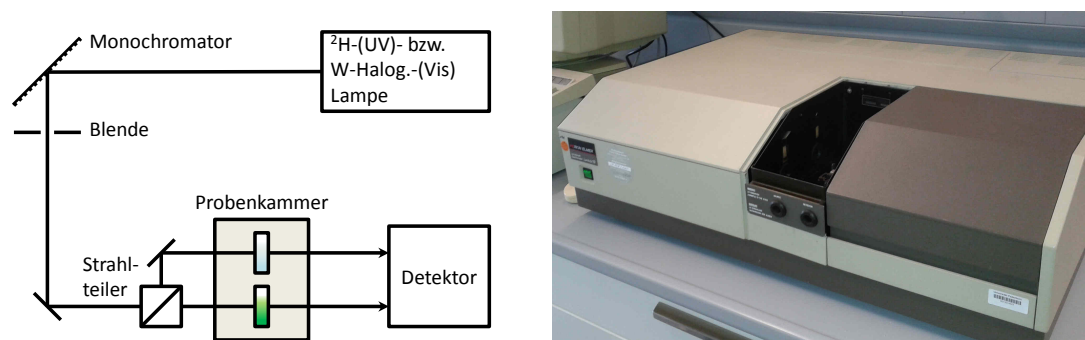


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau mit Proben- (grün) und Referenzküvette (hellblau) sowie Abbildung des Absorptionsspektrometers Lambda 19 DM der Firma Perkin Elmer.

Wie in Abb. 3.4 dargestellt, arbeitet das Absorptionsspektrometer Lambda 19 DM mit zwei Strahlengängen (Probe und Referenz). Somit ist es dank des Strahlteilers möglich die zu untersuchende Probe mit einer Referenzprobe zu vergleichen, um so den Beitrag der Küvette, des Lösungsmittels und apparativer Einflüsse auf das gemessene Spektrum zu kompensieren. Je nach gewähltem Wellenlängenbereich wird eine andere Art von Lampe verwendet (UV: ^2H , Vis/NIR: W-Halogen).

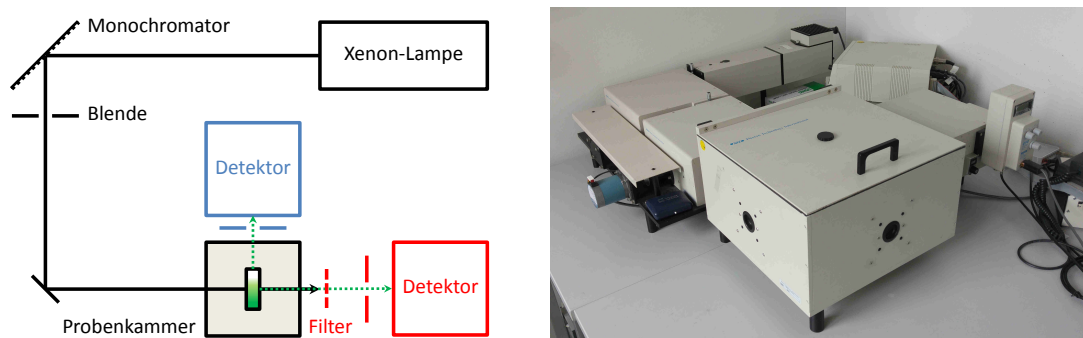


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau in 90°- (blau) und 180°-Anordnung (rot) sowie Abbildung des Fluoreszenzspektrometers QM 2000-4 der Firma PTI New Jersey in 90°-Anordnung.

Das Fluoreszenzspektrometer QM 2000-4 besteht aus einer Anregungseinheit (Xenon-Lampe und Monochromator), einer Probenkammer und einer Detektoreinheit, die wiederum über eine Schnittstelle mit einem PC verbunden ist. Die modulare Bauweise erlaubt sowohl eine für Fluoreszenzmessungen übliche 90°-Anordnung, als auch eine ungewöhnlichere 180°-Anordnung, mit der sich vor allem dünne Schichten und Nanofilme besonders gut untersuchen lassen (Abb. 3.5). Bei Letzterer ist darauf zu achten, dass die Detektoreinheit nicht durch das einstrahlende Anregungslicht beschädigt wird. Um verwertbare Ergebnisse zu erhalten, sollten eine möglichst geringe Anregungsintensität, ein geeigneter Messbereich (Start des Messbereichs sollte wenigstens bei $\lambda_{em} \geq (\lambda_{exc} + 30 \text{ nm})$ liegen) und ein entsprechender Filter verwendet werden. Neben den Fluoreszenzspektren (FL) sind auch Elektrolumineszenzspektren (EL) aufgenommen worden. Bei diesen muss die Anregungseinheit des Spektrometers nicht verwendet werden, da die Emission der zu untersuchenden organischen Leuchtdioden (OLED) elektrisch angeregt wird. In diesem Fall kommen ausschließlich die Probenkammer und die Detektoreinheit zum Einsatz (siehe Kap. 3.4).

3.2.2 Elektrochemische Messaufbauten

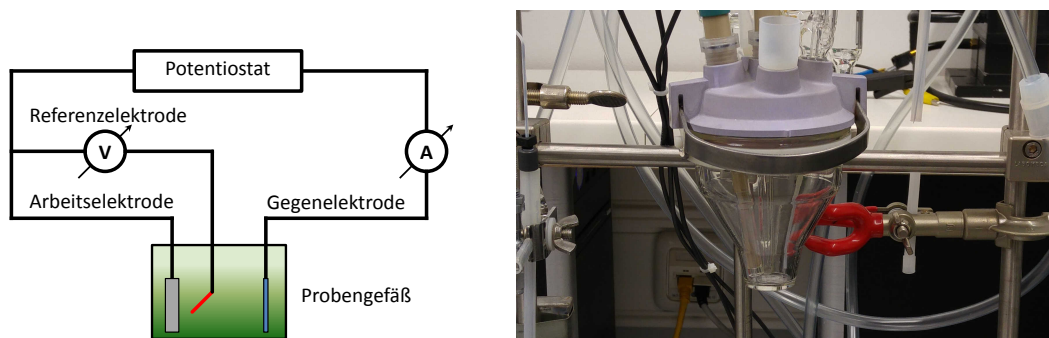


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung sowie Abbildung des Messplatzes zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen. Es sind die Arbeits- (grau), Referenz- (rot) und Gegenelektrode (blau), der Potentiostat und das Probengefäß mit zu untersuchender Lösung abgebildet.

Die elektrochemischen Messungen der synthetisierten Substanzen wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Metrohm-Autolab Potentiostaten PGSTAT 101 in einer CH_2Cl_2 -Lösung mit einer Analytkonzentration von 1 mmol/L durchgeführt. Es wurde NBu_4PF_6 (0.1 M) als Leitsalz verwendet. Die Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramme wurden mit einer Pt-Elektrode ($r = 0.5$ mm) als Arbeits-, mit $\text{Ag}/0.01$ M $\text{AgNO}_3/\text{MeCN}$ als Referenz- und einem Platindraht als Gegenelektrode aufgenommen. Als interner Standard wurde das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) verwendet.

Die spektroelektrochemischen Messungen erfolgten ebenfalls bei Raumtemperatur in einer coulometrischen Zelle mit einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M NBu_4PF_6 -Lösung. Als Elektroden kamen eine Platinnetz-Arbeitslektrode (50 mesh), eine $\text{Ag}/0.01$ M $\text{AgNO}_3/\text{MeCN}$ -Referenz- und eine Platin-Gegenelektrode zum Einsatz. Während der Oxidation bzw. Reduktion auftretende spektroskopische Änderungen wurden mit dem Absorptionsspektrometer Cary 50 der Firma Varian im Bereich von $\lambda = 200 - 1100$ nm gemessen.

Alle Messungen wurden unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in trockenen, entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

3.2.3 Messaufbauten zur Bestimmung flüssigkristalliner Eigenschaften

Zur Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften wurden dynamische differenzkalorimetrische Messungen (*engl.: differential scanning calorimetry*, DSC) durchgeführt. Da-

bei wurde zu Beginn dieser Arbeit ein Gerät des Typs Pyris 1 der Firma Perkin Elmer eingesetzt. Dieses wurde später durch ein Gerät des Typs DSC 204 F1 Phoenix der Firma Netzsch ersetzt (siehe Abb. 3.7). Beide Geräte funktionieren nach der Leistungsdifferenz-Methode, bei der durch Messung der Differenz der zugeführten elektrischen Leistung zu der zu untersuchenden Probe und einer Referenz die Wärmekapazität bestimmt wird. So können Phasenumwandlungen detektiert werden. Neben der Umwandlungstemperatur T_{Umw} lässt sich auf diese Weise auch die molare Umwandelungsenthalpie $\Delta H_{\text{mol}}^{\text{Umw}}$ bestimmen.

Im konkreten Fall wurden mindestens 2 mg der zu untersuchenden Substanz eingewogen und in ein Aluminiumschiffchen gegeben, das mit dem dazugehörigen Deckel fest versiegelt wurde. Das Probenschiffchen und ein leeres Referenzschiffchen wurden dann in die Apparatur eingesetzt und auf die vorher angegebene Temperatur bei einer vorher eingestellten Heizrate ($dT/dt = 5 - 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) erhitzt.

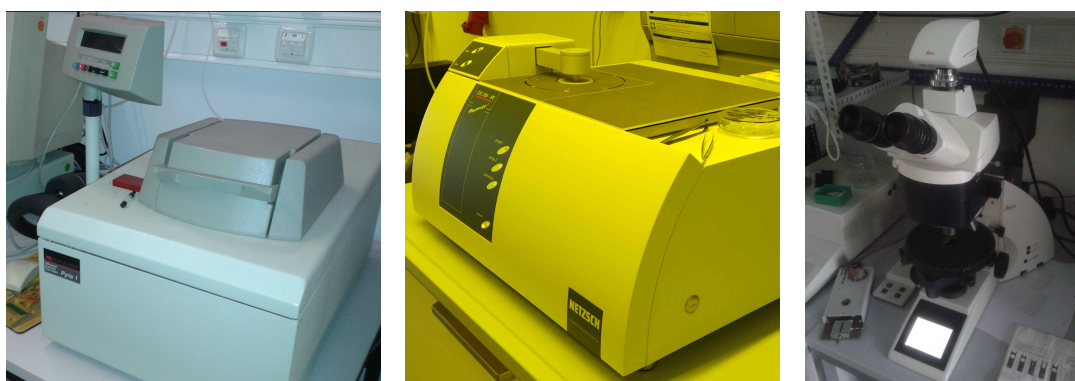


Abbildung 3.7: Abbildungen der beiden verwendeten dynamischen Differenzkalorimeter sowie des Leica-Mikroskops.

Als zweite Methode zur Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften kam die optische Polarisationsmikroskopie (*engl.: polarized optical microscopy, POM*) zum Einsatz. Hierbei wurde ein Gerät der Firma Leica verwendet. Mit Hilfe der POM-Messungen konnten die Umwandlungstemperaturen T_{Umw} unabhängig von den DSC-Messungen überprüft werden. Zusätzlich ist es durch diese Methode möglich gewesen, Aussagen über die Art der entstehenden Mesophasen zu treffen.

Dabei sind zuerst nicht orientierte Test-Zellen (der Firma EHC) mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt worden. Dazu mussten die Zelle und die Substanz auf die entsprechende

Schmelztemperatur T_m erhitzt werden, was nicht bei allen Substanzen möglich gewesen ist. Die gefüllten, mit einem Heiztisch temperierten Zellen konnten dann im Strahlengang des Leica-Mikroskops zwischen gekreuzten Polarisatoren untersucht werden.

3.3 Herstellung von Nanoschichten und Bauelementen

In dieser Arbeit wurden zum einen Nanoschichten mittels Rotationsbeschichtung (*engl.: spin coating, SC*) und zum anderen mittels thermischen Verdampfens im Vakuum (*engl.: thermal vapor deposition, TVD*) hergestellt. Bei der TVD handelt es sich um eine spezielle Form der physikalischen Gasphasenabscheidung (*engl.: physical vapor deposition, PVD*), bei der die aufzutragenden Substanzen im Vakuum bis zum Verdampfen oder Sublimieren erhitzt werden. Diese Methode wurde auch verwendet, um Metallschichten mit einer Dicke im Bereich von $d_{\text{Metall}} = 100 \text{ nm}$ auftragen zu können.

3.3.1 Rotationsbeschichtung

Bei der Rotationsbeschichtung handelt es sich um ein Verfahren, welches bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck durchgeführt werden kann. Zudem ist der apparative Aufwand zur Herstellung von Nanoschichten vergleichsweise gering, da nur ein Rotationsbeschichter und Lösungen der aufzutragenden Substanzen nötig sind. In dieser Arbeit wurde ein Spin-Coater P6700 der Firma SCS verwendet.

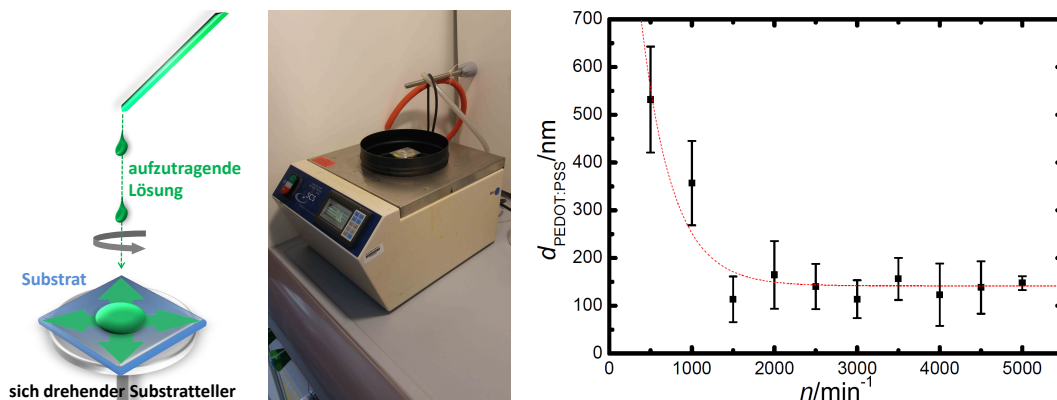


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Rotationsbeschichtung, Abbildung des verwendeten Spin-Coaters P6700 und Zusammenhang zwischen Drehzahl n und Schichtdicke d .

Zu Beginn wurde das Substrat, auf das die Nanoschicht aufgetragen werden soll, mit der zu beschichtenden Seite nach oben zeigend auf den Substratteller des Spin-Coaters gelegt. Durch Unterdruck wurde das Substrat auf dem Substratteller fixiert. Alternativ ließen sich die Substrate auch mittels Klebefilm auf dem Teller befestigen. In jedem Fall musste ein fester Halt der Substrate bei Drehzahlen von bis zu $n = 5000 \text{ min}^{-1}$ sichergestellt werden. Anschließend wurde eine Lösung der aufzutragenden Substanz auf das Substrat gegeben, sodass die gesamte Oberfläche von der Lösung benetzt wurde. Um Verunreinigungen durch Staub vorzubeugen, ist es im Allgemeinen möglich, die Lösung durch einen auf Spritzen aufsetzbaren Filter zu pressen. In der Regel lag die Programmdauer bei 60 Sekunden und die Drehzahl im Bereich von $n = 500 - 5000 \text{ min}^{-1}$. Beim Start des Programms wird durch die Drehung überschüssige Lösung vom Substrat geschleudert. Es verblieb ein dünner Film der Lösung auf dem Substrat, wobei durch Verdampfen des Lösungsmittels schließlich eine Nanoschicht der aufzutragenden Substanz entstand (Abb. 3.8).

Die erzielten Schichtdicken d hängen im Allgemeinen von Faktoren wie der Drehzahl n , der Beschaffenheit der Substratoberfläche, der Größe der Substrate, den verwendeten Lösungsmitteln sowie der aufgetragenen Substanz ab [126]. Am Beispiel der kommerziell erhältlichen PEDOT:PSS-Lösung Clevios-PTM der Firma Heraeus wurde der Zusammenhang zwischen Drehzahl n und Schichtdicke $d_{\text{PEDOT:PSS}}$ untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass ab einer Drehzahl von $n \geq 1000 \text{ min}^{-1}$ die Schichtdicke mit $d_{\text{PEDOT:PSS}} = 140 - 150 \text{ nm}$ nahezu konstant bleibt. Höhere Drehzahlen n verringern jedoch die Variation bei den Schichtdicken. Letztlich geht damit eine erhöhte Homogenität der hergestellten Nanoschicht einher, was von Vorteil ist. Bei Drehzahlen von $n \leq 1000 \text{ min}^{-1}$ steigt die Dicke der Nanoschichten und deren Inhomogenität stark an. Die Schichtdicken wurden mit Hilfe eines DektakXT-Profilometers der Firma Bruker bestimmt.

Es wurden auch Nanoschichten der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Emitter mittels Rotationsbeschichtung hergestellt. Dabei mussten konzentrierte CHCl_3 -Lösungen und vergleichsweise geringe Drehzahlen von $n = 800 \text{ min}^{-1}$ verwendet werden, um Schichten mit genügend großer Dicke aufzutragen. Als Nachteil erwiesen sich hier die relativ großen Materialverluste und im Vergleich zur TVD geringere Homogenität der Nanoschicht. Zudem

ist das Auftragen mehrerer unterschiedlicher Nanoschichten übereinander problematisch, da sichergestellt werden muss, dass orthogonale Lösungsmittel verwendet werden.

3.3.2 Thermisches Verdampfen im Vakuum

Bei der zweiten in dieser Arbeit verwendeten Methode zur Herstellung von Nanoschichten handelt es sich um das thermische Verdampfen bzw. Sublimieren im Vakuum. Ob Verdampfen oder Sublimation auftritt, hängt vom Druck p , der eingestellten Temperatur T und der aufzutragenden Verbindung ab. Der Einfachheit halber wird im Verlauf dieser Arbeit verallgemeinernd der Begriff thermisches Verdampfen für beide Fälle verwendet. Neben organischen Nanoschichten können auf diese Weise auch dünne Metallschichten (z. B. Silber, Gold, Aluminium) aufgetragen werden.

Zu Beginn des Vorgangs wurde die zu verdampfende Substanz, wenn es sich um eine organische Verbindung handelt, in ausreichender Menge in einen dafür vorgesehenen Keramiktiegel gefüllt. Es wurde für die Herstellung organischer Nanoschichten eine Anlage des Typs Classic 500 der Firma Pfeiffer Vacuum verwendet, bei der bis zu vier Keramiktiegel gleichzeitig eingebaut werden konnten. Somit war es prinzipiell möglich, vier verschiedene Substanzen zu verdampfen. Sollten stattdessen Metallschichten hergestellt werden, wurden anstelle der Keramiktiegel ein Wolframschiffchen oder eine Wolframspule als Vorratsbehälter verwendet (siehe Abb. 3.9). Metallschichten sind in dieser Arbeit hauptsächlich in einer Anlage des Typs PLS160 der Firma Pfeiffer Vacuum hergestellt worden, obwohl auch die Anlage Classic 500 dazu in der Lage ist, Metalle zu verdampfen. Zur Herstellung organischer Schichten war das Substrat an der dafür vorgesehenen Stelle so einzusetzen, dass die zu beschichtende Oberfläche Richtung Keramiktiegel zeigte. Anschließend wurde die Anlage evakuiert. Bei der Anlage Classic 500 kann ab einem Druck von $p \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, bei der Anlage PLS160 ab einem Druck von $p \leq 1 \cdot 10^{-4}$ mbar, mit dem Verdampfen begonnen werden. Dabei wird der Keramiktiegel bzw. die Wolframspule erhitzt, bis das aufzutragende Material verdampft. Die Schichtdicke d und die Aufdampfrate ν werden dabei von Schichtdickenmessern (SM) registriert, die zwischen der Verdampfungsquelle und dem Substrat positioniert sind. Ihre Funktion basiert auf dem Prinzip der Quarzkristall-Mikrowaagen, bei denen die Änderungen der Resonanzfrequenz

eines Schwingquarzes Rückschlüsse auf die Dicke abgeschiedener Schichten zulassen [127]. Sollen organische Nanoschichten hergestellt werden, befindet sich zwischen Substrat und Keramiktiegel ein Shutter, der dafür sorgt, dass erst nach dem Öffnen des Shutters Substanz auf dem Substrat abgeschieden werden kann. Zum einen wird dadurch sichergestellt, dass die Schichten bei einer konstanten Aufdampfrate ($\nu = 0.01 - 0.03 \text{ nm/s}$) aufgetragen werden, was homogenere Filme liefert. Zum anderen können beim Hochfahren der Temperatur in der Substanz vorhandene Verunreinigungen verdampfen, die dann durch den Shutter vom Substrat ferngehalten werden.

Ist die gewünschte Schichtdicke erreicht worden, wurde das Heizen der Quellen (Keramiktiegel bzw. Wolframspule) gestoppt. Beim Verdampfen organischer Schichten war zusätzlich der Shutter zu schließen. Sollten mehrere organische Schichten übereinander abgeschieden werden, musste die erste Quelle abkühlen, bevor die zweite Quelle auf die nötige Temperatur erhitzt werden konnte. Waren alle Schichten aufgetragen worden, wurde die Anlage belüftet und die Substrate konnten entnommen werden.

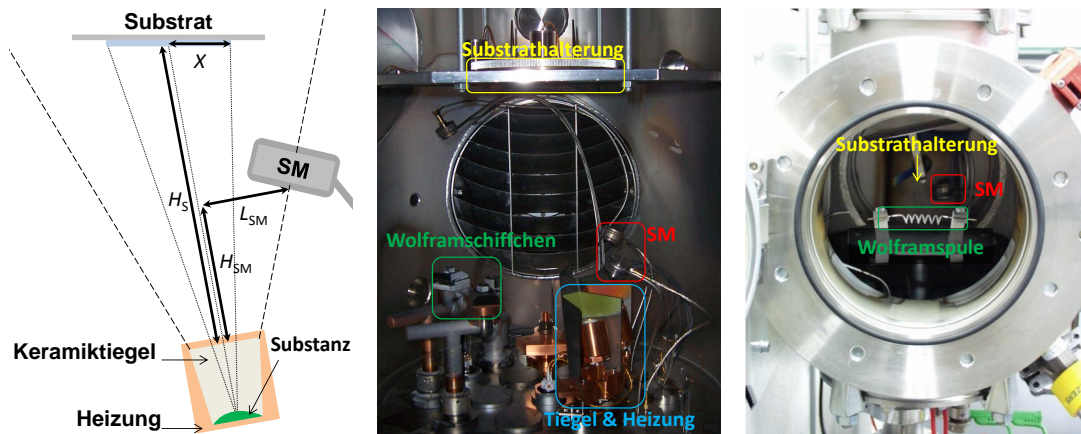


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des thermischen Verdampfens organischer Verbindungen im Vakuum sowie Abbildungen der beiden verwendeten Anlagen Classic 500 und PLS160 der Firma Pfeiffer Vacuum.

Die Aufdampfrate ν und die Schichtdicke d wurden zwar über die Schichtdickenmesser mit hoher Genauigkeit ermittelt, allerdings ist dabei zu beachten, dass ein Korrekturfaktor f_k bestimmt werden muss, da sich die Schichtdickenmesser näher an den Quellen befinden als die Substrate und sich ihre Neigungswinkel unterscheiden. Der Korrekturfaktor f_k ist der Quotient aus der Schichtdicke d_s , die auf das Substrat aufgetragen wurde,

und der Schichtdicke d_{SM} , die auf den Schichtdickenmesser aufgetragen wurde (siehe Gleichung 3.1). Auf diese Weise wurden in früheren Arbeiten die aufgetragenen Schichtdicken d bestimmt [16, 41, 102, 128].

Aus den in Abbildung 3.9 dargestellten geometrischen Daten lässt sich der Korrekturfaktor bestimmen:

$$f_k \approx \frac{d_S}{d_{\text{SM}}} = \frac{H_S \left(H_{\text{SM}}^2 + L_{\text{SM}}^2 \right)^2}{H_{\text{SM}} \left(H_S^2 + L_S^2 \right)^2}. \quad (3.1)$$

Dieser Korrekturfaktor gilt aber nur für das Zentrum des Substrathalters. Unter Berücksichtigung der Ausmaße der Substrate selbst ($X = 2$ cm für sog. klassische Substrate) ergeben sich abweichende Korrekturfaktoren, je nach Position des Substrates. Für die verwendete Anlage gelten folgende Werte: $H_S = 260 \pm 6$ mm, $L_S = 0$ mm, $H_{\text{SM}} = 80$ mm sowie $L_{\text{SM}} = 70 \pm 6$ mm.

$$f_k \approx \frac{260 \pm 6 \text{ mm} \left((80 \text{ mm})^2 + (70 \pm 6 \text{ mm})^2 \right)^2}{80 \text{ mm} \left((260 \pm 6 \text{ mm})^2 \right)^2} = 0,0908 \pm 0,006$$

Somit ergibt sich nach Gleichung 3.1 ein Korrekturfaktor von $f_k = 0,084 - 0,097$. Das heißt, dass im Mittel nur 9 % der am Sensor gemessenen Schichtdicke, der auf dem Substrat aufgetragenen Schichtdicke entsprechen. Die Abweichungen des Korrekturfaktors beschränken die erreichbare Genauigkeit beim Auftragen organischer Schichten mittels Vakuumevaporation. Für Schichtdicken im Bereich von $d = 100$ nm ergibt sich ein Fehler von bis zu 7 nm. Dieser Effekt vergrößert sich, je weiter man sich vom Zentrum des Substrathalters entfernt. Sollen größere Substrate zum Einsatz kommen (Kantenlänge $X = 6 - 7$ cm), müssen die Unterschiede bei den Schichtdicken genauer untersucht werden.

Aus diesen Gründen wurden quadratische Glassubstrate der Kantenlänge $X = 6.5$ cm so mit Klebestreifen bedeckt, dass sich ein 6x6-Raster aus freien quadratischen Flächen der Kantenlänge 6 mm ergeben hat. Auf diese Substrate wurde dann eine relativ dicken m-MTDATA-Nanoschicht aufgetragen, um eine genauere Messung der Schichtdicke zu ermöglichen. Anschließend wurden die Klebestreifen entfernt. Übrig blieb ein 6x6-Raster an Quadraten mit einer definierten Nanoschichtkante, die mit Hilfe des DektakXT-Profilometers detailliert untersucht wurden (siehe Abb. 3.10). Aus den an den Schichtdickenmessern abgelesenen Werten d_{SM} und den tatsächlich auf dem Substrat gemessenen Schichtdicken d_S konnte dann für 36 Messpunkte auf dem Substrathalter jeweils ein eige-

ner Korrekturfaktor f_k ermittelt werden. Da jede Quelle eine etwas andere Ausrichtung zum Substrathalter hat, ist für jede diese Art von Untersuchung nötig gewesen. Die von der Position auf dem Substrathalter abhängigen f_k -Matrizen können dem Anhang 6.2 und der Referenz [129] entnommen werden.

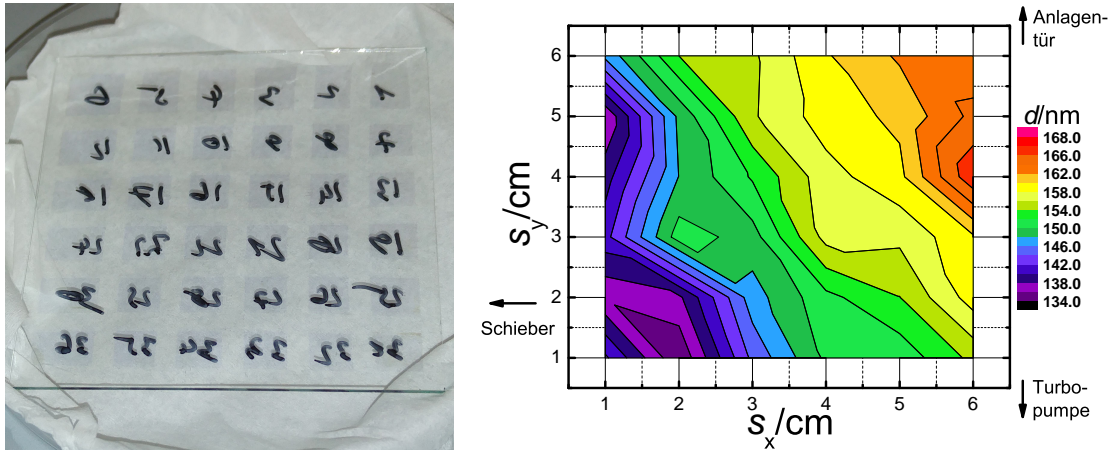


Abbildung 3.10: Abbildung des in einem 6x6-Raster mit m-MTDATA beschichteten Glassubstrates und das gemessene Schichtdickenprofil.

Auch beim Verdampfen von Metallen ist ein Korrekturfaktor f_k zu beachten. Für die Anlage PLS160 wurde dazu eine Aluminiumschicht auf ein Glassubstrat abgeschieden, um dann die genaue Schichtdicke mit Hilfe des Profilometers zu bestimmen. Da die Abstände zwischen Wolframpule, Substrathalter und Schichtdickenmesser in dieser Anlage relativ gering sind und eine größere Variation bei der Dicke der Metallelektroden weniger nachteilig als im Falle organischer Nanoschichten ist, wurde darauf verzichtet, ein detailliertes Oberflächenprofil zu erstellen. Stattdessen wurde bei mehreren verschiedenen Messungen ein gemittelter Korrekturfaktor für die gesamte Substratoberfläche bestimmt ($f_k = 1.63 \cdot 10^{-1} \frac{\text{nm}}{\text{\AA}}$). Bei der Anlage Classic 500 wurde noch kein Oberflächenprofil des Metallverdampfers fertiggestellt, da der dafür nötige Schichtdickenmesser während dieser Arbeit nicht einsatzbereit war.

Die detaillierten Messungen des Oberflächenprofils ermöglichen die Untersuchung mehrschichtiger Systeme, die auf einem Substrat unterschiedliche Schichtdickenkombinationen aufeinander vereinen. So kann ein Substrat auf eine Weise beschichtet werden, dass bis zu 36 OLEDs verschiedener Schichtdickenkombinationen hergestellt werden. Dies ergibt sich bereits durch die Differenzen im Oberflächenprofil zwischen den einzelnen Quellen.

Dieses kombinatorische Verfahren kann verfeinert werden, indem während des Aufdampfens der ersten organischen Schicht ein sich vor dem Substrat befindender Shutter langsam zur Seite bewegt wird. Dadurch ergibt sich ein von der Bewegungsgeschwindigkeit abhängiger Schichtdickengradient entlang der Bewegungsrichtung des Shutters. Dreht man dann das Substrat um 90° und beschichtet es mit einer zweiten organischen Substanz auf dieselbe Art, ergeben sich zwei orthogonal zueinander befindliche Schichtdickengradienten der beiden Verbindungen (siehe Abb. 3.11). Auf diese Weise lässt sich eine große Anzahl verschiedener Kombinationen an Schichtdicken mit relativ geringem Aufwand untersuchen [130]. Daher wurden in früheren Arbeiten in der Anlage Classic 500 ein sich drehender Substrathalter und eine Schiene für verschiedene Masken eingebaut [102].

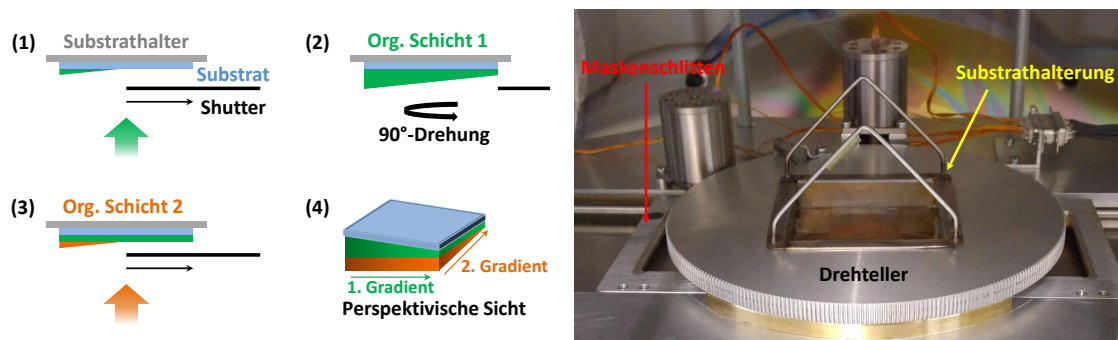


Abbildung 3.11: Schema des kombinatorischen Verdampfens mehrerer organischer Nanoschichten sowie Abbildung des drehbaren Substrattellers und des Maskenschlittens.

Idealerweise sollte das Aufdampfen der Metallschicht ebenfalls in der Anlage Classic 500 stattfinden, sodass nach Einbau der Substrate alle relevanten Schichten in derselben Anlage aufgetragen werden können, um die fertigen Bauteile direkt unter Schutzgas untersuchen zu können. Wie bereits erwähnt wurde, ist die Anlage Classic 500 in der Lage, Metallschichten aufzutragen. Ferner wurde in früheren und auch in dieser Arbeit getestet, die Anlage Classic 500 mit der unter N_2 -Atmosphäre stehenden Glovebox der Firma mBraun zu verbinden, da dort die opto-elektronischen Untersuchungen vorgenommen werden (siehe Kap. 3.4) [102]. Bisher gab es das Problem, dass eine direkte Verbindung zwischen der Anlage Classic 500 und der Glovebox eine inakzeptable Verschlechterung des Vakuums ($p > 1 \cdot 10^{-6}$ mbar) in der Anlage zur Folge hatte. Als Konsequenz wurde zwischen Anlage und Glovebox ein Schieber eingebaut, der für ein akzeptables Vakuum sorgt und gleichzeitig das Überführen fertiger Bauteile von der mit N_2 gefluteten Anlage

in die Glovebox ermöglicht (siehe Abb. 3.12). Durch diesen apparativen Umbau lassen sich Bauteile herstellen und untersuchen, ohne dass die empfindlichen organischen Nanoschichten schädlichem O_2 und H_2O ausgesetzt werden. Anleitungen zur Verwendung der Anlagen PLS160 und Classic 500 können den Referenzen [131] und [132] entnommen werden.

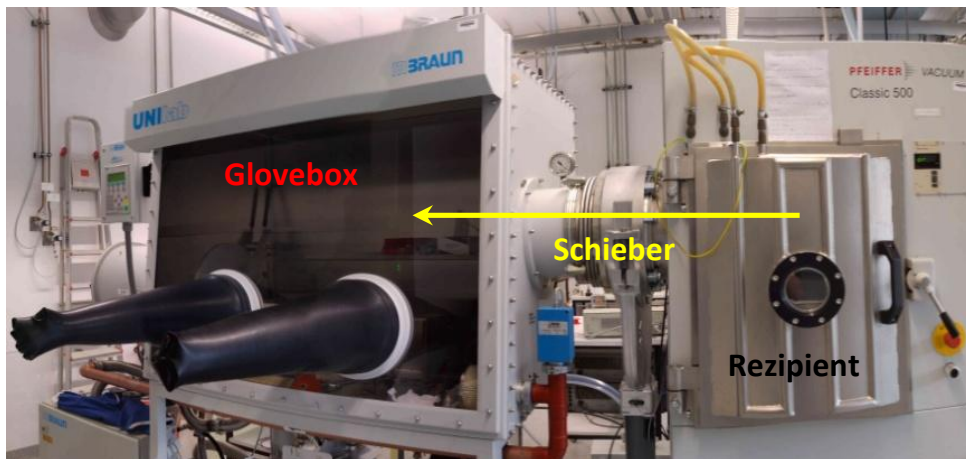


Abbildung 3.12: Abbildung der mit einem Schieber zusammengeschlossenen Glovebox (links) und des Rezipienten der Anlage Classic 500 (rechts).

3.3.3 Herstellung organischer Leuchtdioden

In den vorherigen Unterkapiteln wurde bereits auf die Herstellung organischer Leuchtdioden hingewiesen. Nun soll der gesamte Herstellungsprozess dargestellt werden, wobei besonders die Unterschiede der beiden in dieser Arbeit verwendeten OLED-Architekturen unterstrichen werden (Abb. 3.13). Dabei handelt es sich zum einen um die in dieser Arbeit als klassische Bauweise bezeichnete Architektur, die in vielen vorherigen Studien Verwendung fand [16, 41, 67, 68, 102, 128]. Diese Bauweise zeichnet sich durch Substrate einer Kantenlänge von maximal $X = 2$ cm, einer einzigen ansteuerbaren Anode, vier schmalen Kathoden mit einer Fläche von $A = 28$ mm² und einer über das gesamte Substrat als näherungsweise konstant angenommenen Schichtdicke aus. Zum anderen wurde die als Matrixbauweise bezeichnete Architektur eingesetzt, bei der auf vergleichsweise großen Substraten ($X = 6 - 7$ cm) bis zu sechs einzeln ansteuerbare Anoden und Kathoden eine Matrix bilden, wodurch sich einzelne OLEDs einer Fläche von $A = 36$ mm² definierter Schichtdicken ansteuern lassen. Diese Bauweise ermöglicht auch ein kombinatorisches Vor-

gehen bei der Herstellung von OLEDs [102].

Zu Beginn des Herstellungsverfahrens sind die ITO-Substrate auf die gewünschte Kantenlänge zugeschnitten und an bestimmten Stellen geätzt worden, damit die Metallelektroden auf der Glasoberfläche besser haften. Bei der Matrixbauweise sind zudem auf diese Weise einzelne, voneinander getrennte ITO-Streifen entstanden, die als einzeln ansteuerbare Anoden dienen. Die Flächen, die nicht geätzt werden sollten, wurden mit Klebeband abgedeckt. Alternativ ließen sich auch mit der Tinte eines wasserfesten Folienschreibers kleinere Bereiche vor dem Ätzvorgang schützen. Die zu ätzenden Flächen wurden mit Zn-Pulver bedeckt und mit wässriger HCl benetzt. Ebenfalls gute Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn die Substrate mit der ITO-Seite nach unten zeigend in ein flaches Gefäß mit wässriger HCl und wenig Zn-Pulver gelegt wurden. Nach dem Ätzen wurden die Substrate in Wasser und Isopropanol gereinigt. Da es sich bei den verwendeten Substraten um nicht-getempertes ITO handelte, mussten diese bei 250°C über einen Zeitraum von min. 24 h getempert werden, was die Leitfähigkeit verdoppelt. Die geätzten und getemperten Substrate wurden anschließend in einem Trockenschrank bei 60°C bis zu ihrem Einsatz gelagert.

Im nächsten Schritt wurde eine wässrige PEDOT:PSS-Lösung (Clevios-PTM der Firma Heraeus) auf die Substrate mittels Rotationsbeschichtung ($n = 5000 \text{ min}^{-1}$, $d_{\text{PEDOT:PSS}} = 140 - 150 \text{ nm}$) aufgetragen (Kap. 3.3.1). Bevor jedoch die Substrate beschichtet werden konnten, mussten diese für 30 min in ein O₂-Plasma gelegt werden. Durch diese Prozedur wird die ITO-Oberfläche aktiviert, was eine bessere Haftung der PEDOT:PSS-Schicht zur Folge hat [126]. Eine weitere Verbesserung der Leitfähigkeit der PEDOT:PSS-Schicht kann durch das Beimengen von $w = 3\%$ Ethylenglycol zur PEDOT:PSS-Lösung erzielt werden. Alternativ können die aufgetragenen PEDOT:PSS-Schichten kurz in eine Ethylenglycol-Lösung getaucht werden. Die Verbesserung der Leitfähigkeit wird dabei dem Entfernen von nichtleitendem PSS von der Oberfläche sowie einer Verbesserung der Kristallisation und Aggregation der PEDOT-Moleküle zugeschrieben [133–135]. In dieser Arbeit war dieses Verfahren bei der Matrixbauweise jedoch von Nachteil, da die Leitfähigkeit der PEDOT:PSS-Schichten in einem Maße verbessert wurden, dass bei Ansteuerung einer ITO-Anode auch die benachbarten Anoden auf demselben Potential lagen. Daher hätte in einem weiteren Arbeitsschritt das zwischen den Anoden aufgetragene PEDOT:PSS

entfernt werden müssen. In Zukunft würden sich diese PEDOT:PSS-Filme jedoch als ITO-Alternative durchaus anbieten.

In jedem Fall muss die PEDOT:PSS-Schicht an dem Rand der Substrate entfernt werden, an dem die Metallelektroden direkt auf dem Glas haften sollen. Zudem ist der Zugang zu den ITO-Anoden freizuhalten. Die PEDOT:PSS-Schichten können mit Wasser direkt nach dem Aufschleudern leicht entfernt werden. Anschließend ist es ratsam, die Substrate mit PEDOT:PSS-Schicht für 1 h bei 60°C im Trockenschrank zu lagern, um die letzten Wasserreste verdampfen zu lassen. Danach können die Substrate in der Anlage Classic 500 eingebaut werden, die dann evakuiert wird ($p \geq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar).

Arbeitsschritte	Klassische Bauweise	Matrixbauweise
(1) Ätzen der ITO-Substrate a) Mit $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ und Zn. b) Reinigung. c) 24 h Tempern bei 250 °C. d) Lagerung bei 60 °C.	<p>← Glas ← ITO</p>	
(2) PEDOT:PSS a) Für 30 min O_2 -Plasma. b) SC von PEDOT:PSS-Lösung ($n = 5000 \text{ min}^{-1}$). c) Entfernen von PEDOT:PSS an den Rändern. d) 1 h Tempern bei 60 °C.	<p>← PEDOT:PSS von rechts von links</p>	
(3) Organische Halbleiter a) Einbau in PV Classic 500. b) Verdampfen der org. Halbleiter mittels TVD. c) Entfernen der org. Schichten an Anoden- und Kathodenflächen.	<p>← Organ. HL von rechts von links</p>	
(4) Elektrodenherstellung a) Einbau von Substrat und Maske in PV PLS 160. b) TVD der Al-Elektroden.	<p>← Elektroden von rechts von links</p>	<p>A1 A2 A3 A4 A5 A6 K1 K2 K3 K4 K5 K6</p>

Abbildung 3.13: Schematisch dargestellter Herstellungsprozess von OLEDs der klassischen und der Matrixbauweise der Schichtreihenfolge ITO/PEDOT:PSS/organischer Halbleiter/Al sowie Abbildung zweier fertiggestellter OLEDs beider Bauweisen (unten links).

Anschließend sind organische Halbleiterschichten auf die Substrate mittels TVD, wie in Abb. 3.13, oder mittels Rotationsbeschichtung (SC), wie bereits in Kap. 3.3.1 beschrieben, aufgetragen worden. Nachdem die organischen Nanoschichten aufgebracht wurden, ist in jedem Fall darauf zu achten gewesen, dass die Anodenflächen von diesen organischen Nanoschichten befreit werden, sodass die organischen Schichten die PEDOT:PSS-

und ITO-Schicht an den Rändern überdecken, damit beim Auftragen der Metallkathoden kein Kurzschluss zwischen Kathode und Anode auftritt.

Im letzten Schritt waren dann die Metallkathoden herzustellen. Dabei sind die Substrate von einer entsprechenden Maske abgedeckt, in die Anlage PLS160 eingebaut und anschließend mit Aluminium beschichtet worden. Aluminium hat sich durch die geringen Kosten, Widerstandsfähigkeit unter Umgebungsbedingungen und die Austrittsarbeit ausgezeichnet. Wie bereits erwähnt wurde, lassen sich auch Metalle in der Anlage Classic 500 auf die Substrate auftragen. In diesem Fall ist eine entsprechende Maske in den Maskenschlitten einzusetzen und vor das Substrat zu schieben (siehe Abb. 3.11). Optional konnten die Anoden und Kathoden mit Hilfe eines leitfähigen Zwei-Komponentenklebers der Firma Epoxy-Produkte sowie Kupferdrähten kontaktiert werden. Allerdings lassen sich die Anoden und Kathoden auch mit von dickem Aluminiumblech abgepufferten Krokodilklemmen ansteuern, ohne dass es dabei zu größeren Schäden der Metallschicht gekommen ist.

3.3.4 Herstellung organischer Feldeffekttransistoren

Im Zuge dieser Arbeit sind auch organische Feldeffekttransistoren (OFET) mit Pentacen als organischem Halbleiter hergestellt worden. Dabei wurden als Substrate Si-Wafer mit einem SiO_2 -Dielektrikum und Au- (Source und Drain) bzw. Al-Elektroden (Gate) verwendet. Diese Substrate wurden dann in der Anlage Classic 500 mit einer Pentacen-Schicht der Dicke $d_{\text{Pentacen}} = 40$ nm beschichtet. Diese *bottom-gate/bottom-contact* Architektur ist von Vorteil, da das Auftragen der organischen Nanoschicht zuletzt stattfindet und keine Bereiche der organischen Nanoschicht nachträglich entfernt werden müssen (siehe Kap. 2.4.3) [5, 113]. Daher lassen sich die beschichteten Substrate direkt an einem Vier-spitzenmessplatz untersuchen.

3.4 Charakterisierung von Nanoschichten und Bauelementen

Auf Glassubstraten aufgetragene Nanoschichten wurden in dieser Arbeit hauptsächlich spektroskopisch untersucht. Dabei kamen dieselben Spektrometer zum Einsatz, wie bei den Untersuchungen der Lösungen. Im Falle von Absorptionsspektren musste bei den Messungen eine Referenzmessung des unbeschichteten Glases durchgeführt und darauf geachtet werden, dass die Dicke der Schichten groß genug war, um eine messbare Absorption zu erzielen. Bei den Fluoreszenzmessungen erfolgten, wie bereits in Abb. 3.5 dargestellt, die Messungen in einer 180° -Anordnung mit entsprechenden Filtern. Auch hier war die aufgetragene Schichtdicke maßgeblich für die gemessenen Intensitäten verantwortlich. Im Zweifel wurde die Spaltbreite des Strahlenganges zum Detektor vergrößert.

3.4.1 Charakterisierung organischer Leuchtdioden

Eine der ersten Untersuchungen, der die neu hergestellten OLEDs unterzogen wurden, ist die Messung des Elektrolumineszenzspektrums (EL). In Kap. 3.2.1 wurde bereits erläutert, dass dazu die Probenkammer und der Detektor des Fluoreszenzspektrometers QM 2000-4 zum Einsatz kam (Abb. 3.5). Die OLEDs wurden vor der Messung kurz auf ihre Funktionsfähigkeit hin überprüft, in die Probenkammer so eingebaut, dass die Hauptemission Richtung Detektor erfolgte, um dann bei einer Spannung von $U = 9 - 11$ V in Betrieb genommen und untersucht zu werden. In früheren Arbeiten wurden im selben Messaufbau zeitabhängig die Intensität $I(t)$ des Maximums λ_{\max} des EL-Spektrums sowie die Stromstärke $I_{\text{el}}(t)$ gemessen, um Aussagen über die Lebensdauer der hergestellten OLEDs zu treffen [16]. Allerdings ist auf solche Messungen in dieser Arbeit verzichtet worden.

Ferner wurden die OLEDs opto-elektronisch charakterisiert, wobei Diodenkennlinien sowie das Leuchtverhalten bestimmt wurden. Die OLEDs wurden dazu mit einer Spannung U von -0.5 V bis $+20$ V angesteuert, während gleichzeitig der Strom I und die relative Leuchtdichte $L_{V,\text{rel}}$ gemessen wurden. Zum Schutz vor Streulicht wurden bei den Messungen die OLEDs und Photodiode mit einem Aluminiumkasten abgedeckt. Diese Messungen erfolgten in einer Glovebox der Firma mBraun in einer N_2 -Atmosphäre unter Ausschluss von O_2 und H_2O . Sowohl die Strom-Spannungs- als auch die Leuchtdichte-Spannungs-

Kennlinien wurden mit Hilfe einer Messbrücke der Firma Hewlett-Packard vom Typ HP 4145 A Semiconductor Parameter Analyzer aufgenommen, wobei die relative Leuchtdichte $L_{V,rel}$ über eine Photodiode gemessen wurde. Über einen an die Messbrücke angeschlossenen Computer konnten dann die Daten für eine weitere Auswertung exportiert werden (Abb. 3.14)

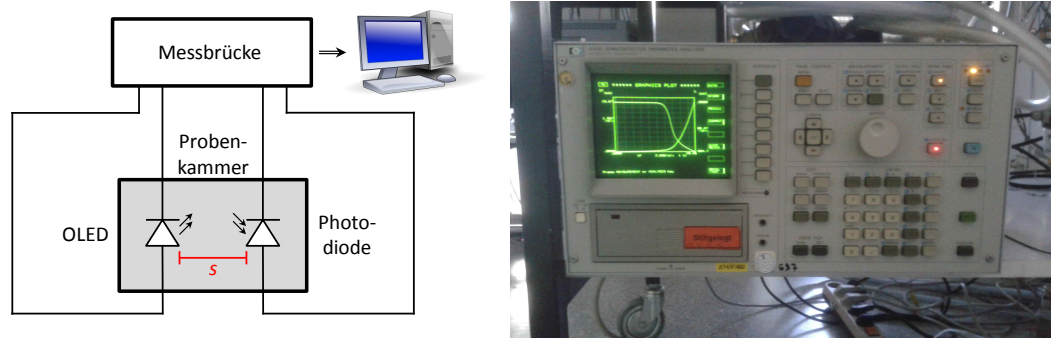


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung des Messplatzes zur Aufnahme opto-elektronischer Kennlinien sowie Abbildung der Messbrücke HP 4145 A Semiconductor Parameter Analyzer.

Um die absolute Leuchtdichte $L_{V,abs}$ zu bestimmen, wurden bisher die OLEDs nach Aufnahme der opto-elektronischen Kennlinien erneut bei verschiedenen Spannungen U mit einem Leuchtdichtemessgerät der Firma Minolta vom Typ LS-110 charakterisiert. Diese Werte wurden dann genutzt, um aus der $L_{V,rel}(U)$ -Messung mittels Interpolation eine absolute Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinie zu erhalten. Der Nachteil bei diesem Verfahren ist, dass die $L_{V,abs}$ -Messungen mit der Minolta-Kamera außerhalb der Glovebox erfolgen müssen und dass die OLEDs während der opto-elektronischen Messungen bereits mit einer Spannung von $U = 20\text{ V}$ angesteuert wurden, was zu einem Abnehmen der Leuchtdichte führen kann.

Aus diesem Grund wurde versucht, die Photodiode in Abhängigkeit vom Abstand s zwischen zu untersuchender OLED und Photodiode zu kalibrieren (siehe Abb. 3.14). Zuerst wurde eine kommerziell erhältliche, grüne LED bei verschiedenen Spannungen U und Abständen s mit der Minolta-Kamera charakterisiert. Anschließend wurde dieselbe LED, ebenfalls bei verschiedenen Abständen s und Spannungen U , mit Hilfe der Photodiode untersucht. Auf diese Weise ergibt sich ein Umrechnungsfaktor $L_{V,abs}/L_{V,rel}(s)$, mit dessen Hilfe zukünftige Messungen mit der Photodiode auch die absolute Leuchtdichte $L_{V,abs}$ liefern (vgl. Anhang 6.2). Es hat sich jedoch gezeigt, dass die auf diese Weise bestimmten

Werte für $L_{V,abs}$ deutlich zu hoch sind. Vermutlich hängt dies damit zusammen, dass es sich bei der zur Kalibrierung verwendeten LED um einen Punktstrahler handelt, während es sich bei OLEDs um Flächenstrahler handelt. Stattdessen wurde zur Kalibrierung das bei maximaler Helligkeit, grün leuchtende AMOLED-Display eines Samsung S Advance i9070P Smartphones eingesetzt. Bei verschiedenen Abständen wurden erneut die relativen und absoluten Leuchtdichten gemessen, um die Umrechnungsfaktoren $L_{V,abs}/L_{V,rel}(s)$ zu erhalten (Abb. 3.15). Ferner wurden zur Überprüfung dieser Kalibrierung bereits charakterisierte OLEDs, wie im alten Verfahren, mit der Minolta-Kamera untersucht. Dabei ergaben sich zwar geringere absolute Leuchtdichten, diese können jedoch auf das allgemeine Abschwächen der Leuchtdichten der OLEDs aufgrund vorheriger Beanspruchung bei hohen Spannungen U zurückgeführt werden.

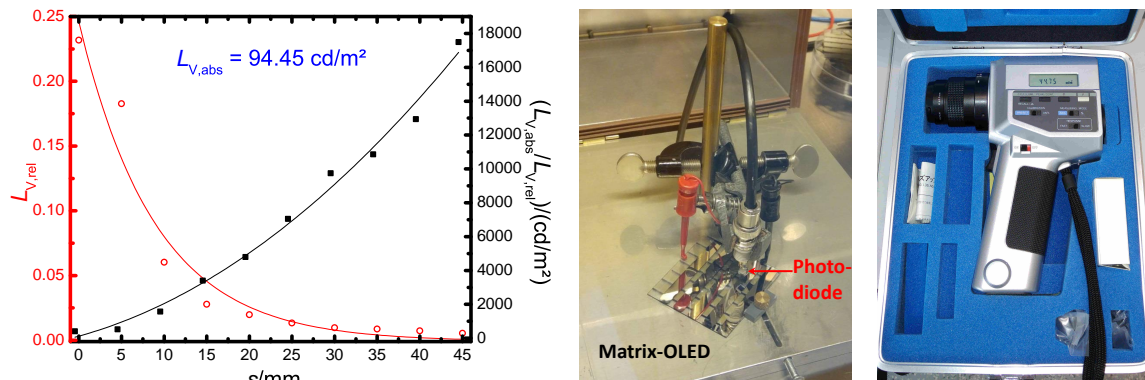


Abbildung 3.15: Relative Leuchtdichten $L_{V,rel}$ und Umrechnungsfaktoren $L_{V,abs}/L_{V,rel}$ in Abhängigkeit vom Abstand s zwischen Photodiode und OLED sowie Abbildungen des Messaufbaus und der zur Messung absoluter Leuchtdichten verwendeten Minolta-Kamera. Zur Kalibrierung wurde das AMOLED Display eines Samsung Galaxy S Advance i9070P Smartphones eingesetzt, welches eine absolute Leuchtdichte von $L_{V,abs} = 94.45 \text{ cd/m}^2$ hat.

3.4.2 Charakterisierung organischer Feldeffekttransistoren

Die hergestellten OFETs wurden mit Hilfe eines Vierspitzenmessplatzes kontaktiert. Über ein SourceMeter[®] 2612A SYSTEM der Firma Keithley wurden die Eingangs- und Ausgangscharakteristik aufgenommen. Das SourceMeter[®] zeichnet sich durch zwei voneinander unabhängige Kanäle (Channel A, Channel B) aus. Das Einstellen der Messparameter, das Starten der Messung und die Aufnahme der Ergebnisse erfolgten über das

Programm TSP Express, welches auf einem Computer aufgerufen werden kann, der mit dem SourceMeter[®] über ein Ethernetkabel verbunden ist [136]. Alternativ lässt sich über LabVIEW das SourceMeter[®] über eigens dafür geschriebene virtuelle Instrumente ansteuern.

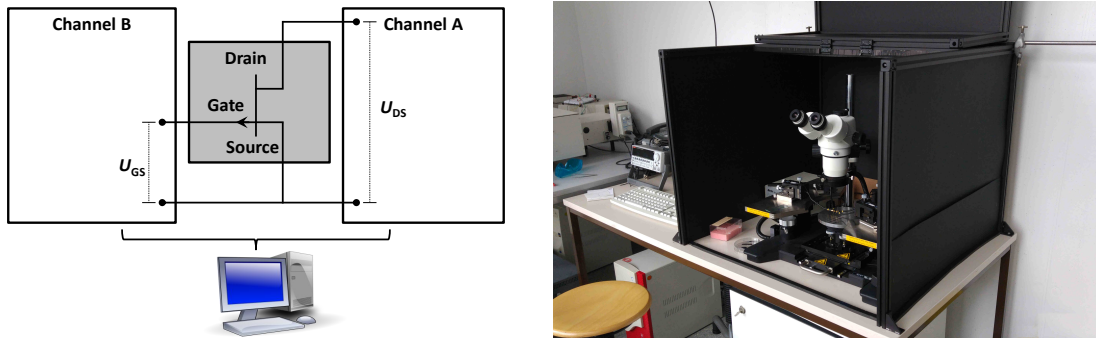


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung am Beispiel eines p-Kanal OFETs und Abbildung des Vier-spitzenmessplatzes zur Charakterisierung von OFETs. Zur Abschirmung von Streulicht kann der Vier-spitzenmessplatz abgedunkelt werden.

4 Ergebnisse und Auswertung

In diesem Kapitels wird die spektroskopische Untersuchung der neu synthetisierten Emitter detailliert beschrieben. Nicht nur die Unterschiede bei den verschiedenen Kernen und funktionellen Gruppen wird diskutiert, sondern auch die Rolle des Aggregatzustandes. Die experimentellen Ergebnisse werden durch Simulationen - basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (*engl. : density functional theory, DFT*) - die in Zusammenarbeit mit Christian Wiebeler und Stefan Schumacher entstanden sind, ergänzt [137]. Dabei wurden das Gaussian 09 Software-Paket und Turbomole eingesetzt [138, 139]. Elektrochemische Messungen, die Adam Neuba durchführte, ermöglichen die Bestimmung der Lage der HOMOs und LUMOs. Nach der Charakterisierung des mesogenen Verhaltens folgt die Herstellung und Untersuchung organischer Leuchtdioden.

4.1 Spektroskopische Untersuchungen

Zu Beginn dieser Arbeit erfolgte eine spektroskopische Charakterisierung der in Kap. 3.1.1 erwähnten synthetisierten Emitter. Zuerst wurden das Absorptionsverhalten der Dn-Verbindungen und anschließend die Auswirkungen der Kernerweiterungen (Pe-, Ph- und Dn-Verbindungen) auf die Absorptionsspektren untersucht. Als zweite spektroskopische Messmethode wurde die Fluoreszenzspektroskopie eingesetzt. Hierbei lagen die Fluoreszenzeigenschaften der Dn-Verbindungen sowie anschließend die Unterschiede zwischen den in Lösung vorliegenden Pe-, Ph-, und Dn-Estern im Fokus. Abschließend wurden die Differenzen der Fluoreszenzspektren zwischen gelösten und als Feststoff vorliegenden Pe-, Ph- und Dn-Estern untersucht und diskutiert.

4.1.1 Absorptionsspektroskopie

Alle Substanzen wurden in CHCl_3 gelöst und im Absorptionsspektrometer Lambda 19 untersucht (siehe Abb. 3.4). Dabei zeigt sich, dass die Länge der Seitenketten keinen Einfluss auf das Absorptionsverhalten hat. Außerdem konnte die generelle bathochrome Verschiebung der Diimide bezüglich der Tetraester beobachtet werden, wobei diese $\Delta\lambda =$

11 nm für die Maxima im UV-Bereich bzw. $\Delta\lambda = 60$ nm für die Maxima im sichtbaren Spektralbereich betragen. Dies zeigt sich auch durch die intensive Rotfärbung des Diimids im Vergleich zu den Tetraestern (siehe Abb. 4.1).

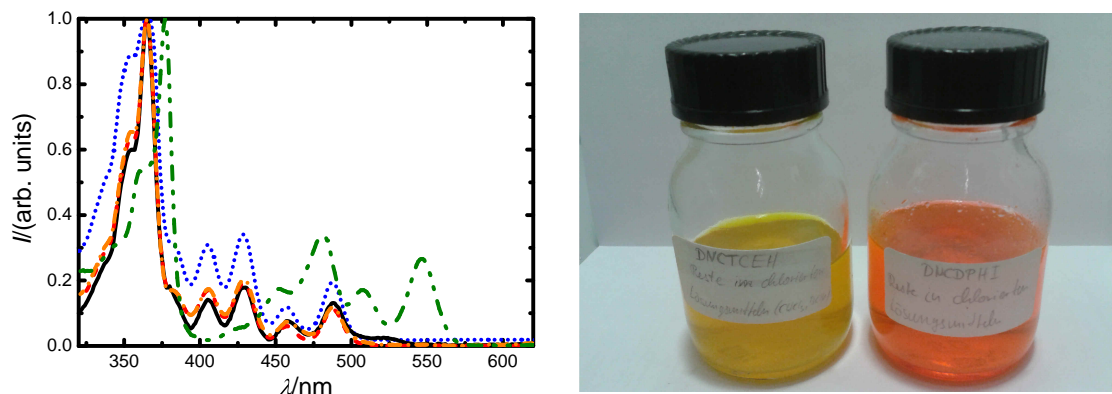


Abbildung 4.1: Absorptionsspektren und Aufnahme bei Tageslicht der Dn-Verbindungen gelöst in CHCl_3 (links Tetraester, rechts Diimid). Dn-E_2^4 (schwarze Linie), Dn-E_4^4 (rote Striche), $\text{Dn-E}_{2,6}^4$ (blaue Punkte), $\text{Dn-E}_{4,8}^4$ (orange Striche und Punkte) und $\text{Dn-I}_{5,6}^2$ (grüne Striche und Punkte).

Bereits in früheren Studien wurde der Einfluss einer Erweiterung des aromatischen Kerns auf das Absorptionsverhalten von Perylenderivaten untersucht. Hierbei hat sich am Beispiel der Rylenimide gezeigt, dass bei einer linearen Erweiterung an der *peri*-Position eine bathochrome Verschiebung und eine Intensitätserhöhung der Absorption zu erwarten ist [140]. Wird hingegen der Kern an der *bay*-Position linear erweitert, sodass ein Coronenkerne entsteht, kann es zu einer hypsochromen Verschiebung kommen. Dies kann durch Änderungen des HOMOs erklärt werden, welches dem des reinen Coronens ähnelt und somit auf einem niedrigeren energetischen Niveau liegt. Gleichzeitig bleibt das LUMO weitestgehend unverändert und entspricht damit dem LUMO eines Perylendiimids, was schließlich zu einer Vergrößerung der Bandlücke führt. Trotzdem zeigt auch die homologe Reihe der Coronen-, Dibenzocoron- und Dinaphthocoron-Tetracarboxdiimide, dass eine lineare Erweiterung des Kerns an der *bay*-Position im Allgemeinen ebenfalls zu einer bathochromen Verschiebung führt [141].

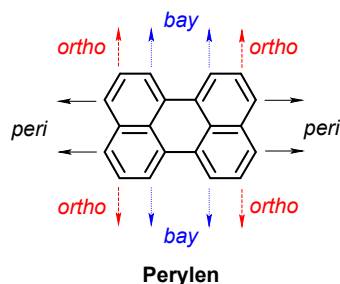
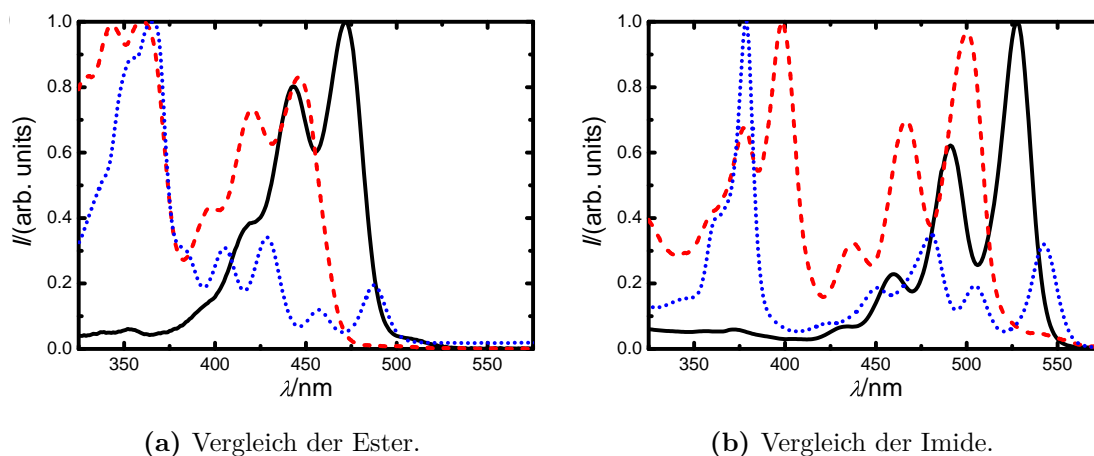


Abbildung 4.2: Grundstruktur des Perylens und Nomenklatur der Bindungsstellen.

Um den Einfluss der Erweiterung des Kerns mit einer sterisch anspruchsvolleren Struktur auf das Absorptionsverhalten zu untersuchen, wurden neben den synthetisierten, beidseitig erweiterten Dn-Verbindungen auch einfach erweiterte Phenanthroperylene- und nicht erweiterte Perylenverbindungen untersucht (vgl. Kap. 3.1.1). Alle Spektren der Ester wurden durch Messungen experimentell ermittelt, während die Spektren der Perylen- und Phenanthroperyleneimide der Literatur entnommen wurden [15, 17, 142].



(a) Vergleich der Ester.

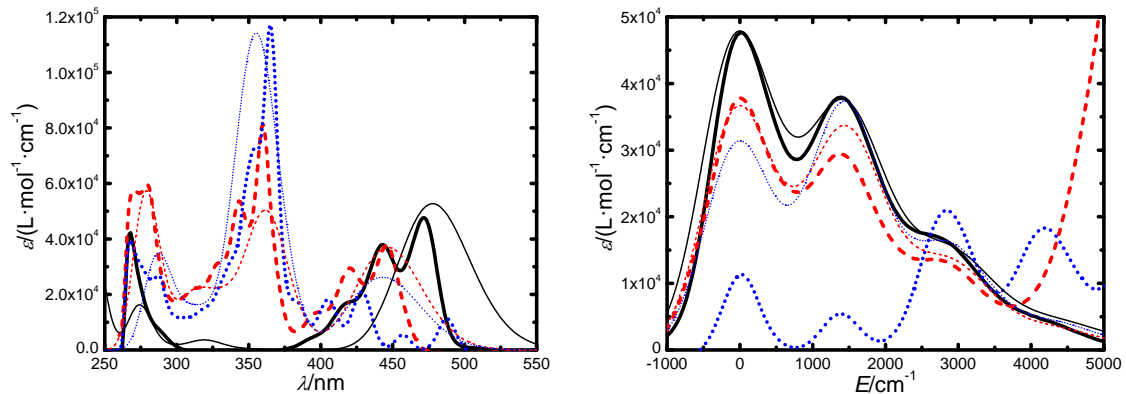
(b) Vergleich der Imide.

Abbildung 4.3: Normierte Absorptionsspektren von Pe-E_2^4 und Pe-I_{14}^2 (schwarze Linie), $\text{Ph-E}_{1;2}^6$ und $\text{Ph-I}_{6;10}^3$ (rote Striche) sowie $\text{Dn-E}_{2;6}^4$ und $\text{Dn-I}_{5;6}^2$ (blaue Punkte) gelöst in CHCl_3 (bzw. Toluol für Pe-I_{14}^2).

Es ist anhand der normierten Absorptionsspektren zu erkennen, dass durch die Erweiterung keine bathochrome Verschiebung auftritt. Sowohl die untersuchten Ester, als auch die untersuchten Imide zeichnen sich durch eine ähnliche Absorptionskante aus, unabhängig von der Größe des Kerns. Im Falle der Ester liegt diese bei $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ bzw. $\lambda \approx 550 \text{ nm}$ im Falle der Imide (siehe Abb. 4.3). Dafür steigt mit der Vergrößerung des Kerns die

Absorption im Bereich von $\lambda = 300\text{--}400$ nm stark an. Verdeutlicht wird dies durch die absoluten Absorptionsspektren der drei Ester Pe-E₂⁴, Ph-E_{1;2}⁶ und Dn-E₄⁴ (siehe Abb. 4.4(a)). Während das nicht erweiterte Pe-E₂⁴ in diesem Wellenlängenbereich keine Absorption aufzuweisen hat, befindet sich in diesem Bereich das Absorptionsmaximum des einfach erweiterten Ph-E_{1;2}⁶ mit einem molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{360\text{ nm}} \approx 80000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Beim zweifach erweiterten Dn-E₄⁴ kann eine weitere Verstärkung der Absorption beobachtet werden, sodass schließlich ein Wert von $\epsilon_{365\text{ nm}} \approx 120000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreicht wird. Es wurde ebenfalls untersucht, ob die Polarität der Lösungsmittel einen Einfluss auf das Absorptionsverhalten hat. Dazu wurden Messungen bei gleicher Konzentration in CHCl₃ und Toluol durchgeführt, wobei keine großen Änderungen beobachtet werden konnten (vgl. Anhang 6.2).

Ausgehend von den experimentell ermittelten Absorptionsspektren wurde mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie versucht, durch Simulationen dem Experiment ähnliche Spektren zu berechnen. Zuerst wurden dafür sog. vertikale Spektren ermittelt, welche die Hauptübergänge in den experimentellen Spektren darstellen sollen (siehe Abb. 4.4(a)). Die Übergänge im Bereich von $\lambda = 250\text{--}300$ nm sowie $\lambda = 325\text{--}400$ nm lassen sich sowohl bezüglich ihrer Wellenlänge als auch ihrer Intensität gut modellieren. Allerdings lassen sich die vibronischen Peaks im Wellenlängenbereich von $\lambda = 400\text{--}500$ nm nur schlecht durch diese Methode beschreiben. Daher wurden zusätzlich dynamische Berechnungen durchgeführt, welche die vibronischen Spektren besser darstellen sollen (4.4(b)). Dies gelingt recht gut für Pe-E₂⁴ und Ph-E_{1;2}⁶, jedoch zeigen sich noch erhebliche Differenzen zwischen Experiment und Berechnungen im Falle des Dn-E₄⁴.



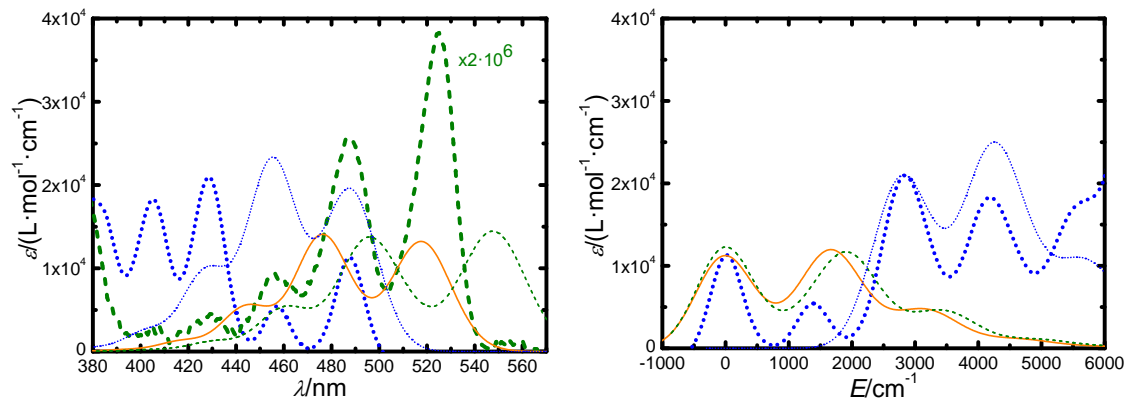
(a) Absolute Absorption und berechnete vertikale Spektren.

(b) Normierte vibronische Spektren.

Abbildung 4.4: Experimentell gemessene Absorptionsspektren (dick gedruckte Graphen) und berechnete vertikale (a) bzw. vibronische (b) Spektren (dünn gedruckte Graphen) von Pe-E_2^4 (schwarze Linien), $\text{Ph-E}_{1;2}^6$ (rote Striche), Dn-E_4^4 (blaue Punkte). Die vibronischen Spektren wurden auf das Maximum der Bande mit der längsten Wellenlänge bzw. niedrigsten Wellenzahl normiert ($E = 0 \text{ cm}^{-1}$).

Eine Erklärung für diese Unterschiede könnten Beimengungen des Monoanhydrids (Dn-A^1) bzw. Dianhydrids (Dn-A^2) sein. Aus diesem Grund wurden Spektren für Dn-A^1 , Dn-A^2 und Dn-E_4^4 berechnet (siehe Abb. 4.5). Würde man davon ausgehen, dass Dn-A^1 bzw. Dn-A^2 mit Dn-E_4^4 in einer Mischung vorliegt, ließe sich anhand der berechneten Spektren die vibronische Struktur im experimentellen Absorptionsspektrum des Dn-E_4^4 relativ gut modellieren. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde experimentell ein Dn-A^2 Spektrum gemessen, wobei die im Diagramm angegebenen Werte für den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ im Falle des Dn-A^2 aus Gründen der besseren Darstellbarkeit mit $2 \cdot 10^6$ multipliziert wurden. Dabei hat sich gezeigt, dass im Experiment das Dn-A^2 ein Maximum im wesentlich längerwelligen Bereich aufweist, als die vibronischen Peaks des Dn-E_4^4 (siehe Abb. 4.5(a)). Außerdem spricht gegen diese Vermutung, dass nach mehrmaligen Reinigungsschritten wie der Chromatographie und Umkristallisation kein Dn-A^2 mehr im Produkt vorhanden sein dürfte, da diese Schritte Substanzen mit geringer Löslichkeit, wie es bei Dn-A^2 der Fall ist, abtrennen würden. Ferner tritt diese ungewöhnliche vibronische Struktur auch beim $\text{Dn-I}_{5,6}^2$ auf, nur in einem längerwelligen Bereich. Daher ist anzunehmen, dass die Unterschiede zwischen Simulation und Experiment in den verwendeten Methoden zur Modellierung der vibronischen Struktur zu suchen sind und nicht

in Mischungen des Dn-E_4^4 mit den Mono- und Dianhydriden Dn-A^1 bzw. Dn-A^2 .



(a) Vibronische Spektren der Anhydride.

(b) Normierte vibronische Spektren der Anhydride.

Abbildung 4.5: Experimentell gemessene Absorptionsspektren (dick gedruckte Graphen) und berechnete vibronische (b) Spektren (dünn gedruckte Graphen) Dn-E_4^4 (blaue Punkte), Dn-A^1 (orange Linien) und Dn-A^2 (grüne Striche). Die Werte für das experimentell ermittelte Spektrum des Dn-A^2 wurden der Deutlichkeit halber mit $2 \cdot 10^6$ multipliziert. Die vibronischen Spektren wurden auf das Maximum der Bande mit der längsten Wellenlänge bzw. niedrigsten Wellenzahl normiert ($E = 0 \text{ cm}^{-1}$).

Anschließend wurde versucht mit Hilfe der Berechnungen, die für das Spektrum entscheidenden Molekülorbitale zu modellieren. Um die Rechenzeiten zu verkürzen, wurden dazu die Seitenketten möglichst kurz gehalten, da diese zumeist nicht das Absorptionsverhalten beeinflussen. Zum einen hat sich gezeigt, dass Pe-E_2^4 im Vergleich zu Pe-I_{14}^2 bereits eine leichte Deformation im aromatischen Kern aufweist (siehe Abb. 4.6). Durch diese Deformation unterscheiden sich HOMO und LUMO zwischen Pe-E_2^4 und Pe-I_{14}^2 . Die ausgedehnteren MOs im Pe-I_{14}^2 führen letztlich zu einer kleineren Bandlücke ΔE_{gap} , was schließlich die bathochrome Verschiebung des Pe-I_{14}^2 im Vergleich zum Pe-E_2^4 verursacht. Dies erklärt auch die flüssigkristallinen Eigenschaften der Perylentetraester, die bereits mit vergleichsweise kurzen Seitenketten beobachtet werden können [121]. Weitere Details zu den optimierten Molekülstrukturen können der Literatur entnommen werden [17].

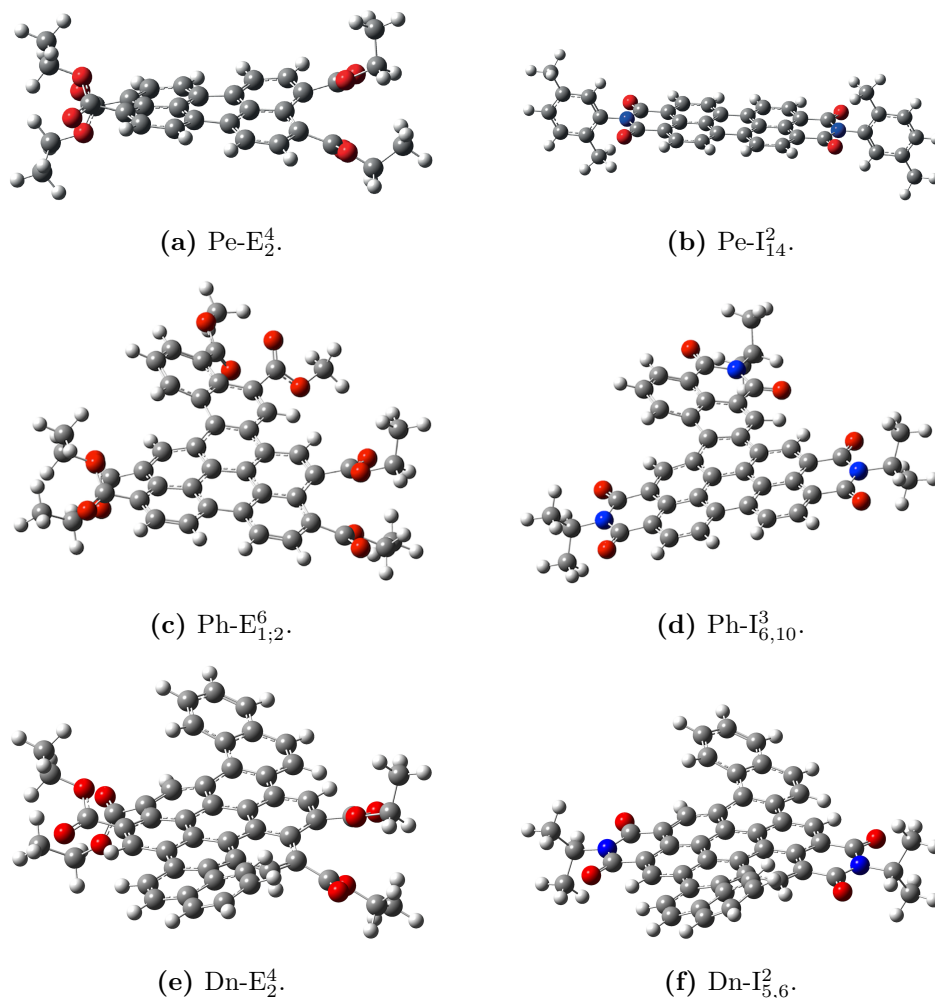


Abbildung 4.6: Dreidimensionale Molekülstrukturen unter Berücksichtigung sterischer Hinderung [17].

Durch die Simulationen hat sich gezeigt, dass sich die HOMOs und LUMOs der Verbindungen aufgrund der Erweiterung des Kerns nur geringfügig ändern. Dies kann durch einen Vergleich der Orbitale des Pe-E_2^4 und Dn-E_2^4 verdeutlicht werden (siehe Abb. 4.7 (a) und 4.8 (b)). Der größte Unterschied besteht jedoch, wie bereits erwähnt, in der starken Absorption im ultravioletten Spektralbereich. Diese wird durch das Auftreten von Molekülorbitalen verursacht, welche die Elektronendichte von den inneren Bereichen des Kerns in die äußeren Bereiche der Naphthol-Erweiterung(en) verschiebt bzw. umgekehrt die Elektronendichte von den äußeren in die inneren Bereiche des Kerns verlagert. Diese sog. *Charge-Transfer-Molekülorbitale* (CTMO) sind am Beispiel des $\text{Ph-E}_{1;2}^6$ in Abbildung 4.7 (c) illustriert. Analog zu den dargestellten Orbitalen der Ester wurden auch die Imide modelliert (siehe Abb. 4.8), welche im Prinzip das gleiche Verhalten zeigen.

Die genaueren Details der hier verwendeten Simulationen und Berechnungen können der Literatur entnommen werden [17].

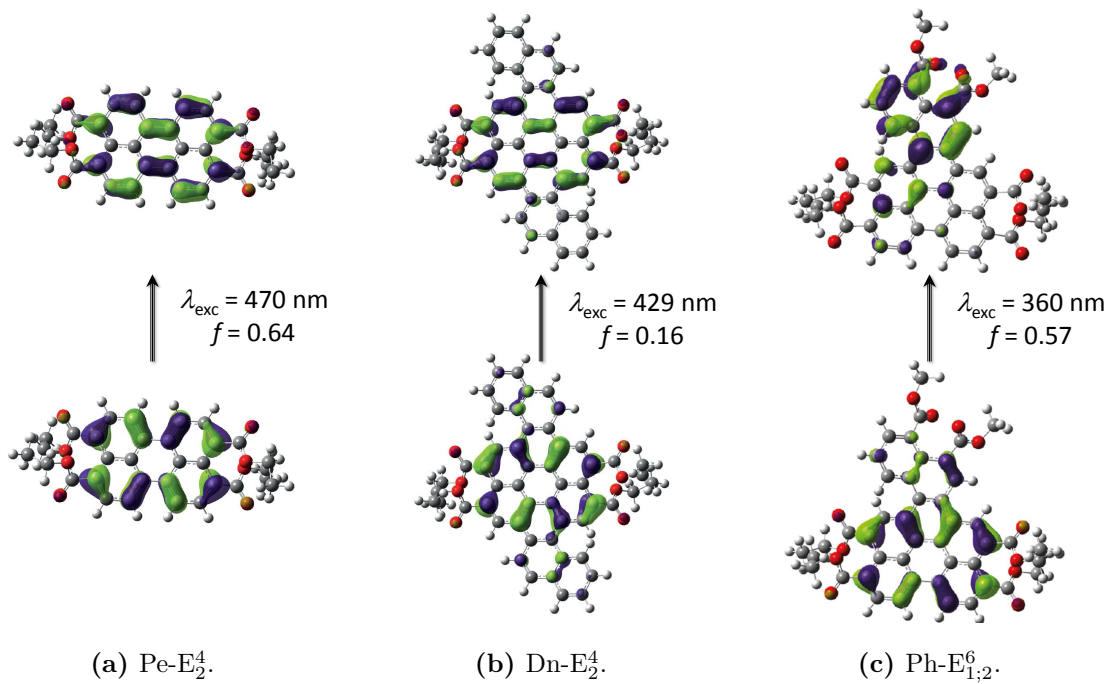


Abbildung 4.7: Modellierte HOMOs und LUMOs des Pe-E_2^4 und Dn-E_2^4 sowie CTMOs des $\text{Ph-E}_{1;2}^6$, mit benötigter Anregungswellenlänge λ_{exc} und Oszillatorstärke f [17].

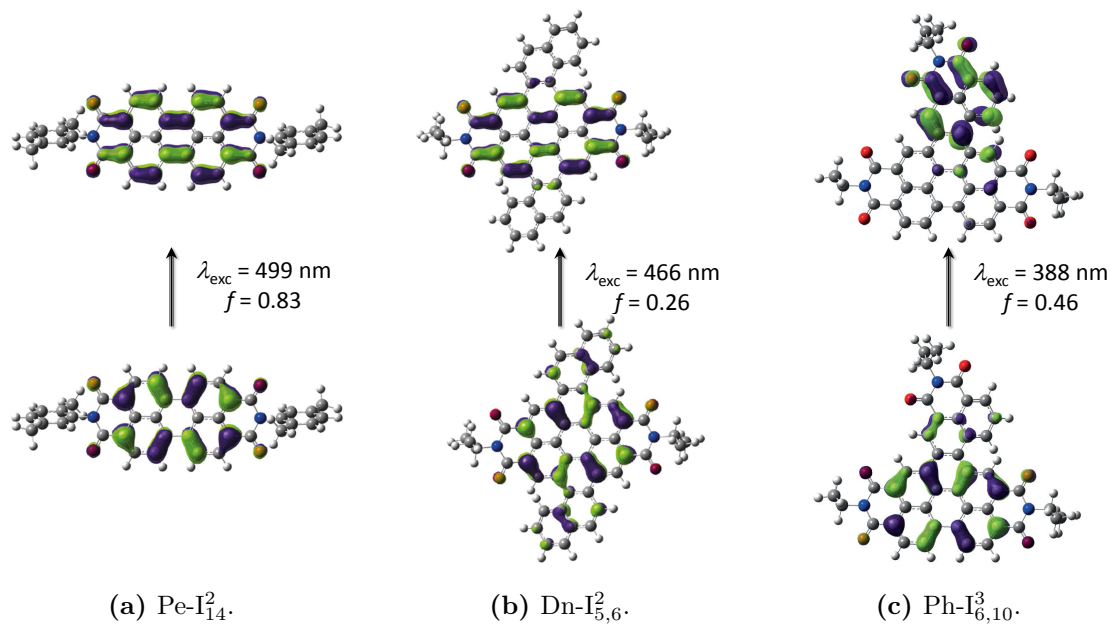


Abbildung 4.8: Modellierte HOMOs und LUMOs des Pe-I_{14}^2 und $\text{Dn-I}_{5,6}^2$ sowie CTMOs des $\text{Ph-I}_{6,10}^3$, mit benötigter Anregungswellenlänge λ_{exc} und Oszillatorstärke f [17].

4.1.2 Fluoreszenzspektroskopie

Als weitere spektroskopische Untersuchungsmethode kam die Fluoreszenzspektroskopie zur Anwendung, wobei das Spektrometer QM 2000-4 eingesetzt wurde (siehe Abb. 3.5). Auch hier zeigt sich die charakteristische bathochrome Verschiebung in den Emissionsspektren des Diimids bezüglich der Tetraester, die wie in der Absorption im sichtbaren Spektralbereich bei $\Delta\lambda = 60$ nm liegt (siehe Abb. 4.9).

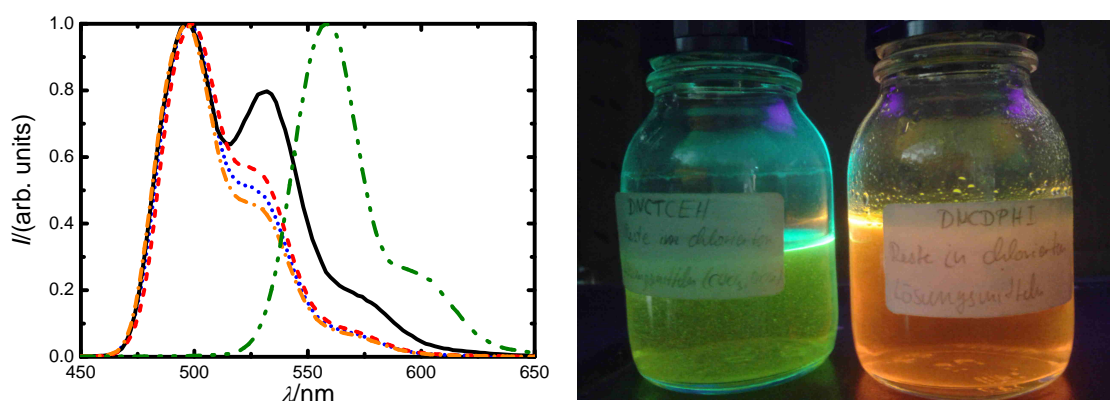


Abbildung 4.9: Normierte Fluoreszenzspektren und Aufnahme der in CHCl_3 gelösten Dn-Verbindungen unter UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 366$ nm; links Ester, rechts Imid). Dn-E $_2^4$ (schwarze Linie), Dn-E $_4^4$ (rote Striche), Dn-E $_{2,6}^4$ (blaue Punkte), Dn-E $_{4,8}^4$ (orange Striche und Punkte), Dn-I $_{5,6}^2$ (grüne Striche und Punkte).

Ferner zeigen sich größere Unterschiede innerhalb der Tetraester. So haben alle Verbindungen dieser Gruppe ihr Hauptmaximum bei $\lambda_{\text{em,max1}} = 496$ nm und zwei Nebenmaxima bei $\lambda_{\text{em,max2}} = 530$ nm bzw. $\lambda_{\text{em,max3}} = 560$ nm. Allerdings nimmt die relative Intensität der Nebenmaxima bei längeren Seitenketten ab. Eine mögliche Erklärung ist die verbesserte Löslichkeit durch längere Ketten. Während vom Dn-E $_2^4$, das relativ kurze Ethylketten vorzuweisen hat, nur sehr verdünnte Lösungen untersucht werden konnten, sind beim Dn-E $_{2,6}^4$ aufgrund der verbesserten Löslichkeit wesentlich konzentriertere Lösungen untersucht worden. Dies würde die Formierung von sog. Excimeren ermöglichen, welche neben einer bathochromen Verschiebung, die jedoch erst bei hochkonzentrierten Lösungen oder Feststoffen auftritt, auch die Intensität der vibronischen Übergänge reduzieren (vgl. Kap. 2.3).

4.1.3 Vergleich von Pe-E₂⁴, Ph-E_{1;2}⁶ und Dn-E₄⁴ in Lösung

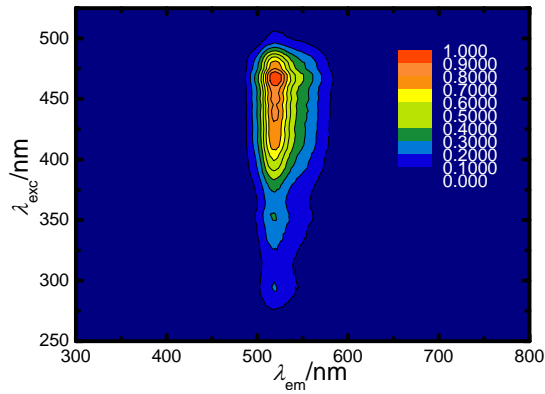
Eine wesentlich detailliertere Untersuchung der Fluoreszenzspektren wurde für Pe-E₂⁴, Ph-E_{1;2}⁶ und Dn-E₄⁴ durchgeführt. Analog zu den Absorptionsspektren konnte man auch bei der Fluoreszenz deutliche Unterschiede beobachten. Dabei betrifft dies jedoch hauptsächlich die Anregungsspektren und nicht die Emission (siehe Abb. 4.10). Liegen die Substanzen in gelöster Form vor, so emittieren sie im Bereich von $\lambda = 475 - 525$ nm. Das Ph-E_{1;2}⁶ zeigt eine gewisse hypsochrome Verschiebung im Vergleich zu den anderen Estern, die vermutlich mit der erhöhten Anzahl an Estergruppen erklärt werden kann. Allerdings ist kein allgemeiner Trend, wie etwa eine Verschiebung des Emissionsmaximums in Abhängigkeit der Größe des Kerns, zu erkennen.

Neben dem Hauptemissionsbereich ist bei den untersuchten Substanzen eine schwächere Emission im Bereich von $\lambda = 300 - 400$ nm festzustellen. Allerdings dürfte diese Emission auf das verwendete Lösungsmittel zurückgehen, da bei späteren Messungen unter Verwendung von hochreinem Lösungsmittel diese Emission nicht mehr messbar war.

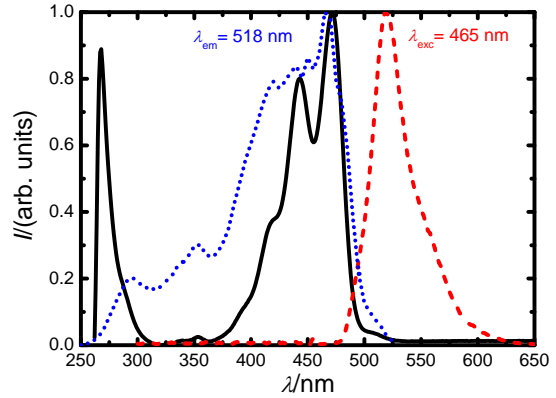
Wie bereits erwähnt, zeigen sich bei den Anregungsspektren der Ester deutlichere Abweichungen untereinander. Mit zunehmender Größe des Kerns kann man eine signifikant erhöhte Anregung im UV-Bereich beobachten. Da diese Anregung im selben Wellenlängenbereich stattfindet, in dem die durch CTMOs verursachte UV-Absorption beobachtet werden kann, ist es naheliegend anzunehmen, dass die CTMOs unter Berücksichtigung von Kashas Gesetz zur Emission im sichtbaren Spektralbereich beitragen (vgl. Kap. 2.3). Besonders durch den Vergleich der Differenzen zwischen Emissions- und Anregungsmaximum wird der Einfluss der CTMOs auf das Fluoreszenzverhalten unterstrichen (Gl. 4.1 und Tab. 4.1). Dabei gilt:

$$\Delta\lambda_{PS} = \lambda_{em,max} - \lambda_{exc,max} \quad (4.1)$$

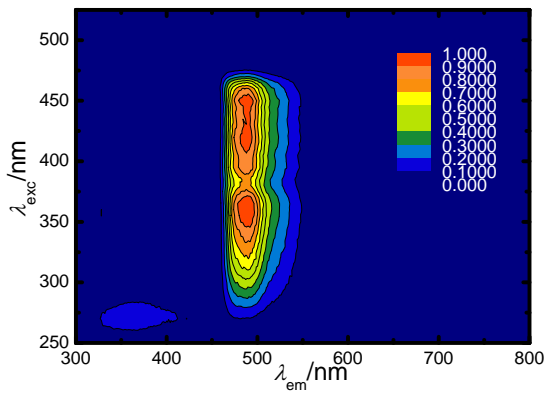
mit $\lambda_{em,max}$ als Wellenlänge des Emissionsmaximums bei maximaler Anregung, $\lambda_{exc,max}$ als Wellenlänge des Anregungsmaximums bei maximaler Emission sowie $\Delta\lambda_{PS}$ als Stokes- bzw. Pseudo-Stokes-Verschiebung. Da bei den erweiterten Substanzen die Absorption und Emission über mehrere verschiedene Energieniveaus abläuft, sollte man statt von einer Stokes-Verschiebung von einer Pseudo-Stokes-Verschiebung sprechen [143–145].



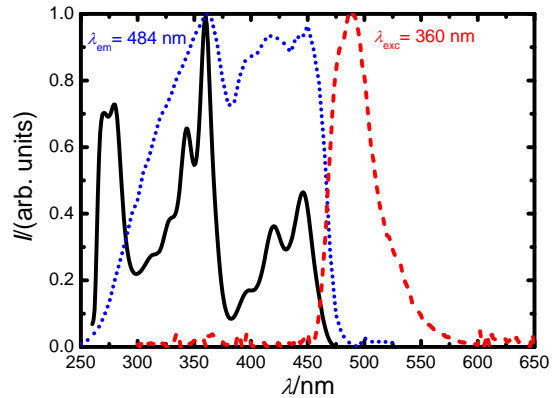
(a) Konturdiagramm Pe-E₂⁴.



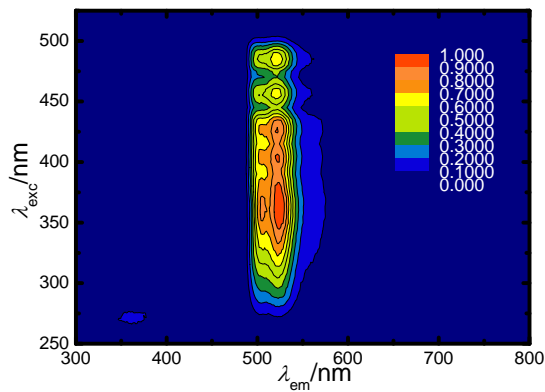
(b) Absorption und Querschnittsspektren.



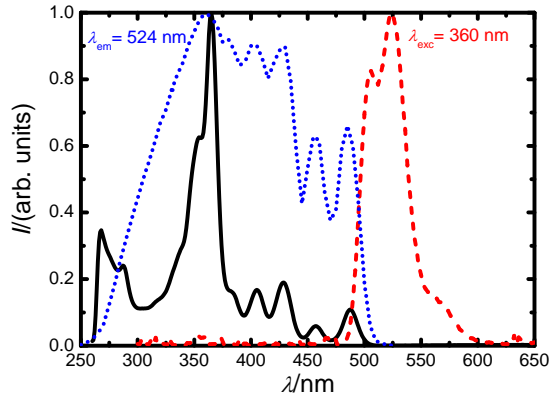
(c) Konturdiagramm Ph-E_{1,2}⁶.



(d) Absorption und Querschnittsspektren.



(e) Konturdiagramm Dn-E₄⁴.



(f) Absorption und Querschnittsspektren.

Abbildung 4.10: Normierte Fluoreszenz mit Anregung λ_{exc} aufgetragen gegen Emission λ_{em} (a, c, e) und Absorption (schwarze Linie), maximale Emissions- (rote Striche) sowie maximale Anregungsspektren (blaue Punkte)(b, d, f) von Pe-E₂⁴, Ph-E_{1,2}⁶ und Dn-E₄⁴ gelöst in CHCl₃. Die Wellenlängen der Anregung bzw. Emission bei der die Querschnittsspektren durch das Maximum gemessen wurden, sind den Diagrammen zu entnehmen.

Verdeutlicht wird dies, wenn die ablaufenden Vorgänge bei der Absorption und Fluoreszenz in einem Termschema der relevanten Energieniveaus zusammengefasst werden (siehe Abb. 4.17). Die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Werte für $\Delta\lambda_{\text{PS}}$ zeigen, wie durch die sukzessive Erweiterung des Kerns die Stokes- bzw. Pseudo-Stokes-Verschiebung von 53 nm (Pe-E₂⁴) auf letztlich 164 nm (Dn-E₄⁴) zunimmt.

Ein weiterer Aspekt, der verglichen wurde, ist die Intensität der Emissionen. Dazu wurden Spektren von Lösungen in CHCl₃ bei gleicher Konzentration ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und gleichen Messparametern (Anregungsintensität, Detektorsensibilität) gemessen (Abb. 4.11). Als Anregungswellenlänge wurde das Maximum der Absorption gewählt. Die aufgetragenen Emissionsspektren wurden auf das Maximum des Pe-E₂⁴ normiert, da es sich durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi = 0.99$ auszeichnet [67].

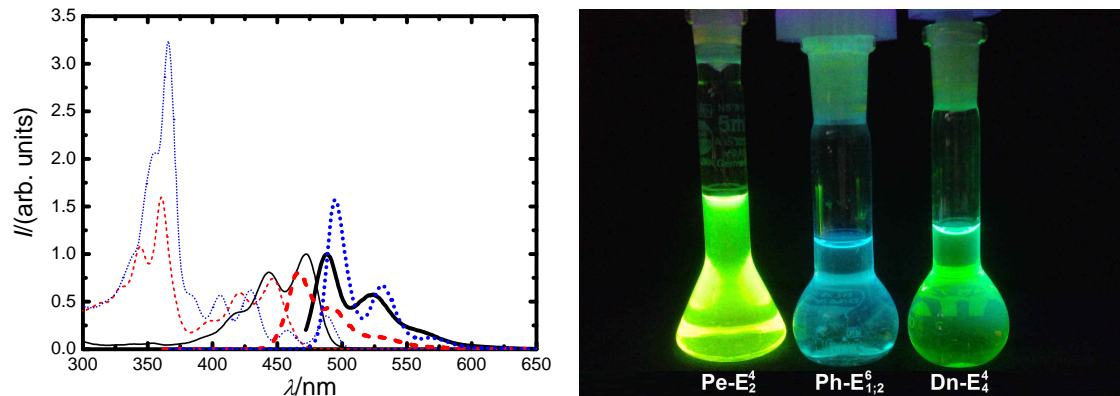


Abbildung 4.11: Auf Pe-E₂⁴ normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren (dünne bzw. dicke Linien) und Aufnahme der in CHCl₃ gelösten Ester unter UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$). Pe-E₂⁴ (schwarze Linie, $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$), Ph-E_{1,2}⁶ (rote Striche, $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$), Dn-E₄⁴ (blaue Punkte, $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$).

Durch diese Form der Auftragung lassen sich die Intensitäten der Fluoreszenzemission miteinander vergleichen (siehe Tab. 4.1). Außerdem lassen sich Aussagen über die relativen Verhältnisse zwischen Absorption und Emissionsintensität treffen. Dabei gilt:

$$\psi = \frac{I(\lambda_{\text{max,em}})}{I_{\text{Pe-E}_2^4}(\lambda_{\text{max,em}})} \quad (4.2)$$

mit ψ als relatives Verhältnis der maximalen Emissionsintensitäten bezogen auf Pe-E₂⁴, $I(\lambda_{\text{max,em}})$ als maximale Emissionsintensität und $I_{\text{Pe-E}_2^4}(\lambda_{\text{max,em}})$ als maximaler Emissionsintensität des Pe-E₂⁴.

Außerdem gilt:

$$\phi = \frac{I(\lambda_{\max,em})}{I(\lambda_{\max,abs})} \quad (4.3)$$

mit ϕ als Verhältnis zwischen Absorption und Emissionsintensität - nicht zu verwechseln mit der Quantenausbeute Φ (vgl. Gl. 2.9; für Pe-E₂⁴ auf $\phi = 1.0$ normiert), $I(\lambda_{\max,em})$ als maximaler, relativer Emissionsintensität und $I(\lambda_{\max,abs})$ als maximaler, relativer Absorption.

Tabelle 4.1: Auflistung der Emissions- und Anregungsmaxima, der Pseudo-Stokes-Verschiebung $\Delta\lambda_{PS}$, der relativen Intensitäten der Emission bezogen auf Pe-E₂⁴ und dem relativen Verhältnis ϕ zwischen Emission und Absorption.

Substanz	$\lambda_{em,max}/nm$	$\lambda_{exc,max}/nm$	$\Delta\lambda_{PS}/nm$	$\psi = \frac{I(\lambda_{\max,em})}{I_{Pe-E_2^4}(\lambda_{\max,em})}$	$\phi = \frac{I(\lambda_{\max,em})}{I(\lambda_{\max,abs})}$
Pe-E ₂ ⁴	518	465	53	1.00	1.00
Ph-E _{1,2} ⁶	484	360	124	0.80	0.51
Dn-E ₄ ⁴	524	360	164	1.57	0.49

Es zeigt sich, dass man durch die Erweiterung des Kerns von einer Abnahme des Emissions-Absorptions-Verhältnisses ϕ von einem Wert im Bereich von 1.0 auf 0.5 ausgehen kann. Gleichzeitig profitieren die erweiterten Substanzen jedoch von der Tatsache, dass die starke Absorption im UV-Bereich zur Emission im sichtbaren Wellenlängenbereich beiträgt. Dadurch ergeben sich letztlich Fluoreszenzintensitäten, die relativ zum Pe-E₂⁴ höher liegen, als es die Werte für ϕ erwarten lassen (siehe Abb. 4.11(a) und Tab. 4.1). Dies zeigt sich besonders deutlich am Dn-E₄⁴, welches trotz eines Verhältnisses von $\phi = 0.49$ eine Fluoreszenzintensität aufzuweisen hat, die 57% über der Intensität des Pe-E₂⁴ liegt ($\psi = 1.57$). Wie bei der Absorption wurde auch bei der Fluoreszenz der Einfluss der Polarität der Lösungsmittel untersucht. Tendenziell sind die Lösungsmiteleinflüsse bei der Fluoreszenz stärker als bei der Absorption. Trotzdem konnten keine bzw. nur sehr geringe Unterschiede bei der Lage der Fluoreszenzmaxima bzw. der -intensitäten ermittelt werden (vgl. Anhang 6.2). Auch hier wurden CHCl₃- und Toluol-Lösungen bei gleicher Konzentration verglichen. Die Untersuchung der Fluoreszenzspektren erfolgte mit derselben Methodologie wie bei der Bestimmung der vibronischen Peaks im Absorptionsspektrum (vgl. Kap. 4.1.1), unter der Annahme, dass Kashas Gesetz gilt (vgl. Kap. 2.3). Auf diese Weise lassen sich die

experimentell ermittelten Emissionsspektren relativ gut modellieren, obwohl es bei der Simulation von Fluoreszenzspektren in der Regel zu größeren Abweichungen kommt. Für eine genauere Beschreibung der Berechnungen sei auf die Literatur verwiesen [146].

4.1.4 Vergleich von Pe-E₂⁴, Ph-E_{1;2}⁶ und Dn-E₄⁴ als Feststoff

Bei der Fluoreszenz zeigen sich Unterschiede, die von der Konzentration einer Lösung bzw. dem Aggregatzustand im Allgemeinen abhängen (vgl. Kap. 2.3). Um dies genauer zu untersuchen, war ein Vergleich der Emissionsspektren verschieden konzentrierter Lösungen in CHCl₃ und von Nanoschichten des Pe-E₂⁴, Ph-E_{1;2}⁶ und Dn-E₄⁴ notwendig. Die Nanoschichten wurden sowohl mittels SC als auch mittels TVD aufgetragen. Die dabei resultierenden Schichten hatten eine Dicke im Bereich von $d_{\text{OSC}} = 50 - 100$ nm und wurden im Fluoreszenzspektrometer in einer 180°-Anordnung untersucht (siehe Abb. 3.5).

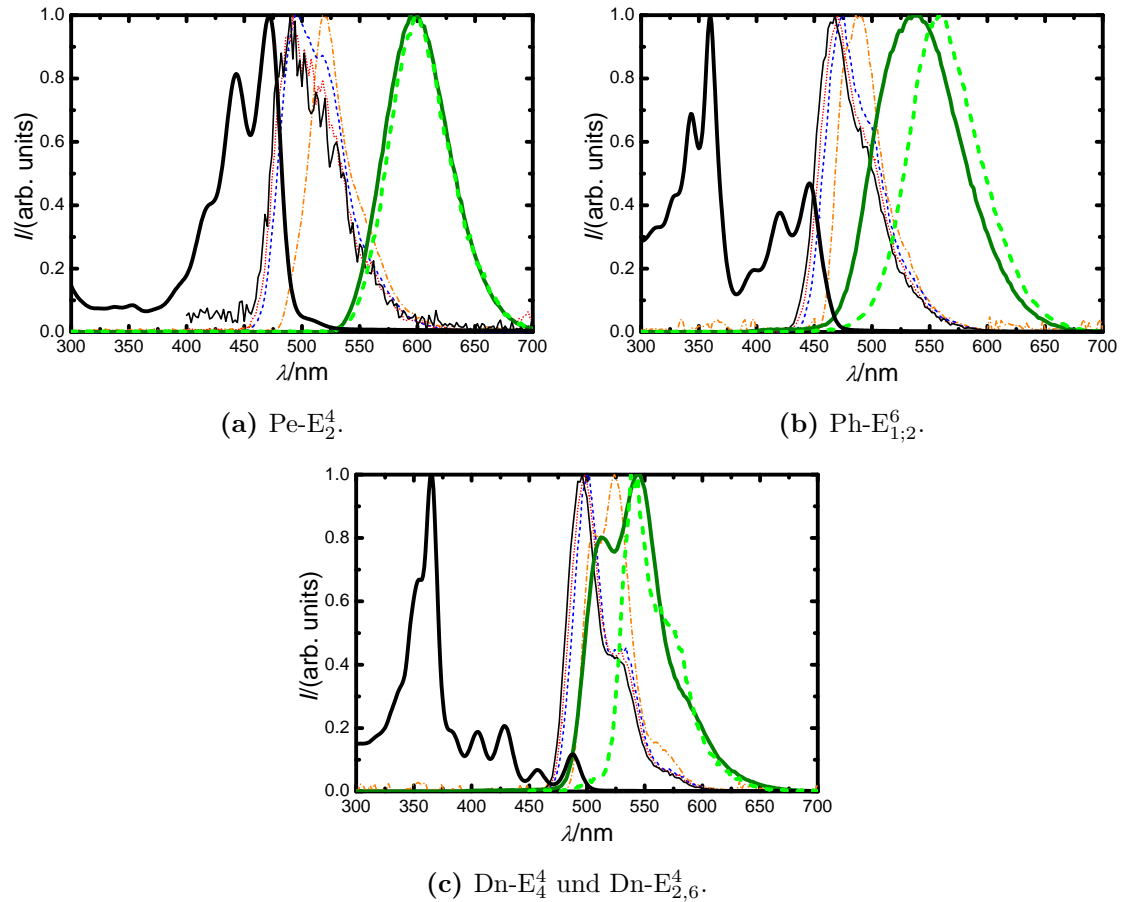


Abbildung 4.12: Normierte Absorptions- (dicke schwarze Linie) und normierte Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Konzentrationen ($c = 4 \cdot 10^{-7}$ M (dünne schwarze Linie), $c = 1 \cdot 10^{-5}$ M (dünne rote Punkte), $c = 2 \cdot 10^{-5}$ M (dünne blaue Striche), $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M (dünne orange Striche und Punkte)) und als Nanoschichten aufgetragen mittels SC (dicke dunkelgrüne Linie) und TVD (dicke grüne Striche). Da Dn-E_4^4 nicht verdampft werden konnte, wurde stattdessen das längerkettige $\text{Dn-E}_{2,6}^4$ mittels TVD aufgetragen.

Allgemein lässt sich erkennen, dass mit zunehmender Konzentration der Lösungen eine bathochrome Verschiebung der Emissionsspektren auftritt und die größte Verschiebung bei den Nanoschichten zu beobachten ist (siehe Abb. 4.12). Für die bathochrome Verschiebung der konzentrierteren Lösungen könnte man den Effekt der Excimerbildung heranzuführen. Allerdings sollte beachtet werden, dass sich die Emissions- und Absorptionsspektren der Lösungen in einem Wellenlängenbereich von ca. 50 - 70 nm überlappen. Daher ist es wahrscheinlicher, dass die bathochrome Verschiebung der konzentrierten Lösungen auf den Effekt der Selbstabsorption zurückzuführen ist.

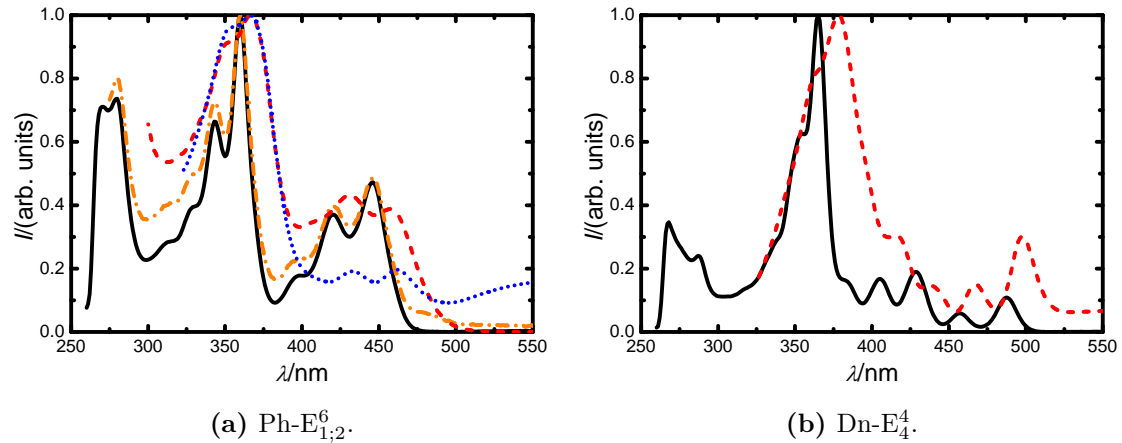


Abbildung 4.13: Normierte Absorptionsspektren der Ester in CHCl_3 gelöst (schwarze Linie), als Nanoschichten aufgetragen mittels SC (rote Striche) bzw. TVD (blaue Punkte) und nach Auftragung mittels TVD erneut in CHCl_3 gelöst (orange Striche und Punkte).

Bei den Nanoschichten fällt die Selbstabsorption als Hauptursache für die bathochrome Verschiebung aus, da keine nennenswerte Überlappung zwischen Emissions- und Absorptionsspektren zu beobachten ist. Um eine mögliche Reaktion der Substanzen beim thermischen Aufdampfen oder im festen Aggregatzustand im Allgemeinen auszuschließen, wurden Absorptionsspektren der Nanoschichten gemessen. Bleibt das Absorptionsspektrum unverändert, so bleibt nur noch die Bildung von Excimeren als wahrscheinlichste Erklärung für die bathochrome Verschiebung. Diese Messungen wurden bereits für Pe-E_2^4 in früheren Studien durchgeführt [71]. Bei den Nanoschichten des $\text{Ph-E}_{1,2}^6$ und Dn-E_4^4 zeigen sich nur eine geringe bathochrome Verschiebung und spektrale Verbreiterung. Insbesondere das erneut in CHCl_3 gelöste $\text{Ph-E}_{1,2}^6$ zeichnet sich durch ein nahezu identisches Absorptionsverhalten aus, was eine Veränderung der Struktur durch das thermische Verdampfen widerlegt und sich mit ähnlichen Experimenten aus der Literatur deckt (siehe Abb. 4.13) [15]. Da Dn-E_4^4 nicht thermisch verdampfen konnte, entfielen diese Messungen.

Den Emissionsspektren lassen sich die Farbkoordinaten entnehmen, womit sich die Farbwahrnehmung besser einschätzen lässt. Dies ist vor allem von Bedeutung, sollten diese Substanzen als Emittiermaterialien in OLEDs oder als Fluoreszenzfarbstoffe in organischen Lasern zum Einsatz kommen. Als Grundlage dient das CIE-Normvalenzsystem aus dem Jahr 1931.

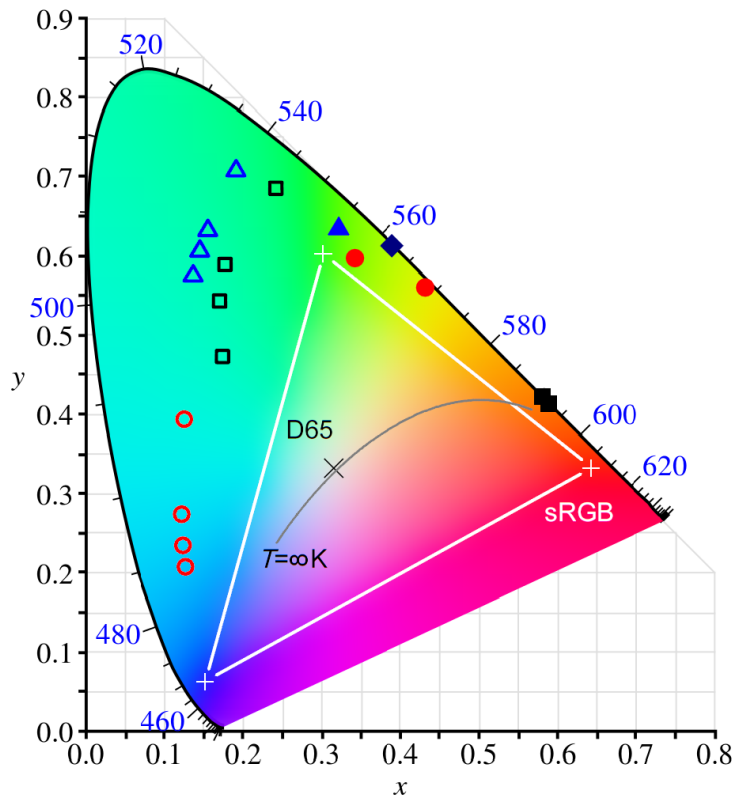


Abbildung 4.14: CIE-Farbraum der in Abb. 4.12 dargestellten Emissionsspektren für Pe-E_2^4 (schwarze Quadrate), $\text{Ph-E}_{1,2}^6$ (rote Kreise), Dn-E_4^4 (blaue Dreiecke) und $\text{Dn-E}_{2,6}^4$ (dunkelblauer Rombus). Offene Symbole stehen für Lösungen, gefüllte Symbole für Nanoschichten. Ferner sind der sRGB-Farbraum (weiß umrandetes Dreieck), der D65-Weißpunkt (schwarzes Kreuz) und die Kurve der schwarzen Strahler (graue Linie) dargestellt [147, 148]. Die genauen Farbkoordinaten können dem Anhang 6.2 entnommen werden.

Vor allem die bathochrome Verschiebung zwischen Lösungen einer geringen Konzentration ($c = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) und den Nanoschichten hat deutliche Veränderungen in der Farbwahrnehmung zur Folge (siehe Abb. 4.14 und Tab. 4.2). Ausgehend von den bestimmten Farborten lässt sich bereits abschätzen, dass sich die untersuchten Substanzen als Beleuchtungsmittel nur im Zusammenspiel mit Emitttern im bläulichen Spektralbereich betreiben lassen, falls ein Farbort auf der Kurve der schwarzen Strahler oder sogar auf dem Weißpunkt erzielt werden soll [50]. Außerdem liegen die Farborte außerhalb des weitverbreiteten Standard-RGB-Farbraums (sRGB), was prinzipiell eine erhöhte Anzahl an darstellbaren Farben bedeuten würde. Allerdings bietet sich nur das Dn-E_4^4 als Grün-Ersatz an, da es den aufgespannten Farbraum tatsächlich leicht vergrößern würde. Beim $\text{Ph-E}_{1,2}^6$ und Pe-E_2^4 wäre dies ohne weitere Modifikationen, wie Mischungen mit anderen Emitttermaterialien oder

eine Einbettung in einen Mikroresonator, nicht der Fall [41, 99, 149].

Vergleicht man die Ester untereinander, so stellt sich heraus, dass mit zunehmender Größe des Kerns, das Ausmaß der bathochromen Verschiebung abnimmt. Laut Stevens und Ban gibt es einen Zusammenhang zwischen der Bildung von Excimeren und dem Abstand der einzelnen Moleküle zueinander (vgl. Kap. 2.3) [70]. Im Falle von kolumnar angeordneten Kristallen, bzw. Flüssigkristallen wird dabei vom interplanaren Abstand d gesprochen. Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen, wurden die intermolekularen, bzw. interplanaren Abstände d der Substanzen mit Hilfe der Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) bestimmt (siehe Abb. 4.15). Zusätzlich wurden Messwerte aus der Literatur herangezogen, wobei auch Unterschiede zwischen getemperten und nicht getemperten Proben des Ph-E_{1,2}⁶ gemacht werden (siehe Tab. 4.2). Dies ist bei der Art der Nanoschichtauftragung (SC bzw. TVD) von Bedeutung.

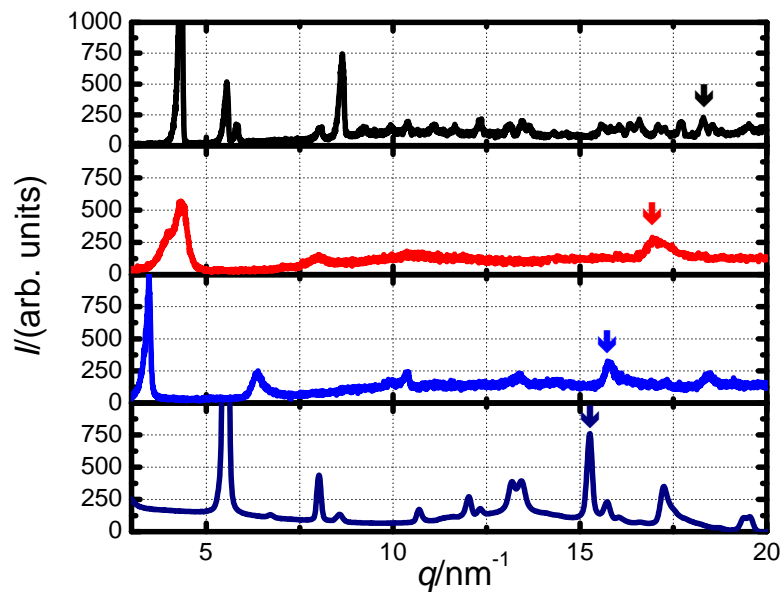


Abbildung 4.15: Diffraktogramm des Pe-E₂⁴ (schwarz), Ph-E_{1,2}⁶ (rot), Dn-E₄⁴ (blau) und Dn-E_{2,6}⁴ (dunkelblau). Die als interplanarer Abstand interpretierten Reflexe sind durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Die Reflexe mit der größten Intensität im Bereich von $q = 15 - 20 \text{ nm}^{-1}$ in den aufgenommenen Diffraktogrammen wurden als interplanarer Abstand d interpretiert (Abb. 4.15). Beim Pe-E₂⁴ ist das Signal-Rausch-Verhältnis ungünstig, trotzdem lässt sich nach der oben beschriebenen Methode ein Reflex mit der vergleichsweise größten Intensität bei $q = 18.30 \text{ nm}^{-1}$ identifizieren, was mit dem Literaturwert übereinstimmt. Ferner lässt

sich wie folgt aus q der Abstand d bestimmen:

$$d = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{q} \quad (4.4)$$

mit d als Abstand, $n \in \mathbb{N}$ und q als Betrag des Streuvektors \vec{q} .

Um das Ausmaß der durch Excimerbildung verursachten bathochromen Verschiebung zu quantifizieren, wird angenommen, dass bei den Lösungen mit der niedrigsten Konzentration ($c = 1 \cdot 10^{-7}$ M) nur Monomerfluoreszenz auftritt. Die Differenz zwischen den Maxima der Emissionen der niedrig konzentrierten Lösung $\lambda_{\max,m}$ und der Nanoschicht $\lambda_{\max,ex}$ wird als bathochrome Verschiebung durch Excimere $\Delta\lambda_{\text{Shift}}$ bezeichnet (siehe Gl. 4.5).

$$\Delta\lambda_{\text{Shift}} = \lambda_{\max,ex} - \lambda_{\max,m} \quad (4.5)$$

Schließlich lässt sich die bathochrome Verschiebung als eine Energiedifferenz ΔE_{Shift} beschreiben, indem die Maxima der Excimer- bzw. Monomerfluoreszenz in Elektronenvolt umgerechnet werden (siehe Gl. 4.6).

$$\Delta E_{\text{Shift}} = \Delta H_A + \Delta E_R = \Delta E_m - \Delta E_{ex} \quad (4.6)$$

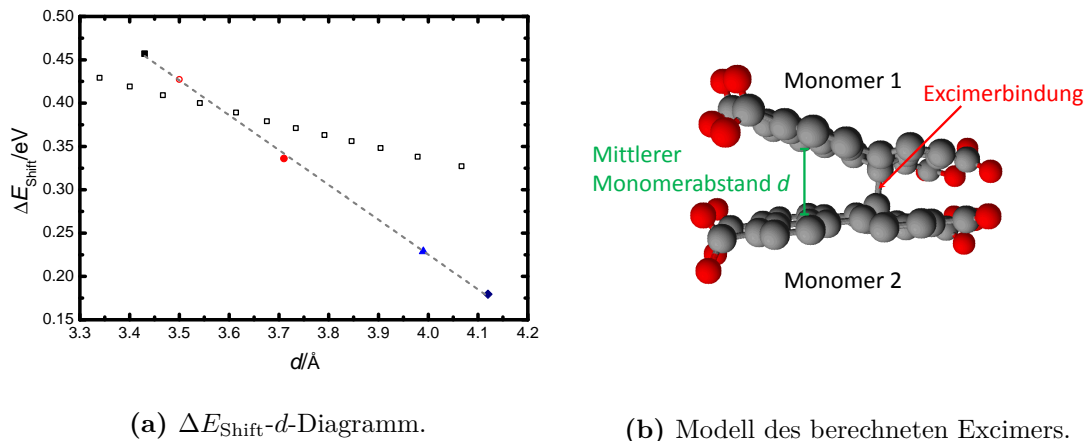
Dies hat den Vorteil, dass sich ein Zusammenhang zwischen den Maxima der verschiedenen Fluoreszenzarten und den im Kapitel 2.3 beschriebenen Größen ΔE_R und ΔH_A herstellen lässt (siehe Abb. 2.6).

Tabelle 4.2: Mittels XRD ermittelte und der Literatur entnommene Werte für die interplanaren Abstände d und der spektralen Verschiebungen $\Delta\lambda_{\text{Shift}}$ bzw. ΔE_{Shift} [15, 150].

Substanz	Zustand	$q_{\text{exp}}/\text{nm}^{-1}$	$d_{\text{exp}}/\text{Å}$	$d_{\text{lit}}/\text{Å}$	$\Delta\lambda_{\text{Shift}}/\text{nm}$	$\Delta E_{\text{Shift}}/\text{eV}$
Pe-E ₂ ⁴	nicht getempert	18.30	3.43	3.45	108	0.46
Ph-E _{1;2} ⁶	getempert	-	-	3.50	90	0.43
Ph-E _{1;2} ⁶	nicht getempert	16.99	3.71	3.70	68	0.34
Dn-E ₄ ⁴	nicht getempert	15.74	3.99	-	50	0.23
Dn-E _{2,6} ⁴	nicht getempert	15.27	4.12	-	39	0.18

Bei den bereits in früheren Studien untersuchten Substanzen zeigt sich eine große Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten Abständen d_{exp} und den entsprechenden Literaturwerten d_{lit} . Außerdem zeigen sich größere Unterschiede zwischen getempertem und nicht getempertem Ph-E_{1,2}⁶. Während beim nicht getemperten Ph-E_{1,2}⁶ ein interplanarer Abstand von $d = 3.71 \text{ \AA}$ ermittelt wurde, wird durch das Tempern der Abstand auf $d = 3.50 \text{ \AA}$ reduziert. Dies wurde mit der Bildung eines dichteren Films erklärt [15]. Interessanterweise vergrößert sich auch die bathochrome Verschiebung von $\Delta E_{\text{Shift}} = 0.34 \text{ eV}$ auf $\Delta E_{\text{Shift}} = 0.43 \text{ eV}$, falls Ph-E_{1,2}⁶ thermisch verdampft (TVD), statt aus einer Lösung aufgeschleudert (SC) wird (siehe Abb. 4.12 (b) und Tab. 4.2). Gleichzeitig wird Ph-E_{1,2}⁶ bei einer Temperatur von $T \approx 230 \text{ }^\circ\text{C}$ thermisch verdampft, was in etwa der in der Literatur angegebenen Temperatur des Temperns entspricht [15]. Daher ist davon auszugehen, dass durch die Methode der Nanoschichtherstellung unterschiedlich dichte und somit bei unterschiedlichen Wellenlängen emittierende Filme entstehen (vgl. Kap. 4.4.2).

Der Trend, dass mit größerem interplanarem Abstand d die bathochrome Verschiebung ΔE_{Shift} zunimmt, ist bereits in Tabelle 4.2 zu erkennen, wird allerdings erst durch Auftragung von ΔE_{Shift} gegen den Abstand d richtig verdeutlicht (Abb. 4.16). Ein klarer linearer Zusammenhang zwischen interplanarem Abstand d und der bathochromen Verschiebung ΔE_{Shift} kann beobachtet werden (mit $R^2 = 0.9989$). Der Abstand d , daraus folgend die bathochrome Verschiebung ΔE_{Shift} und damit die Farbwahrnehmung können letztlich sowohl durch die sterische Hinderung des Kerns, der Seitenketten, einer Kombination aus beidem oder durch die Auftragungsmethode auf das Substrat variiert werden.

(a) $\Delta E_{\text{Shift}}-d$ -Diagramm.

(b) Modell des berechneten Excimers.

Abbildung 4.16: (a) Spektrale Verschiebung ΔE_{Shift} aufgetragen gegen den interplanaren Abstand d von Pe-E₂⁴ (schwarzes Quadrat), getempertem Ph-E_{1;2}⁶ (roter Ring), nicht getempertem Ph-E_{1;2}⁶ (roter Kreis), Dn-E₄⁴ (blaues Dreieck), Dn-E_{2,6}⁴ (dunkelblauer Rhombus), die durch Simulationen ermittelten Ergebnisse (schwarze offene Quadrate) und die Regressionsgerade (graue Striche) mit $R^2 = 0.9989$. (b) Modell des simulierten Excimers.

Neben der Auftragung von experimentell ermittelten und der Literatur entnommenen Werten wurde auch versucht, mittels Simulationen dieses Verhalten näher zu beschreiben. Dazu wurde ein dimolekulares System aus Pe-E₂⁴ modelliert, welches sich in einer sog. π -stack-Anordnung befindet. Um den Rechenaufwand zu verringern und wegen des geringen Einflusses der Seitenketten auf das spektroskopische Verhalten, sind die Ethylseitenketten durch Wasserstoffatome ersetzt worden. Anschließend wurde der Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen, welche sich beide in den unterschiedlichen Einzelmolekülen des Dimer-Systems befinden, festgelegt. Danach wurde bei unterschiedlichen Abständen die Energie des Grundzustandes des Dimer-Systems berechnet. Durch diese relativ einfache Methode konnte qualitativ der lineare Zusammenhang zwischen interplanarem Abstand d und bathochromer Verschiebung ΔE_{Shift} modelliert werden. Für weitere Details dieser Berechnung sei auf die Literatur verwiesen [146].

Schließlich können die in diesem Kapitel beschriebenen Phänomene in einem Termschema zusammengefasst werden (Abb. 4.17). Das Fehlen einer Emission im UV-Bereich deutet daraufhin, dass die CT-Niveaus strahlungslos ihre Energie abgeben. Da die CT-Niveaus jedoch zur Emission im sichtbaren Spektralbereich beitragen, ist davon auszugehen, dass ein strahlungsloser Übergang vom CT- in das erste angeregte Niveau (S1) stattfindet. Be-

rechnungen zur ultraschnellen Dynamik dieser Vorgänge unterstützen diese These [146].

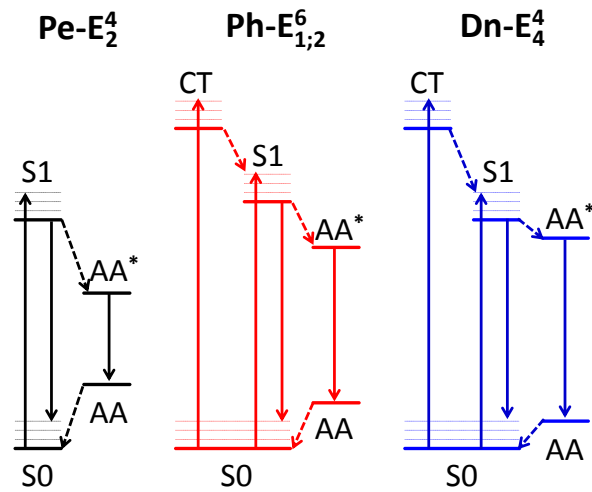


Abbildung 4.17: Termschema des Pe-E₂⁴ (schwarz), Ph-E_{1;2}⁶ (rot) und Dn-E₄⁴ (blau). Absorption und strahlende Übergänge sind mit einem durchgezogenen Pfeil, nicht-strahlende Übergänge mit einem gestrichelten Pfeil gekennzeichnet.

Für alle drei Substanzen zeigt sich ein potentielles Vier-Niveau-System, was durch die Bildung von Excimer-Niveaus AA* und kurzlebigen Dimer-Niveaus AA zu erklären ist. Durch jede Erweiterung des Kerns vergrößert sich die Energiedifferenz zwischen diesen Niveaus und damit der Wert für ΔE_{ex} . Die erweiterten Kerne zeichnet die bereits erwähnten CT-Niveaus aus, welche prinzipiell ebenfalls Teil eines Vier-Niveau-Systems sind und zudem eine relativ große Pseudo-Stokes-Verschiebung $\Delta\lambda_{\text{PS}}$ aufweisen. Beides spricht dafür, die einfach und doppelt erweiterten Verbindungen als Fluoreszenzfarbstoffe in organischen Lasern in Betracht zu ziehen. Zum einen dürfte eine Besetzungsinversion laut Simulationen prinzipiell möglich sein und zum anderen ermöglicht eine große Pseudo-Stokes-Verschiebung $\Delta\lambda_{\text{PS}}$, dass das Pumpen des Farbstoffes nicht durch Reflektions- oder Absorptionseffekte des Resonators abgeschwächt wird [146].

4.2 Elektrochemische Untersuchungen

4.2.1 Cyclovoltammetrie

Durch cyclovoltammetrische Messungen lassen sich Aussagen über die Lage der HOMOs und LUMOs der untersuchten Substanzen treffen. Während durch optische Messmethoden wie der Absorptionsspektroskopie Werte für die Bandlücke ΔE_{gap} bestimmt werden können, ermöglichen elektrochemische Verfahren die Messung der Energiewerte E_{HOMO} und E_{LUMO} bezogen auf das Vakuumniveau. Es wurden die Ester Dn-E₄⁴, Dn-E_{2,6}⁴ und Dn-E_{4,8}⁴ sowie das Imid Dn-I_{5,6}² untersucht. Lösungen der erforderlichen Konzentrationen konnten für den Ester Dn-E₂⁴ nicht hergestellt werden. Da die gemessenen Cyclovoltammogramme der Ester eine große Übereinstimmung zeigen, wird beispielhaft für die Dn-Ester Dn-E₄⁴ verwendet (vgl. Anhang 6.2).

Neben den doppelt erweiterten Dn-Verbindungen sind auch die einfach erweiterten Ph- und nicht erweiterten Pe-Ester untersucht worden (Abb. 4.18). Dabei wurden CH₂Cl₂ als Lösungsmittel, [N(n-Bu)₄]PF₆ als Leitsalz, eine Arbeitselektrode aus Platin und das Ferrocen/Ferrocenium-Paar (Fc/Fc⁺) als interner Standard eingesetzt (siehe Kap. 3.2.2). Zusätzlich wurden Literaturwerte für das Pe- und Ph-Imid herangezogen [15, 151].

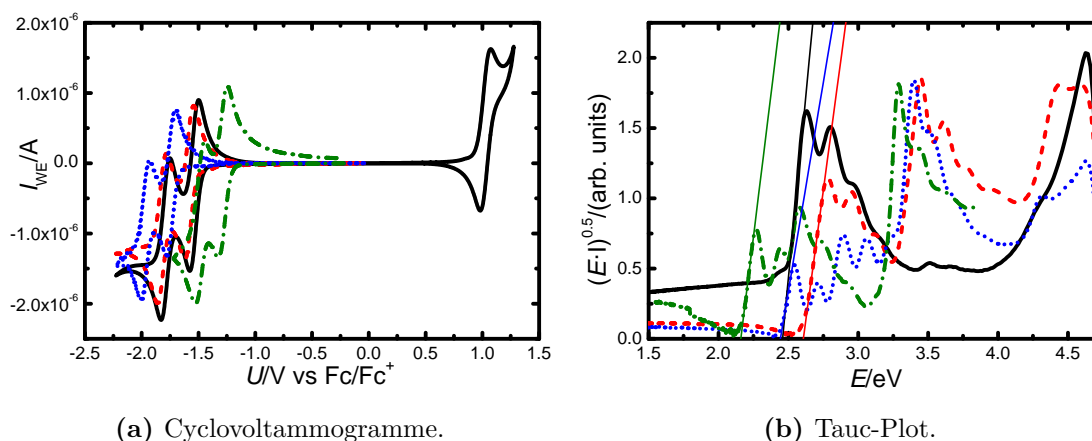


Abbildung 4.18: Cyclovoltammogramme und Tauc-Plots des Pe-E₂⁴ (schwarze Linie), Ph-E_{1,2}⁶ (rote Striche), Dn-E₄⁴ (blaue Punkte) und Dn-I_{5,6}² (grüne Striche und Punkte). Es wurde mit Ferrocen als internem Standard und CH₂Cl₂ als Lösungsmittel gearbeitet.

Für alle untersuchten Substanzen konnten zwei Reduktionen zu den entsprechenden Mono- und Dikationen im Potentialbereich von -2.5 bis -1.0 V festgestellt werden. Für das Pe-E₂⁴ konnte auch eine Oxidation bei einem Potential von $U_{\text{Ox}} = 1.03$ V bestimmt werden. Für die restlichen Substanzen wird auch eine Oxidation erwartet, allerdings ließen sich diese nicht mehr zufriedenstellend auflösen. Eine genauere Analyse der elektrochemischen Messungen ergibt, dass die beobachteten Reaktionen einen reversiblen Charakter besitzen. Details können der Literatur entnommen werden [146].

Um von den Potentialen U auf die Werte für die HOMOs und LUMOs zu schließen, wird folgende Gleichung verwendet:

$$E_{\text{HOMO};\text{LUMO}} = E_{\text{NHE}} + \left(U_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} - U_{\text{Ox};\text{Red}} \right) \frac{\text{eV}}{\text{V}} \quad (4.7)$$

mit E_{NHE} als Vakuumniveau der Standardwasserstoffelektrode (-4.6 ± 0.1 eV), $U_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}$ als Potential des Fc/Fc⁺-Paares gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (0.4 V) und den gemessenen Oxidations- bzw. Reduktionspotentialen $U_{\text{Ox};\text{Red}}$ [68].

Da jedoch nur beim Pe-E₂⁴ sowohl Reduktions- als auch Oxidationspotentiale bestimmt werden konnten, muss bei den restlichen Substanzen auf die optisch bestimmte Bandlücke ΔE_{gap} zurückgegriffen werden. Diese kann mittels eines Tauc-Plots bestimmt werden, wobei an die energetisch niedrigere Flanke eine Tangente angelegt wird. Am Schnittpunkt mit der x -Achse kann der Wert für die Bandlücke ΔE_{gap} abgelesen werden (vgl. Kap. 2.3 und Abb. 4.18) [66,67]. Schließlich lässt sich mit der Bandlücke ΔE_{gap} sowie E_{HOMO} bzw. E_{LUMO} der fehlende Wert wie folgt bestimmen:

$$\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}. \quad (4.8)$$

Obwohl elektrochemische und optische Übergänge nicht automatisch austauschbar sind, wird oft diese Methode zur Bestimmung der Energiewerte der HOMOs und LUMOs aus Ermangelung an Alternativen eingesetzt [15, 17]. Da im Falle des Pe-E₂⁴ sowohl rein elektrochemisch als auch mit der kombinierten Methode die Werte für E_{HOMO} bzw. E_{LUMO} bestimmt werden konnten, lassen sich die durch die Wahl der Methode auftretenden Unterschiede abschätzen (Tab. 4.3 und Abb. 4.19).

Tabelle 4.3: Mittels Cyclovoltammetrie und Absorptionsspektroskopie bestimmte und der Literatur entnommene Werte der HOMOs und LUMOs [15, 68, 151].

Substanz	Pe-E ₂ ⁴	Ph-E _{1;2} ⁶	Dn-E ₄ ⁴	Pe-I ₁₄ ²	Ph-I _{6,10} ³	Dn-I _{5,6} ²
U_{Ox}/V	1.03	-	-	-	-	-
U_{Red1}/V	-1.53	-1.58	-1.73	-	-	-1.28
U_{Red2}/V	-1.79	-1.82	-1.97	-	-	-1.48
$E_{\text{HOMO}}^{\text{ec}}/\text{eV}$	-6.03	-	-	-	-	-
$E_{\text{LUMO}}^{\text{ec}}/\text{eV}$	-3.47	-3.42	-3.27	-	-	-3.72
$\Delta E_{\text{gap}}/\text{eV}$	2.46	2.61	2.44	-	-	2.16
$E_{\text{HOMO}}^{\text{opt}}/\text{eV}$	-5.93	-6.03	-5.71	-	-	-5.88
$E_{\text{HOMO}}^{\text{lit}}/\text{eV}$	-6.1	-6.42	-	-5.8	-6.56	-
$E_{\text{LUMO}}^{\text{lit}}/\text{eV}$	-3.4	-3.51	-	-3.6	-4.05	-

Es zeigt sich am Beispiel des Pe-E₂⁴, dass der zu erwartende Unterschied zwischen $E_{\text{HOMO}}^{\text{ec}}$ (rein elektrochemisch) und $E_{\text{HOMO}}^{\text{opt}}$ (optisch-elektrochemisch) im Bereich von ± 0.1 eV liegt. Daher ist anzunehmen, dass die kombinierte Methode für die restlichen Substanzen ebenfalls Werte liefert, die im Rahmen einer rein elektrochemischen Untersuchung zu erwarten sind. Außerdem stimmen die experimentell bestimmten Werte mit den Literaturwerten des Pe-E₂⁴ überein. Auch beim Ph-E_{1;2}⁶ gilt dies für die Werte des E_{LUMO} . Allerdings zeigen sich Unterschiede im Bereich von 0.4 eV zwischen experimentellen und Literaturwerten für die Werte des E_{HOMO} . Dies lässt sich erklären, da beim Literaturwert zusätzlich von einer Exciton-Bindungsenergie $E_{\text{exciton}} = 0.3$ eV ausgegangen wird. Ansonsten zeichnet sich das Ph-E_{1;2}⁶ durch ähnliche Werte für die Energieniveaus und die Bandlücke bezogen auf den Perylenester Pe-E₂⁴ aus.

Ferner zeigt sich eine Anhebung der HOMO- und LUMO-Energien des Dn-E₄⁴ (und damit aller Dn-Ester) um einen Wert von 0.2 eV bezogen auf das Pe-E₂⁴. Zwar besitzen beide Ester eine nahezu identische Bandlücke ΔE_{gap} , doch ist die unterschiedliche Lage der Energieniveaus im Zuge der Anwendung als Emittermaterial von Bedeutung. Solch ein Zusammenhang kann zwischen Pe-I₁₄² und Dn-I_{5,6}² nicht beobachtet werden. Letztere Substanz zeichnet sich geradezu durch identische Energieniveaus und eine identische

Bandlücke bezogen zum Perylendiimid aus (Abb. 4.19).

Anhand der in Tab. 4.3 und Abb. 4.19 aufgelisteten Werte für die HOMOs und LUMOs lassen sich die untersuchten Substanzen alle als Elektronenleiter einstufen. Da alle Messungen an Lösungen durchgeführt wurden, ist es möglich, dass die Bandlücken ΔE_{gap} in Bauelementen geringer ausfallen, da in kristallinen oder amorphen Schichten die Polarisationsenergien P_e bzw. P_h stabilisierend wirken (siehe Abb. 2.2).

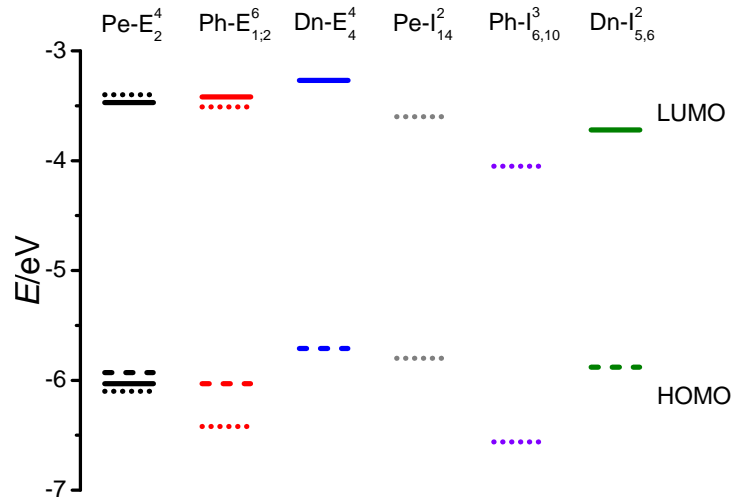


Abbildung 4.19: Energieniveaus der HOMOs und LUMOs des Pe-E₂⁴ (schwarz), Ph-E_{1,2}⁶ (rot), Dn-E₄⁴ (blau), Pe-I₁₄² (grau), Ph-I_{6,10}³ (violett) und Dn-I_{5,6}² (grün). Durchgezogene Niveaus sind elektrochemisch, gestrichelte Niveaus optisch bestimmt worden. Bei den gepunkteten Niveaus handelt es sich um Literaturwerte [15, 68, 151].

4.2.2 Coulometrie

Bei der Coulometrie handelt es sich um ein spektro-elektrochemisches Messverfahren, in dem Absorptionsspektren in Abhängigkeit des angelegten Potentials U und der geflossenen Ladung Q aufgenommen werden. In dieser Arbeit wurde Pe-E₂⁴ in CH₂Cl₂ gelöst und ein wie in Kap. 3.2.2 beschriebener Messaufbau verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

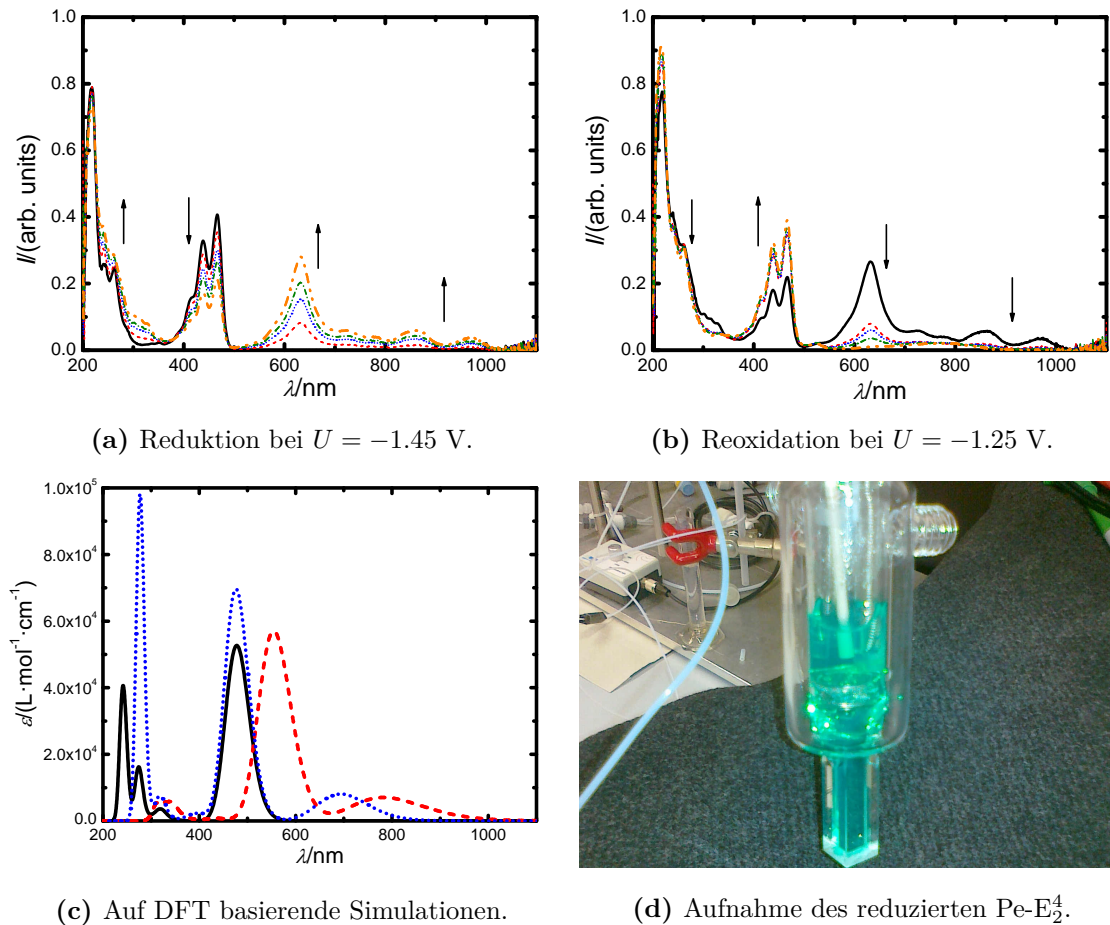


Abbildung 4.20: Coulometrische Messungen (a,b) des Pe-E_2^4 gelöst in CH_2Cl_2 und dazu gehörende Simulationen (c) der neutralen Verbindung (schwarze Linie), des Monoanions (rote Striche) und Dianions (blaue Punkte). Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf das System Ag/AgNO_3 . Die Spektren wurden in einem konstanten zeitlichen Abstand zueinander ($t = 0$ s schwarze Linie, $t = 60$ s rote Striche, $t = 120$ s blaue Punkte, $t = 180$ s grüne Striche und Punkte sowie $t = 240$ s orange Striche und Punkte) nach Beginn der Reduktion bzw. Reoxidation aufgenommen.

Bei einem konstant gehaltenen Potential U wurden in Abhängigkeit der geflossenen Ladung Q bzw. in Abhängigkeit der Zeit t Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von $\lambda = 200 - 1200$ nm aufgenommen. Es hat sich an den Spektren im Bereich von $\lambda = 600 - 700$ nm gezeigt, dass neben der neutralen Form des Pe-E_2^4 ein Monoanion vorliegt. Das Vorhandensein des Dianions ist in den Spektren an einem Anstieg der Absorption im Bereich von $\lambda = 250 - 300$ nm zu erkennen. Weitere relevante Änderungen sind in Abb. 4.20 (a,b) mit schwarzen Pfeilen hervorgehoben. Die Spektren der Reduktion und Reoxidation deuten auch hier auf einen reversiblen Prozess hin, was bereits im

Kap. 4.2.1 angesprochen wurde. Auf DFT basierende Simulationen wurden herangezogen, um die Absorptionsspektren der mono- und dianionischen Spezies zu modellieren. Auf Grund von einigen Artefakten in den experimentellen Messungen werden genauere Untersuchungen unter Ausschluss von Luft nötig sein, um die exakten Verhältnisse der mono- bzw. dianionischen Spezies bestimmen und eine abschließende Bewertung der Ergebnisse treffen zu können.

4.3 Flüssigkristalline Eigenschaften

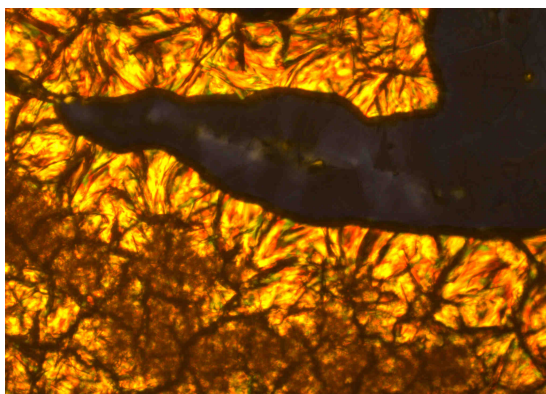
4.3.1 Dn-Verbindungen

In früheren Arbeiten wurde bereits erwähnt, dass die synthetisierten, doppelt erweiterten Dn-Verbindungen selten Phasenumwandlungen in einem akzeptablen Temperaturbereich aufweisen ($T < 300$ °C) [16, 17]. Aus diesem Grund wurde versucht, durch Variation der Seitenketten niedrigere Phasenumwandlungstemperaturen im Allgemeinen und flüssigkristalline Phasen im Besonderen zu erhalten (vgl. Kap. 3.1.1). Neben den bereits am CRPP hergestellten Dn-Verbindungen wurden an der Universität Paderborn Verbindungen mit 2-Methoxyethyl- und (2-Ethylhexyloxy)ethyl-Ketten synthetisiert (Dn-E_{2,O1}⁴; Dn-E_{2,O2,6}⁴). Während sich beim Dn-E_{2,O1}⁴ keine flüssigkristallinen Eigenschaften nachweisen ließen, war das Dn-E_{2,O2,6}⁴ nur in unzureichender Menge und Reinheit isolierbar, sodass keine Untersuchungen bezüglich des mesogenen Verhaltens möglich waren.

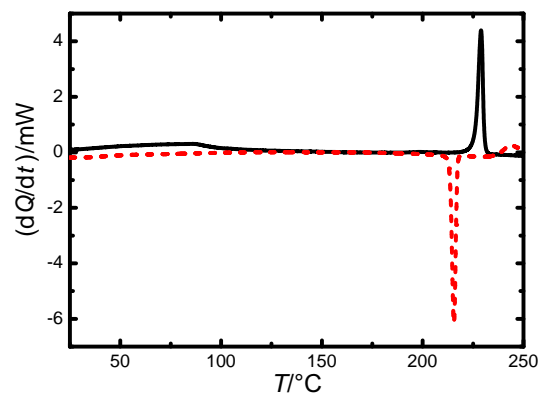
Somit zeigt sich, dass von den untersuchten Verbindungen nur beim Dn-E_{2,6}⁴ und Dn-E_{4,8}⁴ ein Übergang zur isotropen Phase beobachtet werden kann. Neuere Untersuchungen deuten darauf hin, dass für Dn-E_{4,8}⁴ neben einem niedrigeren Klärpunkt als bisher angenommen ($T_{\text{iso}} = 108$ °C ggü. $T_{\text{iso}} = 164$ °C), auch ein Schmelzpunkt im Bereich von 57 °C zu beobachten ist, was auf das Vorhandensein einer Mesophase hindeutet (siehe Abb. 4.21) [17]. Für die Schmelz- und Klärpunkte (abgekürzt durch die Indices: m, *eng.*: *melting point*; cl, *eng.*: *clearing point*) wurde eine molare Phasenumwandlungsenthalpie nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\Delta H_{\text{mol}}^{\text{Umw}} = M \cdot \int \frac{dQ}{dt} dT \quad (4.9)$$

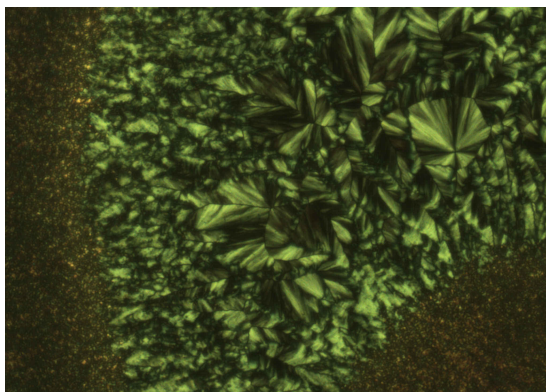
mit M als molarer Masse ($M_{\text{Dn-E}_{2,6}^4} = 1125 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $M_{\text{Dn-E}_{4,8}^4} = 1350 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$), $\frac{dQ}{dt}$ als Wärmeleistung und T als Temperatur. Dabei ergeben sich molare Phasenumwandlungsenthalpien für Dn-E_{2,6}⁴ von $\Delta H_{\text{mol,Dn-E}_{2,6}^4}^{\text{m}} = 26.24 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und für Dn-E_{4,8}⁴ von $\Delta H_{\text{mol,Dn-E}_{4,8}^4}^{\text{m}} = 29.51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Der Übergang in die isotrope Phase für Dn-E_{4,8}⁴ zeichnet sich durch eine wesentlich geringere Phasenumwandlungsenthalpie aus. Zudem wird die Bestimmung des genauen Wertes durch die Breite des Temperaturbereiches erschwert. Letztlich konnte für die Phasenumwandlungsenthalpie des Klärpunktes ein Wert im Bereich von $\Delta H_{\text{mol,Dn-E}_{4,8}^4}^{\text{cl}} = 3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bestimmt werden.



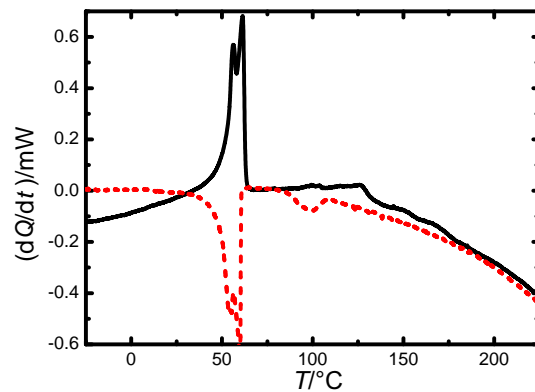
(a) Dn-E_{2,6}⁴-POM.



(b) Dn-E_{2,6}⁴-DSC.



(c) Dn-E_{4,8}⁴-POM.



(d) Dn-E_{4,8}⁴-DSC.

Abbildung 4.21: Mikroskopische Aufnahmen zwischen gekreuzten Polarisatoren bei Raumtemperatur (a,c) sowie DSC-Messungen (b,d) der untersuchten Substanzen.

Neben der DSC zeigen auch Messungen am Polarisationsmikroskop für Dn-E_{4,8}⁴ Texturen, die einer kolumnaren Mesophase zugeordnet werden könnten. Diese neuen Ergebnisse konnten aufgrund einer höheren Reinheit der Substanz erzielt werden. Da es bei der

Aufarbeitung der Substanz zu Verlusten gekommen ist, konnte jedoch aufgrund des Mangels an Dn-E_{4,8}⁴-Vorräten keine detailliertere Untersuchung der Mesophasen durchgeführt werden.

4.3.2 Mischungen verschiedener Emittmaterialien

Kolumnare Mesophasen über einen weiten Temperaturbereich dürften bei den Dn-Verbindungen nur mit noch längeren Seitenketten auftreten, was jedoch bei der Synthese eine Herausforderung darstellt (vgl. Kap. 3.1.1) und für das thermische Verdampfen (TVD) als Herstellungsmethode von Nanoschichten von Nachteil ist. Stattdessen könnte eine Erhöhung der Zahl der funktionellen Gruppen - bei hinreichender sterischer Hinderung - eine größere Verzerrung der aromatischen Kerne zur Folge haben [120]. Allerdings wäre auch bei dieser Vorgehensweise mit einem erhöhten Aufwand bei der Synthese zu rechnen.

Alternativ kann eine Substanz, die eine kolumnare Mesophase im gewünschten Temperaturbereich aufweist, mit einer ausgewählten Dn-Verbindung, die sich durch gute Eigenschaften als Emittmaterial in OLEDs auszeichnet, vermischt werden (vgl. Kap. 4.4.2). Im Idealfall würde der Dn-Verbindung eine kolumnare Anordnung durch den beigemischten Flüssigkristall aufgezwungen, was durch den höheren Ordnungsgrad zu einer verbesserten Ladungsträgerbeweglichkeit μ führen könnte. Ähnliche Untersuchungen mit zwei diskotischen Flüssigkristallen zeigen, dass eine flüssigkristalline Mischphase bereits bei niedrigeren Temperaturen auftreten kann, als es bei den Reinkomponenten der Fall ist [152]. OLEDs mit einer Mischphase aus zwei verschiedenen Perylen-Derivaten als Emitterschicht wurden bereits untersucht und zeigten vielversprechende opto-elektronische Eigenschaften [153].

Bei der Auswahl der zu mischenden Verbindungen ist zu beachten, dass die vorhandenen Mengen ausreichen, bzw. die Synthese vergleichsweise einfach ist, dass sich die Energieniveaus nicht zu sehr unterscheiden, dass die Schmelz- und Klärtemperaturen des gewählten Flüssigkristalls niedrig genug sind und dass beide Verbindungen als Emittmaterial eingesetzt werden können.

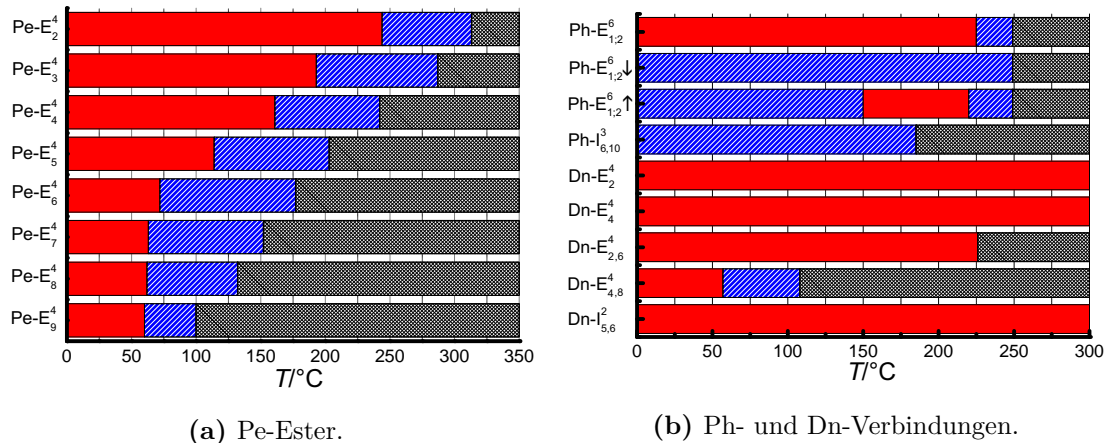
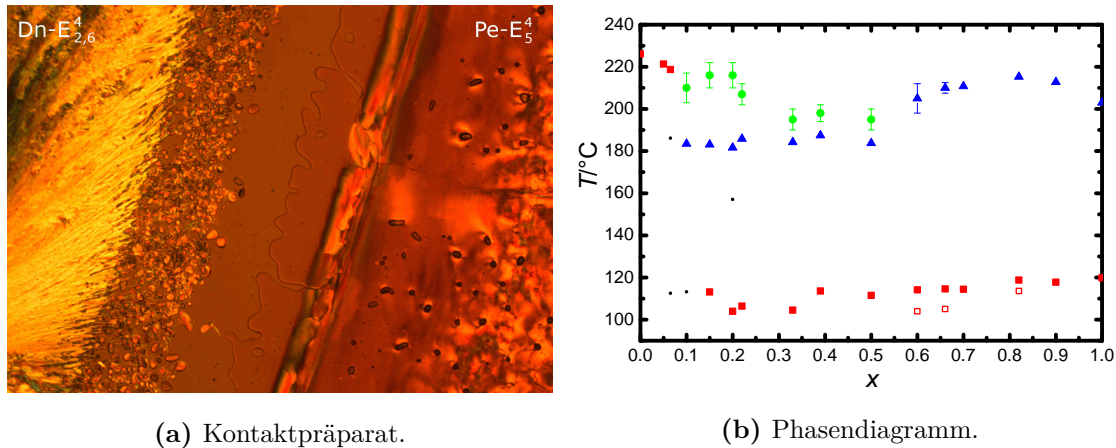


Abbildung 4.22: Umwandlungstemperaturen der Pe-Ester, Ph- und Dn-Verbindungen in kristalline (rot), kolumnare (blau-weiß gestreift) und isotrope (schwarz schraffiert) Phasen. Die Phasen beim Abkühlen (nach unten zeigender Pfeil) und erneutem Aufheizen (nach oben zeigender Pfeil) wurden beim $\text{Ph-E}_{1;2}^6$ ebenfalls dargestellt, da signifikante Unterschiede zu den Phasen beim ersten Aufheizen zu beobachten sind [15, 17, 68].

$\text{Dn-E}_{4,8}^4$ oder $\text{Ph-E}_{1,2}^6$ zeigen bereits als Reinkomponenten interessante, flüssigkristalline Eigenschaften und sind nur in begrenzten Mengen vorhanden. $\text{Dn-E}_{2,6}^4$ zeigt kein flüssigkristallines Verhalten, lässt sich dennoch mittels TVD als Nanoschicht auftragen, ist in größeren Mengen vorhanden und hat sich als gutes Emittermaterial erwiesen (vgl. Kap. 4.4.2) [16, 17]. Daher könnten die Eigenschaften als Emitter des $\text{Dn-E}_{2,6}^4$ durch eine in einer Mischung auftretende kolumnare Mesophase verbessert werden. Naheliegender wäre als flüssigkristallines Material ein Pe-Ester, da diese sich durch eine geringe Differenz zu den jeweiligen Energieniveaus der Dn-Ester auszeichnen - in der Regel $\Delta E = 0.2 \text{ eV}$ - und relativ einfach in größeren Mengen hergestellt werden können. Betrachtet man die homologe Reihe der Pe-Ester, zeigt sich, dass der Ester Pe-E_5^4 aufgrund der Umwandlungstemperaturen als zweite Mischungskomponenten in Frage kommt, da in diesem Temperaturbereich keine Schäden beim Tempern an den Elektroden der OLEDs auftreten dürften (vgl. Abb. 4.22 und Kap. 4.4.2).



(a) Kontaktpräparat.

(b) Phasendiagramm.

Abbildung 4.23: Kontaktpräparat der Reinkomponenten Dn-E_{2,6}⁴ und Pe-E₅⁴ bei 188°C unter dem Polarisationsmikroskop bei nicht-gekreuzten Polarisatoren (a) und mittels DSC ermitteltes Phasendiagramm (b) mit Schmelzpunkten (rote Quadrate für die Maxima und rot umrandete Quadrate für signifikante Schultern), erstem Klärpunkt (blaue Dreiecke), zweitem Klärpunkt (grüne Kreise) und nicht zugeordnete Peaks (schwarze Punkte).

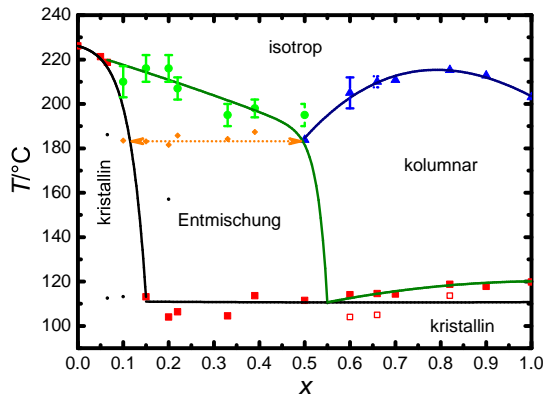
Zu Beginn wurde ein nicht-orientiertes Kontaktpräparat der Reinkomponenten Dn-E_{2,6}⁴ und Pe-E₅⁴ mit einer Schichtdicke von 5 µm unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass ab $T = 115^\circ\text{C}$ im Bereich mit höheren Anteilen Pe-E₅⁴ ein Schmelzpunkt auftritt und eine kolumnar erscheinende Textur zu beobachten ist (siehe Abb. 4.24 (b)). Im Bereich mit höheren Dn-E_{2,6}⁴-Anteilen bleiben nadelartige Kristallstrukturen bis zu $T = 220^\circ\text{C}$ erhalten, die dann in die isotrope Phase übergehen. Im Mischungsbereich klärt ein Teil der Substanz, während nach wie vor nadelartige Kristalle vorhanden sind. Außerdem kann im Mischungsbereich eine Phasengrenze bei $T = 180 - 220^\circ\text{C}$ zwischen den Bereichen mit höherem Dn-E_{2,6}⁴- bzw. Pe-E₅⁴-Anteil beobachtet werden (siehe Abb. 4.23 (a)).

Ergänzend zu den mikroskopischen Untersuchungen wurden auch DSC-Messungen durchgeführt. Dabei wurden Mischungen mit unterschiedlichem Molenbruch x hergestellt:

$$x = \frac{n_{\text{Pe-E}_5^4}}{n_{\text{Pe-E}_5^4} + n_{\text{Dn-E}_{2,6}^4}} \quad (4.10)$$

mit $n_{\text{Pe-E}_5^4}$ bzw. $n_{\text{Dn-E}_{2,6}^4}$ als Stoffmengen des Pe-E₅⁴ bzw. Dn-E_{2,6}⁴. Die Ergebnisse der DSC-Messungen decken sich mit den Beobachtungen der POM-Untersuchungen. So tritt bei Mischungen von $x = 0.5 - 0.9$ ein dem reinen Pe-E₅⁴ ähnliches Phasenverhalten auf (siehe

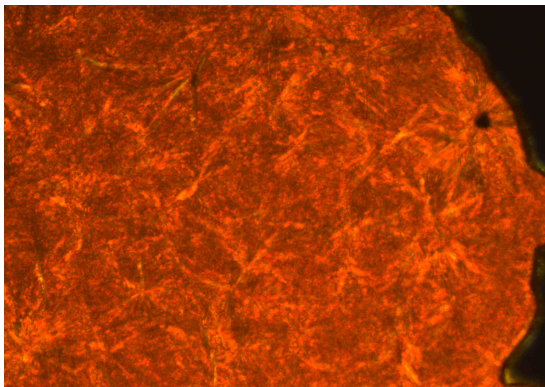
Abb 4.24 (b)). Für Mischungen von $x = 0.1 - 0.5$ kann, wie bereits beim Kontaktpräparat ersichtlich, sowohl bei den POM- als auch bei den DSC-Messungen das Auftreten zweier Klärpunkte beobachtet werden. In diesem Mischverhältnis scheinen zwei nicht-mischbare Komponenten aufzutreten, von denen die erste bei $T = 115^\circ\text{C}$ einen Schmelzpunkt und bei $T = 180 - 185^\circ\text{C}$ einen Klärpunkt besitzt. Verdeutlicht wird dieser Übergang anhand des orangen Doppelpfeils in Abb. 4.24 (a). Die zweite Komponente, ab $T = 180^\circ\text{C}$ als nadelartige Kristalle in die isotrope Phase der ersten Komponente eingebettet, hat einen Klärpunkt bei $T = 200 - 220^\circ\text{C}$. Aufgrund der Färbung dieser beiden Komponenten, kann davon ausgegangen werden, dass bei der ersten Komponente ein höherer Pe-E₅⁴-Anteil (orange Färbung) und in der zweiten Komponente ein höherer Dn-E_{2,6}⁴-Anteil (gelb-grüne Färbung) vorliegt (siehe Abb. 4.23 (a)). Am Beispiel von der Mischung $x = 0.22$ (siehe Abb. 4.24 (c,d)) ist dies besonders gut sichtbar, da bei $T = 157^\circ\text{C}$ noch keine der beiden Komponenten isotrop ist und insgesamt eine orange Färbung vorliegt. Bei $T = 210^\circ\text{C}$ liegt schließlich eine gelb-grüne Färbung vor, was darauf hindeutet, dass die Komponente mit größerem Pe-E₅⁴-Anteil in die isotrope Phase übergegangen ist. Für Mischungen von $x = 0.0 - 0.1$ konnte eine Entmischung nicht mehr eindeutig festgestellt werden, was an der geringen Menge an Pe-E₅⁴ liegen dürfte. Generell muss beachtet werden, dass bei der Herstellung und Untersuchung der Mischungen Fehler aufgetreten sein können, da mit sehr geringen Mengen gearbeitet worden ist. Für ein detaillierteres Verständnis der durch die Mischung zustande kommenden Mesophasen wären zusätzlich Röntgenbeugungsmessungen der orientierten Phasen vonnöten.



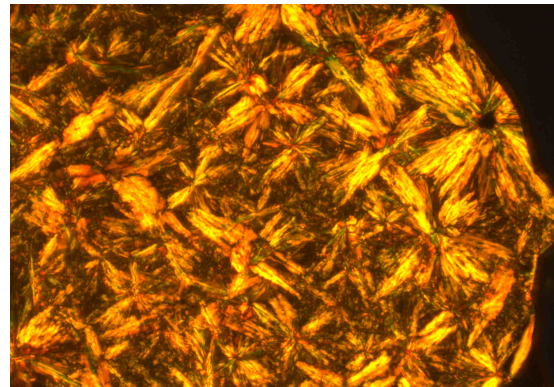
(a) Schematisches Phasendiagramm.



(b) $x = 0.67$, $T_{\downarrow} = 195^{\circ}\text{C}$.



(c) $x = 0.22$, $T_{\uparrow} = 157^{\circ}\text{C}$.



(d) $x = 0.22$, $T_{\uparrow} = 210^{\circ}\text{C}$.

Abbildung 4.24: (a) Phasendiagramm mit schematisch dargestellten kristallinen, kolumnaren, isotropen und Entmischungsbereichen. Der orange Doppelpfeil gibt an, wie eine Mischung in diesem Temperaturbereich sich in eine kristalline und eine isotrope Phase entmischen würde. Beispielhafte POM-Aufnahmen des kolumnaren (b) und Entmischungsbereichs (c,d) bei sinkender (T_{\downarrow}) bzw. steigender Temperatur (T_{\uparrow}).

Dennoch deuten sowohl die POM- als auch die DSC-Messungen auf einen Bereich der Entmischung in zwei Komponenten bei $x = 0.0 - 0.5$ und einen Bereich einer stabilen Mischung bei $x = 0.5 - 1.0$, welche eine kolumnare Mesophase vorzuweisen hat (siehe Abb. 4.24). Dies zeigt sich deutlich beim Abkühlen aus der isotropen in die flüssigkristalline Phase, da ein homöotropes Wachstum beobachtet werden kann, das typisch für hexagonal kolumnare Flüssigkristalle ist [15, 71]. Der Übergang zwischen kolumnarer Mesophase und Entmischungsbereich konnte nicht genau festgestellt werden, liegt aber im Bereich von $x = 0.5 - 0.6$. Für Anwendungen als Emitter in OLEDs kommt nur eine Mischung im Bereich von $x = 0.6 - 1.0$ in Frage, da eine Entmischung in mehrere Komponenten und die Bildung von Korngrenzen sich negativ auf die Qualität von Bauelementen

auswirkt. Hingegen dürfte das Auftreten einer kolumnaren Mesophase im Bereich von $x = 0.6 - 1.0$, wie bereits am Anfang dieses Unterkapitels besprochen, vorteilhaft für das Emitterverhalten sein. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten sich daher auf OLEDs mit Pe-E₅⁴ als Hauptemitter mit Beimischungen an Dn-E_{2,6}⁴ konzentrieren.

4.3.3 Bildung von Exciplexen

Die Bildung von Excimeren und Exciplexen wurde bereits in Kap. 2.3 und 4.1.4 besprochen. Bei den untersuchten Mischungen sollte daher auch eine bathochrome Verschiebung zwischen Lösungen und Nanoschichten zu beobachten sein. Allerdings dürfte das Ausmaß dieser Verschiebung von der Zusammensetzung der Mischung abhängen, da Pe-E₅⁴ - ähnlich wie Pe-E₂⁴ - eine wesentlich größere, durch Excimerbildung verursachte, bathochrome Verschiebung vorzuweisen hat, als es bei Dn-E_{2,6}⁴ der Fall ist. Darüber hinaus ist die Bildung von Exciplexen vom Typ Pe-E₅^{4*}-Dn-E_{2,6}⁴ bzw. Pe-E₅⁴-Dn-E_{2,6}^{4*} zu berücksichtigen (vgl. Kap. 2.3). Insbesondere bei Mischungen von Substanzen mit sich voneinander unterscheidenden HOMO- und LUMO-Energien kann die Bildung von Exciplexen zu einer zusätzlichen bathochromen Verschiebung der EL-Spektren führen [153].

Daher wurden Mischungen mit unterschiedlichem Molenbruch x in einer Acetonlösung angesetzt und spektroskopisch die Abhängigkeit der Emissionsspektren von den Mischungsverhältnissen x untersucht (siehe Abb. 4.25(a)). Anschließend wurden die Lösungen zur Herstellung von Nanoschichten verwendet, indem durch Verdampfen des Lösungsmittels Schichten der entsprechenden Zusammensetzung x auskristallisiert wurden. Diese aus der Lösung hergestellten Nanoschichten wurden auch spektroskopisch untersucht (siehe Abb. 4.25(b)). Schließlich wurden die Reinkomponenten auf ihren Schmelzpunkt erhitzt, im Verhältnis x vermischt und in eine Test-Zelle der Firma EHC - ohne Orientierungsschicht und mit einer Dicke von 5 μm - gefüllt, um ebenfalls spektroskopisch untersucht zu werden (siehe Abb. 4.25(c)).

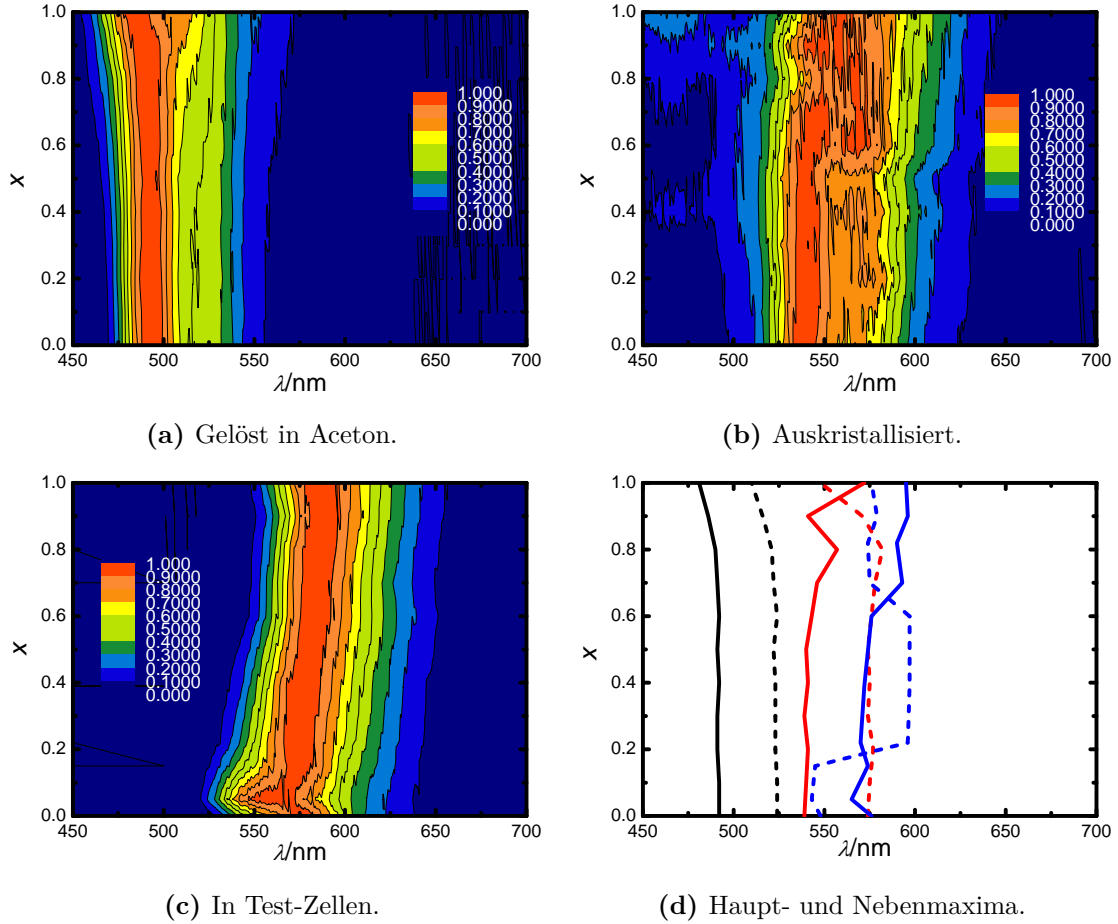


Abbildung 4.25: Normierte Fluoreszenzspektren unterschiedlicher $\text{Pe-E}_5^4\text{-Dn-E}_{2,6}^4$ -Mischungen gelöst in Aceton (a, $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$, $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), aus den Lösungen auskristallisiert (b, $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$) sowie thermisch in einer Test-Zelle vermischt (c, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$). Die Haupt- (Linien) und Nebenmaxima (Striche) der gelösten (schwarz), auskristallisierten (rot) und thermisch vermischten (blau) Mischungen sind ebenfalls dargestellt (d).

Zwischen den beiden Reinkomponenten in Lösung sind nur geringe Unterschiede in Form einer leichten bathochromen Verschiebung des $\text{Dn-E}_{2,6}^4$ bezüglich des Pe-E_5^4 zu beobachten. Für die aus der Lösung hergestellten Nanoschichten zeigen sich bereits größere Änderungen. So sind beide Substanzen im Vergleich zu den Spektren der Lösungen bathochrom verschoben, allerdings in verschieden großem Ausmaß. Während bei Pe-E_5^4 eine bathochrome Verschiebung von $\Delta\lambda_{\text{Shift}} = 91 \text{ nm}$ auftritt, beträgt diese für $\text{Dn-E}_{2,6}^4$ nur $\Delta\lambda_{\text{Shift}} = 47 \text{ nm}$, sodass schließlich das Maximum des $\text{Dn-E}_{2,6}^4$ -Spektrums bei kürzeren Wellenlängen liegt als es für das Pe-E_5^4 -Spektrum der Fall ist. Für die Spektren der aus der Lösung hergestellten Nanoschichten zeigt sich ferner eine Verbreiterung der Spektren

und ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis. Für die thermisch hergestellten Mischungen zeigen sich allgemein eine noch ausgeprägtere bathochrome Verschiebung bezogen auf die entsprechenden Lösungen (Pe-E₅⁴: $\Delta\lambda_{\text{Shift}} = 114$ nm; Dn-E_{2,6}⁴: $\Delta\lambda_{\text{Shift}} = 84$ nm). Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, da bereits in früheren Kapiteln für Reinkomponenten auf das unterschiedliche Ausmaß der bathochromen Verschiebung in Abhängigkeit der Herstellungsmethode der Nanoschichten eingegangen worden ist (vgl. Kap. 4.1.4). Außerdem scheint die Verbreiterung der Spektren geringer zu sein, als es bei den aus der Lösung hergestellten Nanoschichten der Fall ist. Dies ist jedoch hauptsächlich auf die bessere Qualität der Messungen bei den thermischen Filmen insgesamt zurückzuführen, da hier die Schichtdicken der Filme um einen Faktor 100 größer sind als bei den Nanoschichten und das Hintergrundrauschen eine wesentlich geringere Rolle spielt.

Für alle Messungen zeigt sich, dass die Spektren der Mischungen als eine anteilige Superposition der Reinkomponenten betrachtet werden können. Die einzige Ausnahme die beobachtet werden kann, tritt bei den thermisch hergestellten Filmen der Zusammensetzung $x = 0.05$ auf. Dabei lässt sich im Vergleich zu $x = 0.00$ und $x = 0.15$ eine Blauverschiebung des Maximums von $\Delta\lambda = 10$ nm messen. Eine Erklärung für dieses Phänomen ist ein geringerer Schmelzpunkt der Mischung. So ist es möglich die Test-Zellen schneller und bei geringerer Temperatur zu befüllen. Längeres Erhitzen von Dn-E_{2,6}⁴ kann - wie in Kap. 4.4.1 noch detaillierter gezeigt wird - zu einer Rotverschiebung der Emissionsspektren führen. Eine Erklärung dafür ist, dass die erhöhten Temperaturen die Bildung von Mono- bzw. Dianhydriden ermöglicht und somit eine Degradation der Substanz zu beobachten ist. Änderungen in den Absorptionsspektren von länger erhitzten Dn-E_{2,6}⁴-Proben deuten ebenfalls daraufhin (siehe Abb. 4.29 (a)).

Aufgrund der großen Überschneidungen bei den Spektren der Reinkomponenten lassen sich keine Rückschlüsse auf die Bildung von Exciplexen ziehen. Erschwerend kommt hinzu, dass jede Reinkomponente in den Spektren bereits drei sich überschneidende Peaks vorzuweisen hat, welche auf vibronische Übergänge zurückzuführen sind. In Summe ergeben sich damit für die Mischungen sechs sich stark überschneidende, vibronische Peaks zusätzlich zu weiteren hypothetischen Peaks der unterschiedlichen Exciplex-Spezies.

Letztlich zeigt diese Messreihe, dass durch bestimmte Mischungsverhältnisse x einer thermischen Degradation von Dn-E_{2,6}⁴ vorgebeugt werden kann. Ferner könnte man die Mi-

schungsverhältnisse zukünftig hergestellter Filme oder Lösungen mit Hilfe der Emissionsspektren nachträglich prüfen.

4.4 Anwendungen

4.4.1 Dn-Verbindungen als Emitter für OLEDs

Eine der naheliegenden Anwendungen für die neu synthetisierten Dn-Verbindungen ist als Emittermaterial in organischen Leuchtdioden, da bereits in mehrfachen Studien Pe-Ester und -Imide als Emittermaterialien eingesetzt worden sind [99, 149, 154]. Von entscheidender Bedeutung ist dabei herauszufinden, mit welchen Methoden Nanoschichten der unterschiedlichen Dn-Verbindungen hergestellt werden können. Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Methoden sind - wie bereits in Kap. 3.3 erwähnt - das thermische Verdampfen im Vakuum (TVD) und die Rotationsbeschichtung einer Lösung (SC). Damit mittels TVD Nanoschichten hergestellt werden können, muss die aufzutragende Substanz eine Verdampfungstemperatur $T_{\text{verd}} < 300^\circ\text{C}$ besitzen. Zum einen handelt es sich hierbei um eine apparative Beschränkung und zum anderen beginnen organische Substanzen in einem solchen Temperaturbereich mit der Zersetzung. In einer ersten Messreihe wurden daher alle Dn-Verbindungen auf ihr Verdampfungsverhalten bei einem Druck von $p < 1 \cdot 10^{-6}$ mbar in einem Temperaturbereich von $T_{\text{verd}} = 25 - 300^\circ\text{C}$ hin untersucht (siehe Tab. 4.4).

Auch bei den Dn-Verbindungen zeigt sich der Trend, dass die Verdampfungstemperaturen organischer Verbindungen bei einem Druck von $p < 1 \cdot 10^{-6}$ mbar in einer ähnlichen Größenordnung wie die Schmelztemperaturen bei Umgebungsdruck liegen. Es lassen sich nur Nanoschichten für Dn-E_{2,6}⁴ und Dn-E_{4,8}⁴ mittels TVD herstellen, welche auch als einzige Dn-Verbindungen Schmelzpunkte im Bereich von $T < 300^\circ\text{C}$ vorzuweisen haben (vgl. Kap. 4.3). Die Schwierigkeiten Dn-E₄⁴-Nanoschichten durch TVD aufzutragen, wurden schon im Kapitel 4.1.4 angesprochen (siehe auch Abb. 4.12). Für die restlichen Dn-Verbindungen kommt daher für die Herstellung von Nanoschichten nur das Aufschleudern einer Lösung in Frage. Zu beachten ist dabei, dass ein Lösungsmittel gewählt wird, welches ausreichend konzentrierte Lösungen ermöglicht, was bei fast allen Substanzen CHCl₃

ist. Für Dn-E₂⁴ konnten auch mittels SC keine Nanoschichten hergestellt werden, da die angesetzten Lösungen nicht konzentriert genug waren. Die geringe Löslichkeit des Dn-E₂⁴ ist auch ein Nachteil bei den Synthesen gewesen (vgl. Kap. 3.1.1). Die Nachteile der Rotationsbeschichtung sind, dass größere Mengen an Substanz verwendet werden müssen, um Nanoschichten herzustellen, dass die Qualität der Schichten in der Regel schlechter ist als beim thermischen Verdampfen im Vakuum und dass es schwieriger ist, Mehrschichtsysteme zu realisieren, da auf orthogonale Lösungsmittel zu achten ist.

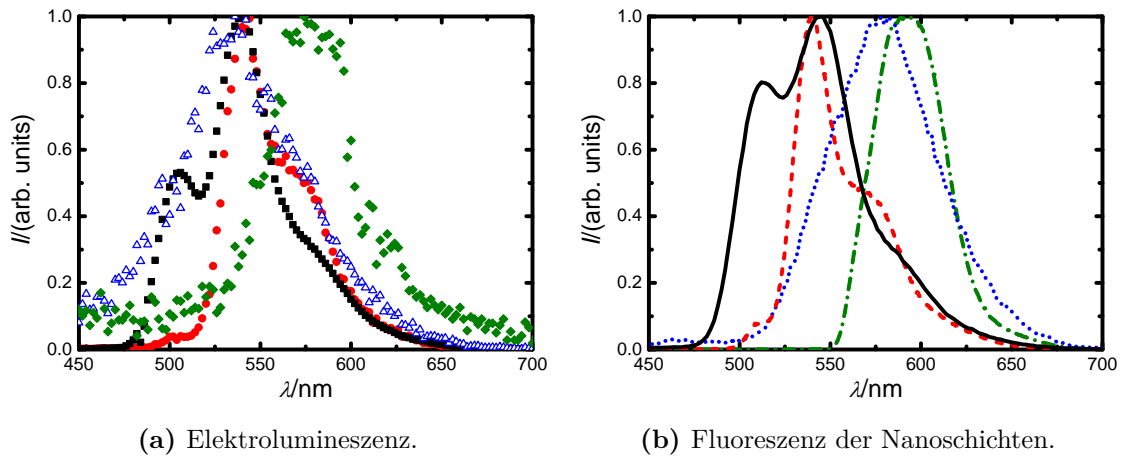


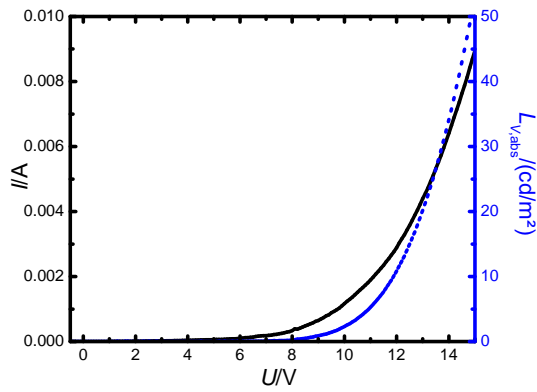
Abbildung 4.26: (a) Elektrolumineszenz von OLEDs mit Dn-E₄⁴ (schwarze Quadrate), Dn-E_{2,6}⁴ (rote Punkte), Dn-E_{4,8}⁴ (blaue offene Dreiecke) und Dn-I_{5,6}² (grüne Rauten) als Emitterschicht. (b) Fluoreszenz von Nanoschichten aus Dn-E₄⁴ (schwarze Linie), Dn-E_{2,6}⁴ (rote Striche), Dn-E_{4,8}⁴ (blaue Punkte) und Dn-I_{5,6}² (grüne Striche und Punkte).

Es wurden OLEDs auf kleinen Substraten mit Dn-E₄⁴ (SC), Dn-E_{2,6}⁴ (TVD), Dn-E_{4,8}⁴ (TVD) und Dn-I_{5,6}² (SC) als Emitterschicht hergestellt. Die ersten untersuchten OLEDs besaßen eine Schichtreihenfolge der Form ITO/(PEDOT:PSS)/Emitter/Al. PEDOT:PSS kam nur bei den OLEDs zum Einsatz, bei denen die Emitterschicht mittels TVD aufgetragen wurde. Die gemessenen Elektrolumineszenzspektren (EL) der Dn-E_{4,8}⁴- und Dn-I_{5,6}²-OLEDs zeichnen sich durch eine sehr geringe Leuchtdichte und damit einem ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis aus. Überdies kann beobachtet werden, dass die Elektrolumineszenz- (EL) und Fluoreszenzspektren (FL) der Nanoschichten große Übereinstimmung zeigen, was bereits in früheren Studien erwähnt worden ist [128]. Nur bei der Dn-E_{4,8}⁴-OLED zeigt sich eine hypsochrome bzw. Blauverschiebung des EL-Spektrums im Bezug zum FL-Spektrum derselben Nanoschichten. Dies kann jedoch mit der sehr geringen Le-

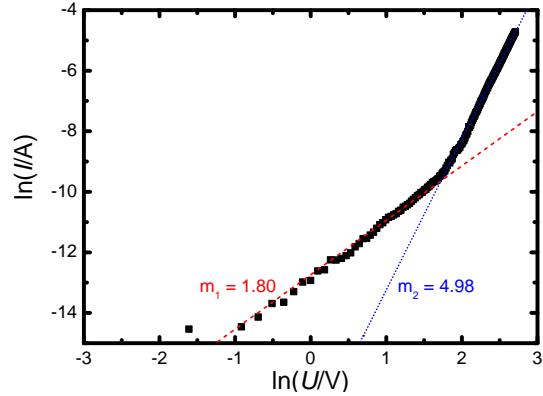
Lebensdauer der untersuchten Dn-E_{4,8}⁴-OLED erklärt werden. So startet der Detektor bei der Aufnahme des EL-Spektrums im Bereich kürzerer Wellenlängen und benötigt für die gesamte Messung etwas mehr als eine Minute. In diesem Zeitraum kann es bei OLEDs schlechter Qualität bereits zu einem erheblichen Einbruch der Leuchtdichte kommen, was dazu führt, dass die gemessene Emission bei längeren Wellenlängen eine geringere Intensität zu haben scheint, da diese zu einem späteren Zeitpunkt untersucht wurde.

Betrachtet man nur die Fluoreszenzspektren der Nanoschichten und vergleicht diese mit den Fluoreszenzspektren der Lösungen (siehe Abb. 4.9), zeigt sich auch hier eine bathochrome Verschiebung von $\Delta\lambda_{\text{Shift}} = 35 - 40 \text{ nm}$, welche auf die Bildung von Excimeren zurückzuführen sein dürfte (vgl. Kap. 4.1.4).

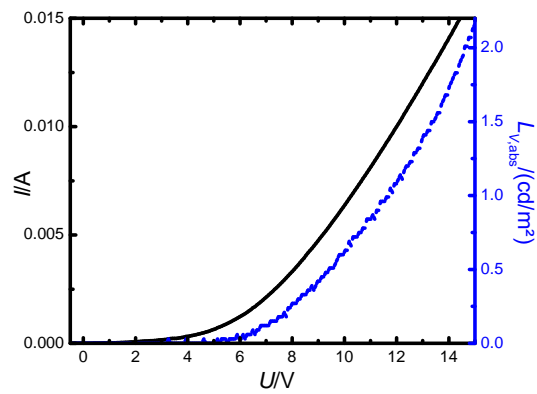
Zusätzlich zur Bestimmung der EL-Spektren wurden auch opto-elektronische Messungen durchgeführt, bei denen das Diodenverhalten der hergestellten Bauteile durch Strom-Spannungs-Kennlinien ermittelt wurde. Während der Aufnahme der Kennlinien wurde auch die Leuchtdichte L_V gemessen. Bei OLEDs mit längerer Lebensdauer konnte neben der relativen Leuchtdichte $L_{V,\text{rel}}$ auch die absolute Leuchtdichte $L_{V,\text{abs}}$ mit Hilfe der Minolta-Kamera bestimmt werden (vgl. Kap. 3.4.1). Es handelt sich dabei um OLEDs mit Dn-E₄⁴ und Dn-E_{2,6}⁴ als Emittermaterial. Außerdem konnten Dn-E_{2,6}⁴-OLEDs sowohl mittels TVD als auch mittels SC hergestellt werden, was einen direkten Vergleich zwischen diesen beiden Methoden ermöglicht (siehe Abb. 4.27). Da die Lebensdauer und Leuchtdichte der Dn-E_{4,8}⁴- und Dn-I_{5,6}²-OLEDs zu gering für absolute Messungen war - was sich schon an der Qualität der gemessenen EL-Spektren zeigt - konnten nur relative Leuchtdichtemessungen durchgeführt werden (siehe Abb. 4.30).



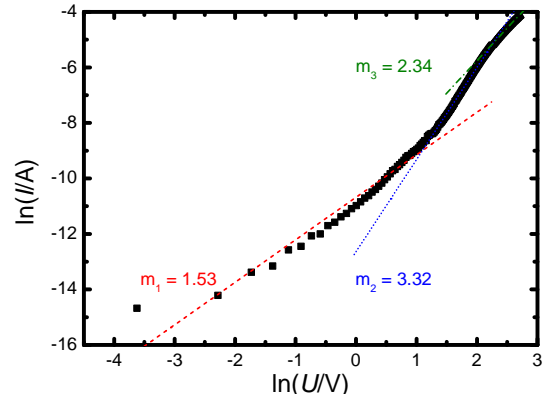
(a) Dn-E_{2,6}⁴ ($U_{\text{th}} = 5.5$ V; TVD).



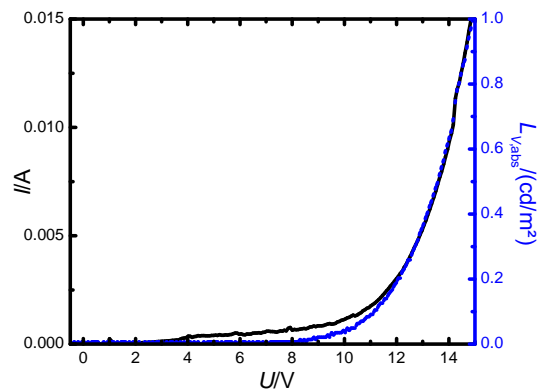
(b) Dn-E_{2,6}⁴ (TVD).



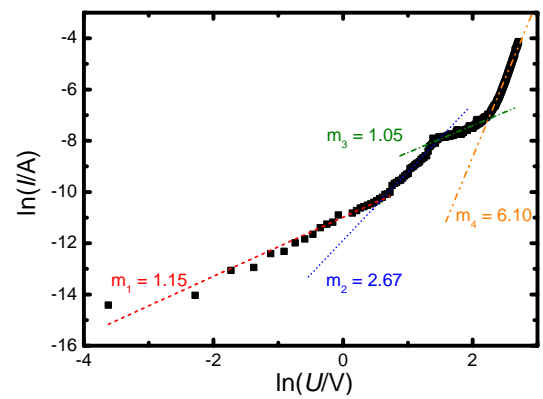
(c) Dn-E_{2,6}⁴ ($U_{\text{th}} = 2.9$ V; SC).



(d) Dn-E_{2,6}⁴ (SC).



(e) Dn-E₄⁴ ($U_{\text{th}} = 2.2$ V; SC).



(f) Dn-E₄⁴ (SC).

Abbildung 4.27: (a,c,e) Strom-Spannungs- (schwarze Linie) und absolute Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien (blaue Striche). (b,d,f) Doppelt-logarithmische Auftragnen der Strom-Spannungs-Kennlinien. Die verwendeten Emittermaterialien und Auftragungsmethoden können den Bildunterschriften entnommen werden.

Die untersuchten OLEDs erreichen maximal gemessene Leuchtdichten im Bereich von $L_{\max} = 1.0 - 2.0$ bzw. $50 \frac{\text{cd}}{\text{m}^2}$ (SC bzw. TVD). Dieser Unterschied dürfte sich hauptsächlich durch die Auftragungsmethode der Nanoschicht erklären lassen. Es zeigt sich somit, dass OLEDs deren Emitterschichten mittels TVD aufgetragen wurden, wesentlich höhere Werte für die maximale Leuchtdichte L_{\max} erreichen. Im Gegensatz dazu zeigen sich jedoch bei diesen OLEDs größere Abweichungen zum Idealverhalten einer Diodenkennlinie (vgl. Kap. 2.4.1 und Abb. 4.27 (b,d,f)). Es sind größere Steigungen bei der doppelt-logarithmischen Auftragung zu beobachten, als anzunehmen wäre. So konnten für den Ohmschen Bereich Steigungen von $m_1 \approx 1.8$ und anschließend Steigungen von $m_2 \approx 5.0$ gemessen werden. Dieser sprunghafte Anstieg deutet auf das Vorhandensein von tiefen Störstellen hin, die jedoch im Messbereich nicht aufgefüllt worden sind, weshalb ein Abflachen der Steigung nicht auftritt. Für die OLEDs deren Emitterschichten mittels SC hergestellt worden sind, zeigen die doppelt-logarithmischen Auftragnungen ein Verhalten, das ebenfalls auf die Existenz von Störstellen hindeutet. Diese scheinen jedoch im Falle der mittels SC hergestellten Dn-E_{2,6}⁴-OLED im Messbereich aufgefüllt zu werden, weshalb es schließlich zu einer Abflachung der Kennlinie kommt (siehe Abb. 4.27 (d)). Bei der Dn-E₄⁴-OLED treten bei höheren Spannungen weitere, nicht einfach identifizierbare Störungen auf (siehe Abb. 4.27 (f)).

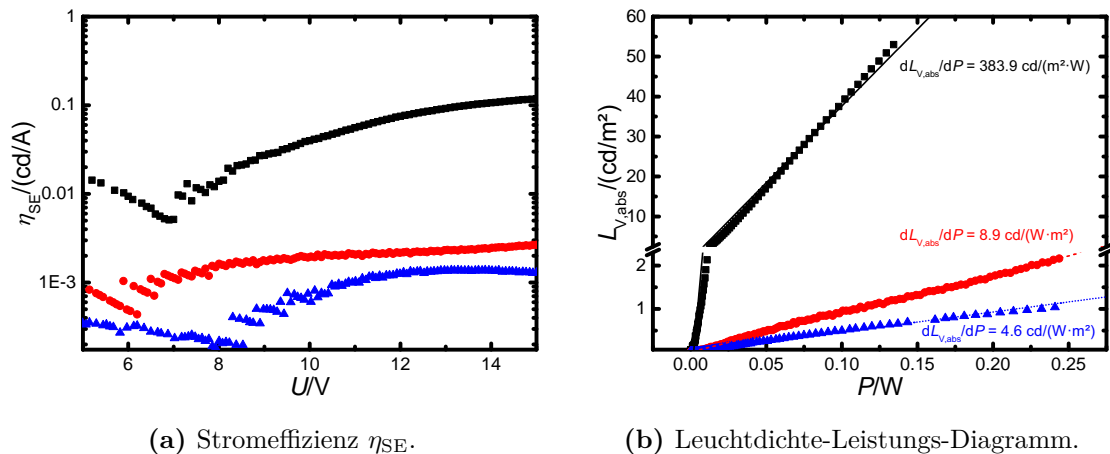
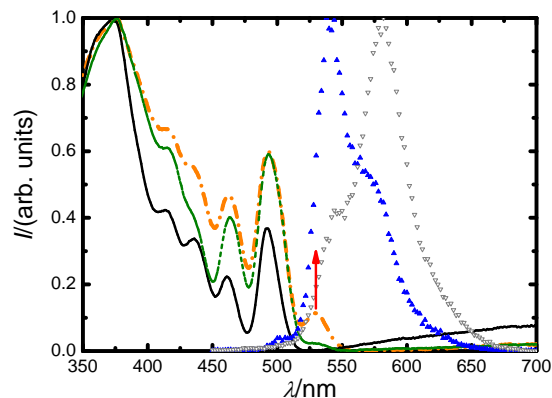


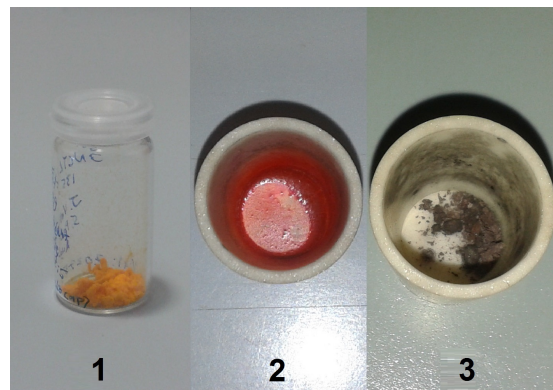
Abbildung 4.28: Stromeffizienz η_{SE} (a) und Leuchtdichte-Leistungs-Diagramm der Dn-E_{2,6}⁴-OLEDs hergestellt mittels TVD (schwarze Quadrate) bzw. SC (rote Punkte) und Dn-E₄⁴-OLED hergestellt mittels SC (blaue Dreiecke).

Die Unterschiede zwischen den untersuchten OLEDs zeigen sich auch, wenn die Stromeffizienz η_{SE} und das Leistungsverhalten verglichen werden. Zwar zeigen alle untersuchten OLEDs einen Anstieg der Stromeffizienz η_{SE} mit zunehmender Spannung U sowie einen linearen Anstieg der Leuchtdichte $L_{V,abs}$ mit zunehmender elektrischer Leistung P . Allerdings können für die mittels TVD hergestellte OLED eine um zwei Größenordnungen höhere Stromeffizienz η_{SE} und ein deutlich größerer Anstieg der Leuchtdichte $L_{V,abs}$ beobachtet werden, als es bei der mittels SC hergestellten Dn-E_{2,6}⁴-OLED der Fall ist (siehe Abb. 4.28).

Obwohl das thermische Verdampfen im Vakuum im Vergleich zur Rotationsbeschichtung einer Lösung als die bessere Auftragungsmethode erscheint, gibt es auch hier Nachteile. Bei Verbindungen deren Verdampfungstemperatur $T_{verd} = 200 - 300$ °C beträgt, kann es nach längeren Heizphasen oder mehrmaliger Verwendung zu Änderungen in der chemischen Struktur kommen. Dies kann auch Auswirkungen auf das Elektrolumineszenzspektrum von OLEDs haben (Abb. 4.29) [16].



(a) UV/Vis- und EL-Spektren.



(b) Dn-E_{2,6}⁴ vor und nach mehrmaliger TVD.

Abbildung 4.29: (a) Absorptionsspektren von Dn-E_{2,6}⁴-Nanoschichten ohne Tempern (schwarze Linie), teilweise getempert (grüne Striche), vollständig getempert (orange Striche und Punkte) sowie Elektrolumineszenzspektren einer Dn-E_{2,6}⁴-OLED bei der neue Substanz (blaue gefüllte Dreiecke) bzw. bereits zuvor in der TVD verwendete Substanz (graue offene Dreiecke) zum Einsatz gekommen ist. (b) Nicht getempertes Dn-E_{2,6}⁴ (1), Dn-E_{2,6}⁴-Rückstände nach einmaliger (2) bzw. mehrmaliger TVD (3).

Es zeigt sich eine bathochrome Verschiebung bei den EL-Spektrum von $\Delta\lambda = 40$ nm, wenn man Dn-E_{2,6}⁴-OLEDs, bei denen neue Substanz verwendet worden ist, mit OLEDs, bei denen die verwendete Substanz bereits mehrfach zuvor im Tiegel der Vakuumkammer

erhitzt worden ist, vergleicht. Untersucht man das Absorptionsverhalten von Dn-E_{2,6}⁴-Nanoschichten, die getempert worden sind, zeigt sich eine neue Absorptionsbande im Bereich von $\lambda = 520 - 550$ nm (vgl. roten Pfeil in Abb. 4.29(a)). Diese Absorptionsbande könnte auf die Bildung eines Dn-Anhydrids hindeuten, was bereits in früheren Kapiteln thematisiert worden ist (siehe Abb. 4.5(a)). Außerdem könnte durch Selbstabsorption an dieser Bande die beobachtete bathochrome Verschiebung des EL-Spektrums erklärt werden.

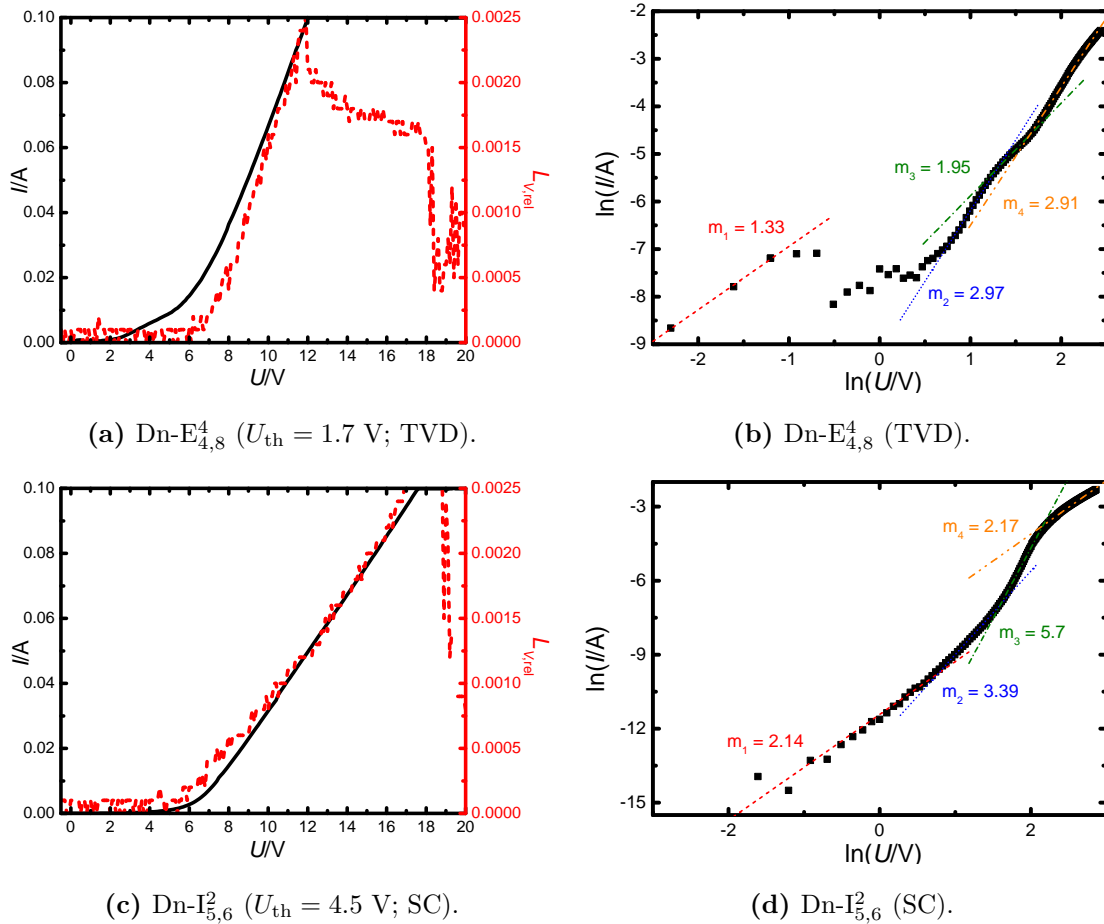


Abbildung 4.30: (a,c) Strom-Spannungs- (schwarze Linie) und relative Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien (rote Striche). (b,d) Doppelt-logarithmische Auftragnungen der Strom-Spannungs-Kennlinien. Die verwendeten Emittiermaterialien und Auftragungsmethoden können den Bildunterschriften entnommen werden.

Wie schon am Anfang dieses Kapitels erwähnt worden ist, konnten bei den Dn-E_{4,8}⁴- und Dn-I_{5,6}²-OLEDs keine absoluten Leuchtdichten $L_{V,abs}$ gemessen werden. Alternativ wurden daher die relativen Leuchtdichten $L_{V,rel}$ aufgenommen, die eingeschränkt Aussagen

über das Leuchtverhalten der untersuchten OLEDs bei verschiedenen Spannungen U bzw. Stromstärken I ermöglichen. Für beide OLEDs zeigt sich mit zunehmender Spannung U ein typischer Anstieg der Leuchtdichte $L_{V,rel}$. Allerdings bricht $L_{V,rel}$ bei einer Spannung von $U = 12$ V im Falle der Dn-E_{4,8}⁴- bzw. bei $U = 18$ V im Falle der Dn-I_{5,6}²-OLED drastisch ein. Mit $I > 0.1$ A liegt eine deutlich höhere Stromstärke vor, als es bei den bisher untersuchten OLEDs der Fall war. Ferner liegen Stromstärken $I > 0.1$ A außerhalb des Messbereiches. Die hohen I -Werte und der Zusammenbruch der Leuchtdichte $L_{V,rel}$ deuten darauf hin, dass es zu einem Ladungsdurchbruch in der organischen Schicht gekommen ist. Somit steigt der Ladungstransport drastisch an, während die Licht emittierende Ladungsträgerrekombination deutlich abnimmt. In der Konsequenz können diese OLEDs für weitere Untersuchungen als unbrauchbar und beschädigt eingestuft werden.

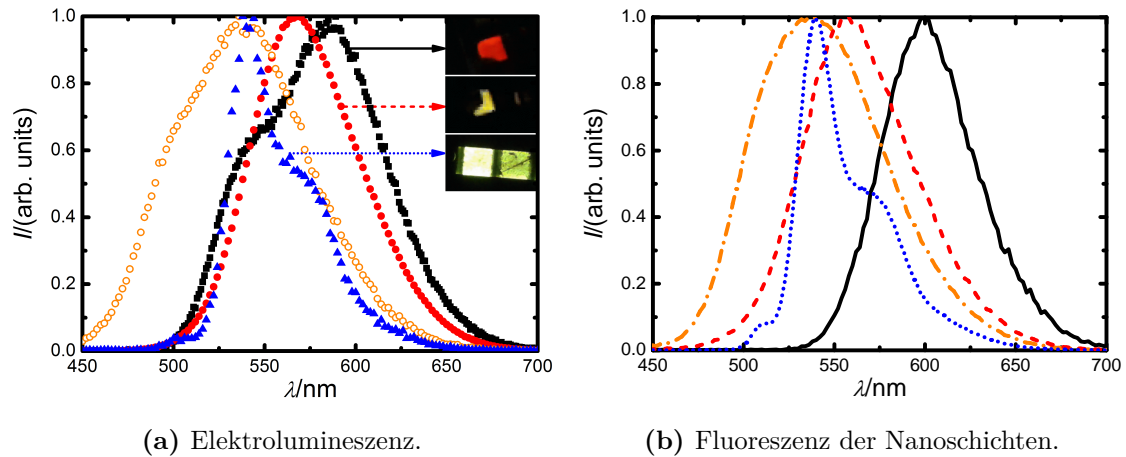
Abschließend sind die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Dn-Emitter in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die hohen Verdampfungstemperaturen T_{verd} sind ein generelles Problem, entweder weil dadurch das thermische Verdampfen im Vakuum komplett ausgeschlossen wird oder weil darauf geachtet werden muss, die zu verdampfende Substanz nicht thermisch zu zersetzen, wie es für Dn-E_{2,6}⁴ der Fall ist. Paradoxerweise dürfte Dn-E_{4,8}⁴ trotz der langen Seitenketten und des damit einhergehenden hohen Molekulargewichtes auf Grund der vergleichsweise niedrigen Verdampfungstemperatur von $T_{verd} = 110$ °C für das thermische Verdampfen im Vakuum besonders geeignet sein. Hier war der limitierende Faktor jedoch die geringe zur Verfügung stehende Menge sowie die aufwendige Synthese. Außerdem konnten für alle Substanzen, außer Dn-E₂⁴, funktionierende OLEDs mittels SC hergestellt und untersucht werden.

Tabelle 4.4: Übersicht der Eigenschaften der Dn-Verbindungen als Emitter in OLEDs.

Substanz	$T_{verd}/^{\circ}\text{C}$	SC	TVD	Syntheseaufwand	Bemerkungen
Dn-E ₂ ⁴	>300	nein	nein	mittel	schlecht löslich
Dn-E ₄ ⁴	>300	ja	nein	mittel	-
Dn-E _{2,6} ⁴	230	ja	ja	mittel	TVD besser als SC
Dn-E _{4,8} ⁴	110	ja	ja	groß	geringe Menge
Dn-I _{5,6} ²	>300	ja	nein	mittel	-

4.4.2 Vergleich von Pe-E₂⁴, Ph-E_{1;2}⁶ und Dn-E_{2,6}⁴ als Emittter für OLEDs

Wie bereits in Kapitel 4.1.2 wurden Verbindungen mit Pe-, Ph- und Dn-Kern miteinander verglichen. Hier wurde dabei vor allem Wert auf die Eigenschaften als Emitttermaterial für OLEDs gelegt. Zum Einsatz kamen Pe-E₂⁴, Ph-E_{1;2}⁶ und Dn-E_{2,6}⁴. Dn-E₄⁴ wurde in dieser Messreihe nicht berücksichtigt, da keine thermische Verdampfung mit dieser Substanz möglich war. Zum einen ist der grundsätzliche Nachweis der Einsetzbarkeit von Ph-E_{1;2}⁶ als Emittter erfolgt (Pe-E₂⁴ und Dn-E_{2,6}⁴ sind bereits in früheren Studien als Emittter zum Einsatz gekommen) [17, 149]. Zum anderen wurde besonders auf die Qualität der hergestellten OLEDs geachtet. Hierbei wurde neben den verwendeten Emitttern auch deren aufgetragene Schichtdicke d_{emitter} sowie der Einsatz von TPD und dessen Schichtdicke d_{TPD} variiert. Auf den Einsatz von m-MTDATA als Lochinjektor bzw. -leiter wurde verzichtet, da die HOMO- und LUMO-Energien (-5.1 bzw. -1.9 eV) in einem ähnlichen Bereich wie die des PEDOT:PSS liegen [41, 124]. Daher wären die zu erwarteten Verbesserungen zu gering und der Aufwand zu groß gewesen, um eine OLED vom Typ ITO/m-MTDATA/PEDOT:PSS/TPD/Emittter/Al herzustellen. Insbesondere da bei der Herstellung ein weiteres Einschleusen und Evakuieren der Vakuumkammer hätte eingeplant werden müssen, da m-MTDATA thermisch verdampft und PEDOT:PSS aufgeschleudert wird. Ein weiterer Aspekt ist der Vergleich zwischen OLEDs auf kleinen Substraten und OLEDs der Matrixbauweise (vgl. Kap. 3.3.3). Die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Herstellungsverfahren wurden im Zuge dieser Messreihe diskutiert.



(a) Elektrolumineszenz.

(b) Fluoreszenz der Nanoschichten.

Abbildung 4.31: (a) Elektrolumineszenz von OLEDs mit Pe-E₂⁴ (schwarze Quadrate), Ph-E_{1;2}⁶ hergestellt mittels TVD (rote Punkte), Ph-E_{1;2}⁶ hergestellt mittels SC (orange Ringe) und Dn-E_{2,6}⁴ (blaue Dreiecke) als Emitterschicht. (b) Fluoreszenz von Nanoschichten aus Pe-E₂⁴ (schwarze Linie), Ph-E_{1;2}⁶ hergestellt mittels TVD (rote Striche), Ph-E_{1;2}⁶ hergestellt mittels SC (orange Striche und Punkte) und Dn-E_{2,6}⁴ (blaue Punkte).

Auch die OLEDs mit Pe-E₂⁴ und Ph-E_{1;2}⁶ als Emittler zeigen - wie bereits bei den Dn-OLEDs beobachtet (siehe Abb. 4.26) - bei der Elektrolumineszenz eine große Übereinstimmung mit den durch Fluoreszenzspektren. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass sich nicht nur die FL-Spektren von bei Raumtemperatur aufgeschleuderten Ph-E_{1;2}⁶- und thermisch verdampften Ph-E_{1;2}⁶-Nanoschichten ändern, sondern dass auch EL-Spektren von diesem Phänomen betroffen sind. Als Ursache für dieses Verhalten wurde in Kapitel 4.1.4 die Bildung eines dichteren Films während des Temperns angeführt. Die gemessenen Absorptionsspektren der verdampften Ph-E_{1;2}⁶-Nanoschichten (siehe Abb. 4.13) deuten nicht auf eine chemische Zersetzung der Substanz hin, wie es etwa beim Dn-E_{2,6}⁴ der Fall ist (siehe Abb. 4.29). Neben dem Vergleich der EL-Spektren von OLEDs mit unterschiedlich aufgetragenen Ph-E_{1;2}⁶-Schichten konnte diese bathochrome Verschiebung der EL-Spektren ($\Delta\lambda = 16$ nm) auch bei einer Ph-E_{1;2}⁶-OLED beobachtet werden, deren Emitterschicht per SC aufgetragen worden ist, untersucht wurde, anschließend bei $T = 250$ °C getempert und erneut charakterisiert wurde (vgl. Anhang 6.2). Somit ist es prinzipiell möglich durch das Tempern das EL-Spektrum einer Ph-E_{1;2}⁶-OLED zu verändern, wobei es sich um einen nicht reversiblen Prozess handelt. Allerdings sollte beachtet werden, dass es bei erhöhten Temperaturen ($T > 100$ °C) zu Rissen in den Metallelektroden kommen kann. Daher soll-

te das Tempern der organischen Filme vor dem Auftragen der Metallelektroden erfolgen. Betrachtet man die Werte für die HOMO- und LUMO-Energien der Emittler, zeigt sich, dass der Einsatz von weiteren organischen Schichten wie PEDOT:PSS (Lochinjektion, Elektronenblocker) oder TPD (Lochleitung, Elektronenblocker) einen unterschiedlichen Einfluss auf die hergestellten Bauteile haben müsste. So dürften vor allem Pe-E₂⁴- und Ph-E_{1;2}⁶-OLEDs von einer TPD-Schicht zwischen PEDOT:PSS und Emitterschicht profitieren, da so die Injektion von Löchern in die Emitterschicht durch eine Absenkung der Barriere zwischen den HOMOs der Emitterschicht und der entsprechenden Lochleiter - von $\Delta E = 0.8$ eV nur mit PEDOT:PSS auf $\Delta E = 0.5$ eV mit einer zusätzlichen TPD-Schicht - verbessert wird (Abb. 4.32). Für Dn-E_{2,6}⁴-OLEDs würden sich die Energiedifferenzen zwischen den HOMOs der Emitterschicht und des entsprechenden Lochleiters (PEDOT:PSS bzw. TPD) von $\Delta E = 0.5$ eV auf $\Delta E = 0.2$ eV absenken. Im Bezug auf die Eigenschaften als Elektronenblocker unterscheiden sich PEDOT:PSS und TPD kaum, da das LUMO beider Substanzen bei $E_{\text{LUMO}} = -2.3$ eV liegt [122, 124].

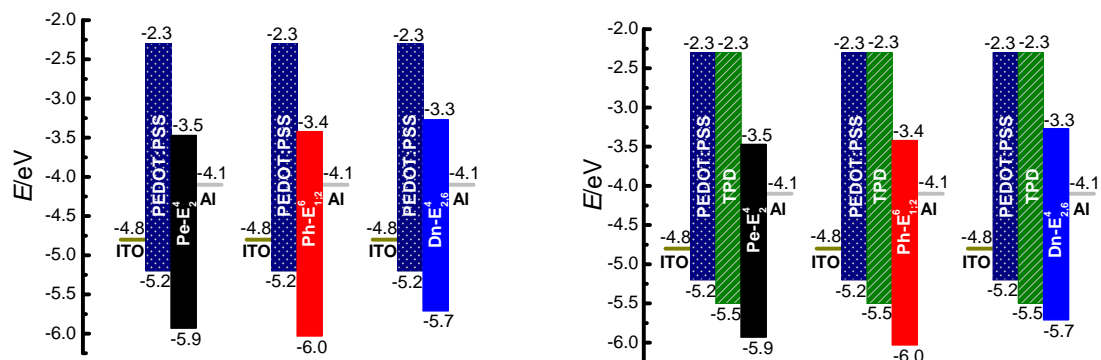


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung von OLEDs der Schichtreihenfolge ITO/PEDOT:PSS/Emittler/Al bzw. ITO/PEDOT:PSS/TPD/Emittler/Al. Als Emittler wurden Pe-E₂⁴ (schwarz), Ph-E_{1;2}⁶ (rot) und Dn-E_{2,6}⁴ (blau) eingesetzt [122, 124, 149, 155].

Im Folgenden sind beispielhaft die Strom-Spannungs-, Leuchtdichte-Spannungs-, die doppelt-logarithmisch aufgetragenen Strom-Spannungs-Kennlinien sowie abschließend die Stromeffizienz und das Leuchtdichte-Leistungs-Verhalten von jeweils zwei Pe-E₂⁴-, Ph-E_{1;2}⁶- und Dn-E_{2,6}⁴-OLEDs mit bzw. ohne TPD-Schicht aufgelistet. Alle OLEDs wurden nach dem

Prinzip der Matrixbauweise hergestellt. Da eine wesentlich größere Anzahl an OLEDs hergestellt wurde, als hier darzustellen ist, kann eine weitere Auswahl an Kennlinien dem Anhang 6.2 entnommen werden. Ferner wurden wichtige Größen wie Schleusenspannung U_{th} und maximale Leuchtdichte L_{max} aller untersuchten OLEDs in Abhängigkeit der verwendeten Emitterschichtdicke d_{emitter} sowie der Verwendung von TPD hin untersucht und die Ergebnisse in einem Schardiagramm zusammengefasst (siehe Abb. 4.36 (c,d)).

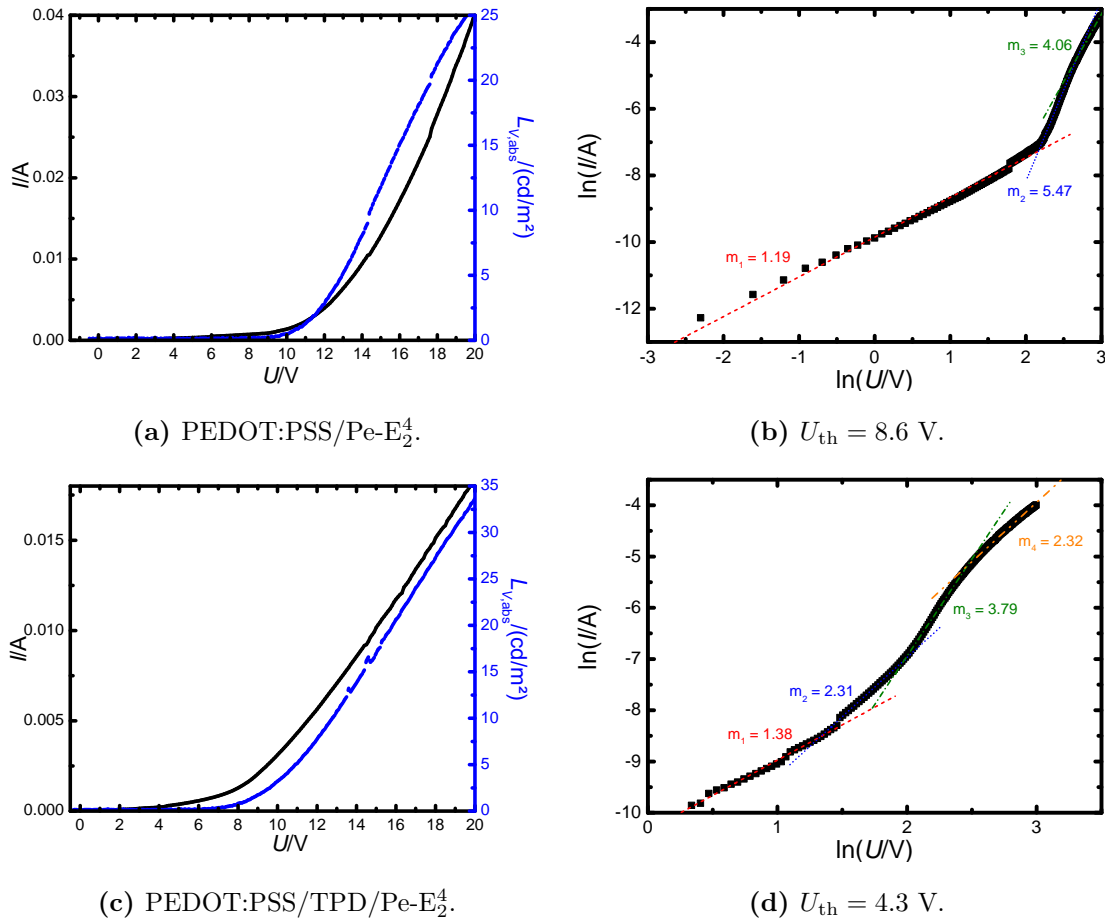


Abbildung 4.33: (a,c) Strom-Spannungs- (schwarze Linie) und absolute Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien (blaue Striche). (b,d) Doppelt-logarithmische Auftragungen der Strom-Spannungs-Kennlinien. Die verwendeten, organischen Schichten können den Bildunterschriften entnommen werden.

Beide untersuchten Pe-E₂⁴-OLEDs zeichnen sich durch typische Diodenkennlinien und eine maximal erreichte absolute Leuchtdichte im Bereich von $L_{\text{max}} = 25 - 35 \frac{\text{cd}}{\text{m}^2}$ aus. Während die Verwendung von TPD keinen großen Einfluss auf die Leuchtdichte der Pe-E₂⁴-OLEDs zu haben scheint, verändert sich jedoch das elektrische Verhalten deutlich. Zum einen

zeigt die Pe-E₂⁴-OLED mit TPD-Schicht eine größere Stromeffizienz η_{SE} und zum anderen verbessert sich das Leuchtdichte-Leistungs-Verhalten (siehe Abb. 4.36 (a,b)). Ferner kann an der doppelt-logarithmisch aufgetragenen Strom-Spannungs-Kennlinie ein der Theorie ähnlicher Übergang vom Ohmschen ($m_1 = 1.38$) über den fallenlimitierten ($m_2 = 2.31$ bzw. $m_3 = 3.79$) in den Childschen Bereich ($m_4 = 2.32$) beobachtet werden. Für die Pe-E₂⁴-OLED ohne TPD-Schicht zeigt sich bei dieser Auftragung ebenfalls der Ohmsche Bereich ($m_1 = 1.19$), doch kommt es bei höheren Spannungen U zu einem starken Anstieg der Stromstärke I ($m_2 = 5.47$ bzw. $m_3 = 4.06$) ohne das ein erneutes Abflachen von I zu beobachten ist. Dies deutet auf tief liegende Störstellen hin, die im untersuchten Spannungsbereich nicht aufgefüllt werden. Somit zeigt sich, dass sich die elektrischen Eigenschaften der Pe-E₂⁴-OLEDs mit TPD-Schicht vor allem auf Grund des Abflachens der Störstellen verbessern.

Für die untersuchten Ph-E_{1;2}⁶-OLEDs zeigt sich beim Vorhandensein einer TPD-Schicht ein signifikanter Anstieg der gemessenen, absoluten Leuchtdichten von $L_{\max} = 5.4 \frac{\text{cd}}{\text{m}^2}$ auf $L_{\max} > 120 \frac{\text{cd}}{\text{m}^2}$. Zudem ist zum ersten Mal bei einer untersuchten, unbeschädigten OLED ein Leuchtdichtemaximum L_{\max} wesentlich unterhalb der angelegten Maximalspannung und eine Plateaubildung der Leuchtdichte bei einer Spannung von $U = 9 \text{ V}$ zu beobachten. Für die Stromeffizienz hat dies zur Folge, dass bei $U = 7.5 \text{ V}$ η_{SE} ein Maximum erreicht. Auch für das Leistungsverhalten der Leuchtdichte zeichnet sich eine Plateaubildung bei $P = 0.1 \text{ W}$ ab. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Ph-E_{1;2}⁶-OLEDs mit und ohne TPD-Schicht unterscheiden sich jedoch im Bezug auf die gemessenen Stromstärken I nur wenig. Es kommt zwar zu einer Herabsetzung der Schleusenspannung von $U_{\text{th}} = 6.2 \text{ V}$ auf $U_{\text{th}} = 4.8 \text{ V}$, jedoch gibt es eine prinzipielle Übereinstimmung der doppelt-logarithmisch aufgetragenen Strom-Spannungs-Kennlinien zwischen den beiden untersuchten Ph-E_{1;2}⁶-OLEDs. Die Ph-E_{1;2}⁶-OLED mit TPD-Schicht zeigt ein Verhalten, welches nach dem Ohmschen Bereich ($m_1 = 1.08$) auf das Auffüllen tiefer Störstellen ($m_2 = 9.70$) bei höheren Spannungen hinweist. Danach wird der Childsche Bereich ($m_3 = 2.01$) erreicht, gefolgt von einem erneuten linearen Bereich ($U > 10 \text{ V}$). Für die Ph-E_{1;2}⁶-OLED ohne TPD-Schicht kann ebenfalls das Vorhandensein von Störstellen angenommen werden, allerdings sind hier größere Abweichungen von der Theorie zu beobachten.

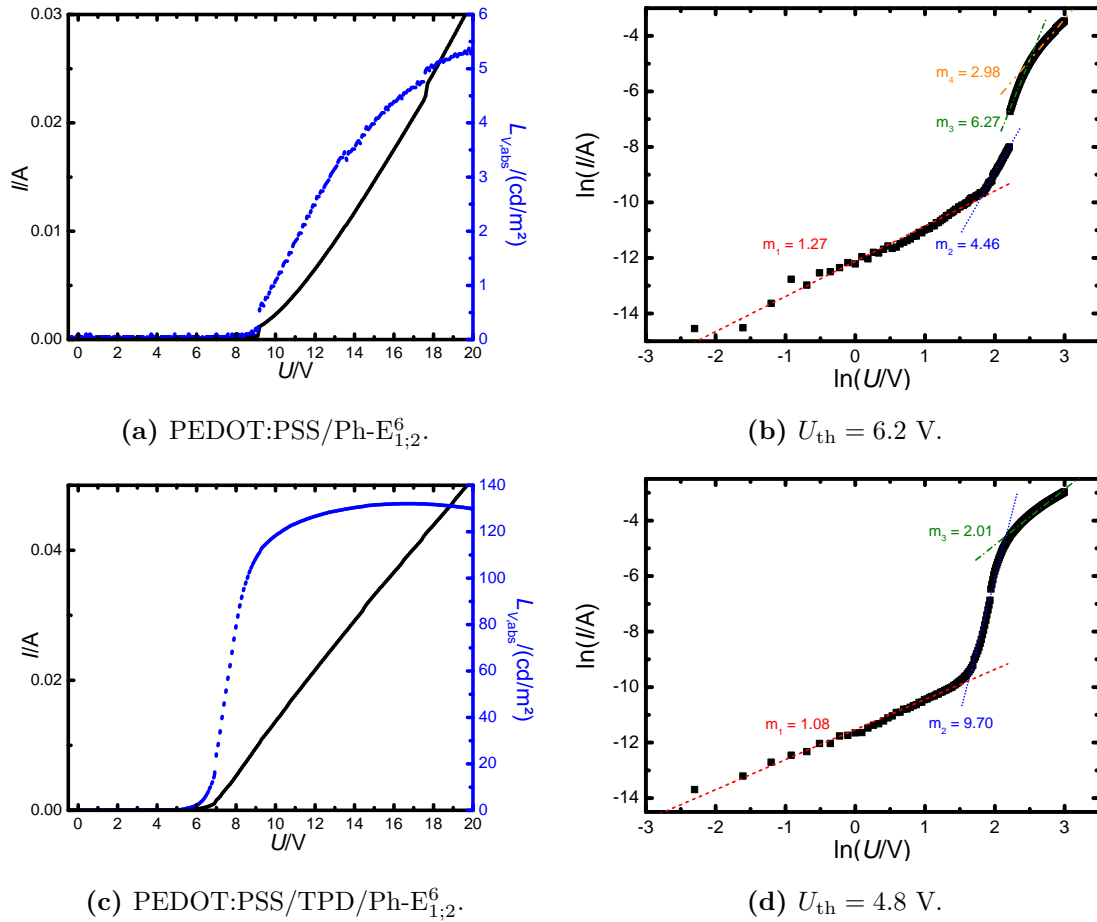


Abbildung 4.34: (a,c) Strom-Spannungs- (schwarze Linie) und absolute Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien (blaue Striche). (b,d) Doppelt-logarithmische Auftragnungen der Strom-Spannungs-Kennlinien. Die verwendeten, organischen Schichten können den Bildunterschriften entnommen werden.

Bei den untersuchten Dn-E_{2,6}⁴-OLEDs mit und ohne TPD zeigen sich sowohl bei der gemessenen, absoluten Leuchtdichte $L_{V,abs}$, als auch bei den elektrischen Eigenschaften nur geringe Unterschiede. Bei beiden OLEDs kann ein Maximum der Leuchtdichte im Bereich von $L_{max} = 170 \frac{cd}{m^2}$ und eine Plateaubildung der Leuchtdichte bei höheren Spannungen beobachtet werden. Allerdings wird dieses Plateau bei der OLED mit einer TPD-Schicht schon bei $U = 7$ V erreicht, während bei der OLED ohne TPD-Schicht dafür eine Spannung von $U = 10$ V erforderlich ist. Entsprechend sind die Maxima der Stromeffizienz η_{SE} ebenfalls bei unterschiedlichen Spannungen ($U = 5.7$ V ohne TPD; $U = 9.5$ V mit TPD). Auch für das Leistungsverhalten zeichnet sich eine Plateaubildung bei $P = 0.12$ W für beide untersuchten OLEDs ab, womit auch hier kaum Unterschiede zu beobachten sind. Größere Unterschiede fallen jedoch bei den gemessenen Stromstärken an, wo die OLED

mit TPD-Schicht nahezu eine doppelt so hohe Maximalstromstärke erreicht, als es bei der OLED ohne TPD-Schicht der Fall ist. Außerdem können kleinere Unterschiede bei den doppelt-logarithmisch aufgetragenen Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet werden. Während die OLED mit TPD-Schicht - wie bereits bei den vorherigen Messreihen der anderen Emittersubstanzen ersichtlich - ein Verhalten an den Tag legt, welches dem theoretischen Modell sehr Nahe kommt (Ohmscher Bereich $m_1 = 1.11$; Auffüllen der Störstellen $m_2 = 7.55$; Childscher Bereich $m_3 = 1.99$), zeigen sich Abweichungen von diesem Modell bei der OLED ohne TPD-Schicht. Für die OLED mit TPD ergibt sich sogar eine höhere Schleusenspannung, als für die OLED ohne TPD ($U_{th} = 4.5$ V bzw. $U_{th} = 3.8$ V). Dieses Ergebnis dürfte aber der Art, wie U_{th} ermittelt wird, geschuldet sein, da man bei der Tangentialmethode für die OLED mit TPD einen niedrigeren U_{th} -Wert als für die OLED ohne TPD erhält (vgl. Kap. 2.4.1).

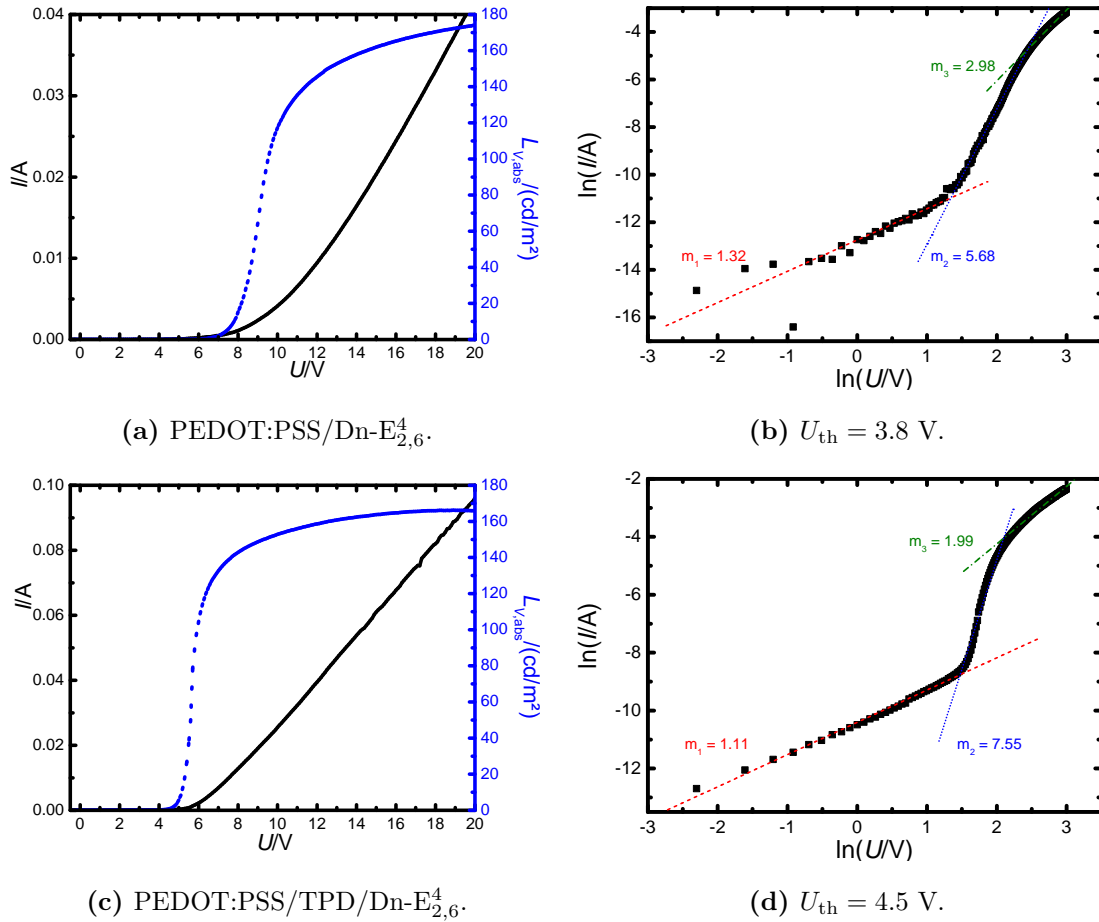


Abbildung 4.35: (a,c) Strom-Spannungs- (schwarze Linie) und absolute Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien (blaue Striche). (b,d) Doppelt-logarithmische Auftragnungen der Strom-Spannungs-Kennlinien. Die verwendeten, organischen Schichten können den Bildunterschriften entnommen werden.

Vergleicht man die untersuchten Emittermaterialien, zeigen sich mehrere Tendenzen. So verbessern sich die Eigenschaften von Pe-E₂⁴- und Ph-E_{1,2}⁶-OLEDs durch eine TPD-Schicht. Insbesondere im Falle der Ph-E_{1,2}⁶-OLEDs lassen sich erhebliche Qualitätssteigerungen beobachten. Verantwortlich für dieses Verhalten ist vermutlich die verbesserte Injektion von Löchern in die Emitterschicht. Anhand von Abbildung 4.32 wurde verdeutlicht, dass gerade OLEDs mit Ph-E_{1,2}⁶ als Emitterschicht von einer TPD-Schicht profitieren dürften. Im Gegensatz dazu zeigen sich bei Dn-E_{2,6}⁴ nur vergleichsweise geringe Qualitätssteigerungen durch eine TPD-Schicht. Auch hier sei auf Abbildung 4.32 verwiesen, da die unterschiedliche Lage der LUMO-Energien von Dn-E_{2,6}⁴ im Vergleich zu den anderen Emittersubstanzen darauf hindeutet, dass Dn-E_{2,6}⁴-OLEDs nur in geringerem Maße von einer TPD-Schicht profitieren dürften.

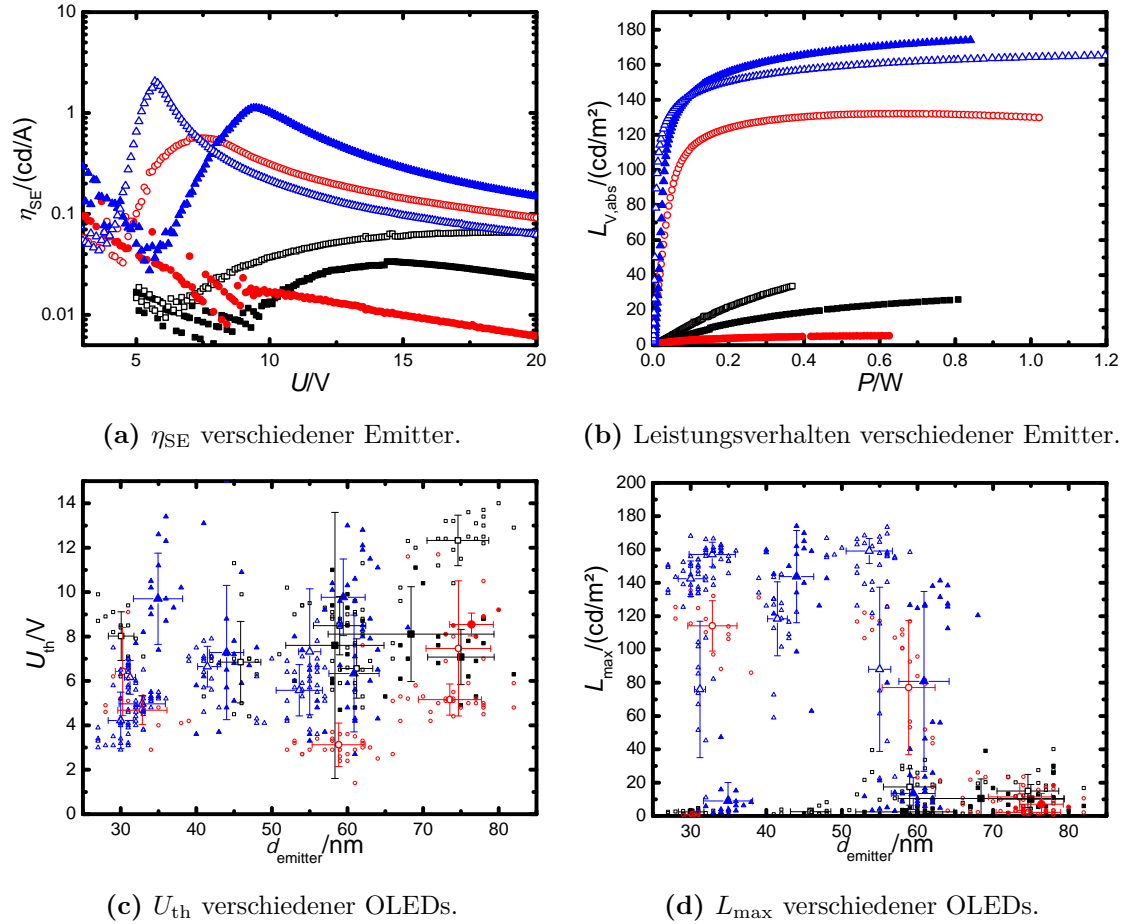


Abbildung 4.36: (a) Stromeffizienz η_{SE} , (b) Leistungsverhalten, (c) Schliessenspannungen U_{th} und (d) maximale Leuchtdichte L_{max} der untersuchten OLEDs mit Pe-E₂⁴ (schwarze Quadrate), Ph-E_{1,2}⁶ (rote Punkte) und Dn-E_{2,6}⁴ (blaue Dreiecke) als Emittter. Offene Symbole stehen für OLEDs mit TPD, gefüllte für OLEDs ohne TPD.

Anhand der Schardarstellungen in den Abbildungen 4.36 (c) und (d) können auch die OLEDs bei der Auswertung beachtet werden, deren Kennlinien aus Platzgründen nicht dargestellt worden sind. Da bei den Substraten der Matrixbauweise unterschiedliche Kombinationen an Schichtdicken gleichzeitig verfügbar sind, wurde der Übersichtlichkeit halber für jedes untersuchte Substrat ein Mittelwert und die entsprechende Standardabweichung angegeben (große Symbole mit Balken).

Betrachtet man nun auch den Einfluss der Emitterschichtdicke $d_{emitter}$, können ein tendenzieller Anstieg der Schliessenspannung U_{th} und, ab einem gewissen Wert für $d_{emitter}$, eine Abnahme der maximalen, absoluten Leuchtdichte L_{max} beobachtet werden.

Insgesamt hebt sich Dn-E_{2,6}⁴ als besonders leistungsfähiges Emitttermaterial hervor, wäh-

rend mit Ph-E_{1;2}⁶ ebenfalls gute Ergebnisse erzielt werden konnten. Allerdings beschränken sich diese im Falle des Ph-E_{1;2}⁶ auf OLEDs mit TPD-Schicht. Für Pe-E₂⁴ ließen sich nur vergleichsweise schlechte Ergebnisse erzielen. Durch eine TPD-Schicht konnten lediglich geringe Qualitätssteigerungen hervorgebracht werden. Als Alternative könnten Emittter wie Pe-E₅⁴ durch ihre geringeren Verdampfungstemperaturen T_{verd} für die Herstellung von OLEDs herangezogen werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse kann in Tabelle 4.5 betrachtet werden.

Tabelle 4.5: Übersicht der Eigenschaften der verschiedenen Ester als Emittter in OLEDs.

Substanz	TPD	$\frac{U(100 \frac{\text{cd}}{\text{m}^2})}{\text{V}}$	$\frac{I(100 \frac{\text{cd}}{\text{m}^2})}{\text{mA}}$	$\frac{P(100 \frac{\text{cd}}{\text{m}^2})}{\text{mW}}$	U_{th}/V	$L_{\text{max}}/\frac{\text{cd}}{\text{m}^2}$	$\eta_{\text{SE,max}}/\frac{\text{cd}}{\text{A}}$
Pe-E ₂ ⁴	ohne	20.0	40.4	808	8.6	26.1	0.07
Pe-E ₂ ⁴	mit	20.0	18.5	369	4.3	33.7	0.03
Ph-E _{1;2} ⁶	ohne	20.0	31.3	626	6.2	5.4	-
Ph-E _{1;2} ⁶	mit	8.6	7.8	67	4.8	132.1	0.56
Dn-E _{2,6} ⁴	ohne	9.5	3.2	30	3.8	174.0	1.12
Dn-E _{2,6} ⁴	mit	5.9	1.9	11	4.5	166.1	2.07

Ein weiterer Aspekt ist der Vergleich zwischen OLEDs auf kleinen Substraten und OLEDs, die nach Matrixbauweise hergestellt worden sind. Es hat sich dabei herausgestellt, dass sich durch die Matrixbauweise auf einem Substrat wesentlich mehr Schichtdickenkombinationen bei geringerem Herstellungsaufwand untersuchen lassen. Außerdem sind im Vergleich zu OLEDs auf kleinen Substraten signifikante Qualitätsverbesserungen zu beobachten gewesen (vgl. Abb. 4.27 (a-d) mit Abb. 4.35). Daher empfiehlt es sich, in zukünftigen Messreihen weiterhin die Matrixbauweise zu verwenden.

4.4.3 Weitere Anwendungsmöglichkeiten

In den Kapiteln 2.4.3, 3.3.4 und 3.4.2 wurden die Funktionsweise, die Herstellung, das Potential als analytisches Instrument sowie der Messaufbau zur Charakterisierung organischer Feldeffekttransistoren beschrieben. Es wurden Pentacen-OFETs hergestellt, um den Messaufbau zur Charakterisierung von OFETs zu testen. Allerdings war es im Zuge dieser Arbeit selbst bei den Pentacen-OFETs noch nicht möglich, eine zufriedenstellende Routine bei der Charakterisierung zu erreichen. Die Herstellung von OFETs mit Elektronenleitern wie den Pe-, Ph- und Dn-Estern zur Bestimmung ihrer Ladungsträgerbeweglichkeit μ musste daher auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden.

Es wurde bereits diskutiert, die Ph- und Dn-Verbindungen als Fluoreszenzfarbstoffe in organischen Lasern einzusetzen (siehe Abb. 4.17). Im konkreten Fall wurden Dn-E₄⁴ und Dn-I_{5,6}² in einem cholesterischen Flüssigkristall-Laser getestet. Beide Substanzen ließen sich mit dem cholesterischen Flüssigkristall mischen und es konnte nach einer optischen Anregung ihre Emission gemessen werden. Allerdings erfolgte die Anregung nicht bei den Absorptionsmaxima im UV-Bereich der jeweiligen Verbindung ($\lambda_{\max} = 365$ nm für Dn-E₄⁴ bzw. $\lambda_{\max} = 375$ nm für Dn-I_{5,6}²). Daher konnte keine stimulierte Emission beobachtet werden. Die durch dynamische Simulationen ermittelten Lebensdauern der relevanten Energieniveaus der Ph- und Dn-Verbindungen deuten jedoch auf ihre Eignung als Fluoreszenzfarbstoff in organischen Lasern hin, weshalb weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet angebracht sind [146].

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die mesogenen, spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften verschiedener Perylen-, Phenanthroperylen- und Dinaphthocoronon-Verbindungen detailliert untersucht, deren vorangegangene Synthese in einer Übersicht dargestellt ist (siehe Abb. 3.2) [15–17].

Die Absorptionsspektren zeigen wegen der Erweiterung des Perylen-Kerns einerseits keine bathochrome Verschiebung, während andererseits eine deutliche Zunahme der Absorption im UV-Bereich des Spektrums erfolgt (vgl. Kap. 4.1.1). Mit Hilfe von DFT-Simulationen wurde dieses Verhalten modelliert und die UV-Banden konnten mit sog. *Charge-Transfer-Molekülorbitalen* (CTMOs) erklärt werden, die eine Verschiebung der Elektronendichte zwischen Perylen-Kern und Naphthol-Erweiterung(en) zeigen. Die Planarität des Kerns hat einen bathochromen Effekt auf die Absorption; die untersuchten Imide haben durchgängig Absorptionsbanden bei höheren Wellenlängen als die Ester.

Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die CTMOs zur Emission im VIS-Bereich beitragen, was zu großen Pseudo-Stokes-Verschiebungen führt (Ph-E_{1,2}⁶: $\Delta\lambda_{\text{PS}} = 124$ nm; Dn-E₄⁴: $\Delta\lambda_{\text{PS}} = 164$ nm; vgl. Kap. 4.1.2). Dies deutet - zusammen mit zeitabhängigen DFT-Simulationen - auf eine mögliche Verwendbarkeit der erweiterten Verbindungen als Fluoreszenzfarbstoff in organischen Lasern hin. Außerdem konnte für Pe-, Ph- und Dn-Ester die Bildung von Excimeren in Nanoschichten nachgewiesen werden, was eine deutliche bathochrome Verschiebung der Emission im Vergleich zu den Spektren verdünnter Lösungen zur Folge hat ($\Delta\lambda_{\text{Shift}} = 39 - 108$ nm). Zwischen dem interplanaren Abstand und der Größe der bathochromen Verschiebung hat sich ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang ergeben ($\Delta E_{\text{Shift}} \propto d^{-1}$).

Zur Bestimmung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus wurden elektrochemische Messungen durchgeführt (vgl. Kap. 4.2). Für den Ester Pe-E₂⁴ konnten mit Hilfe der Cyclovoltammetrie sowohl die LUMO- als auch die HOMO-Energie rein elektrochemisch ermittelt werden. Der Vergleich der elektrochemisch ermittelten Werte mit der optisch bestimmten Bandlücke ΔE_{gap} hat nur geringe Unterschiede offenbart. Daher kann die bei den anderen Verbindungen angewandte optisch-elektrochemische Methode für die Bestimmung der HOMO- und LUMO-Energien als zuverlässig angesehen werden.

Das mesogene Verhalten der Dn-Verbindungen unterstreicht den großen Einfluss der molekularen Seitenketten (vgl. Kap. 4.3). Nur Verbindungen mit verzweigten Alkylketten - Dn-E_{2,6}⁴ und Dn-E_{4,8}⁴ - zeigten unterhalb von 300 °C einen Übergang in die isotrope Phase. Es wurden Mischungen bestehend aus Pe-E₅⁴ und Dn-E_{2,6}⁴ hergestellt, um den vielversprechenden Emitter Dn-E_{2,6}⁴ in einen Flüssigkristall einzubetten. Für Mischungen mit einem Molenbruch im Bereich $x = 0.5 - 1.0$ (reines Pe-E₅⁴: $x = 1.0$) konnte über einen großen Temperaturbereich ($T = 110 - 210$ °C) eine kolumnare Mesophases beobachtet werden, während im Bereich $x = 0.0 - 0.5$ eine Entmischung zweier Phasen auftritt.

Neben den Pe-Estern weisen nur Ph-E_{1,2}⁶, Dn-E_{2,6}⁴ und Dn-E_{4,8}⁴ eine akzeptable Verdampfungstemperatur mit $T_{\text{verd}} < 300$ °C auf (vgl. Kap. 4.4.1). Von den Dn-Verbindungen, die sich nicht thermisch auf Substrate verdampfen ließen, wurden Nanoschichten mittels Rotationsbeschichtung angefertigt. Für OLEDs mit Dn-Emittern wurden die Elektrolumineszenz sowie opto-elektronischen Eigenschaften untersucht. Im direkten Vergleich zeigten OLEDs mit aufgedampften Emitterschichten bessere Eigenschaften als OLEDs, deren Emitterschicht aufgeschleudert wurde. Allerdings kann das thermische Verdampfen zu einer Zersetzung der molekularen Struktur führen, wie am Beispiel des Dn-E_{2,6}⁴ ersichtlich. Aufgrund der Bildung von Excimeren wurde beim Ph-E_{1,2}⁶ durch Tempern eine bathochrome Verschiebung der Emission beobachtet. Dies weist darauf hin, dass sich der interplanare Abstand der Moleküle beim Tempern verringert ($\Delta E_{\text{Shift}} \propto d^{-1}$).

Größere OLEDs mit einer Anoden- und Kathoden-Matrix konnten durch die detaillierte Bestimmung der Korrekturfaktoren f_k hergestellt werden. So kann eine größere Anzahl an Bauteilen mit verbesserter Leuchtdichte angefertigt werden (vgl. Kap. 4.4.2). Mit Hilfe dieser neuen Matrix-Architektur wurden die Emitter-Eigenschaften des Pe-E₂⁴, Ph-E_{1,2}⁶ und Dn-E_{2,6}⁴ miteinander verglichen. Die Eigenschaften einer Pe-E₂⁴-OLED konnten in geringem Umfang und die Eigenschaften einer Ph-E_{1,2}⁶-OLED signifikant durch eine TPD-Schicht verbessert werden. Die besten Werte wurden für Dn-E_{2,6}⁴-OLEDs erzielt, wobei die TPD-Schicht die Qualität der OLED nur unwesentlich verbessert hat. Diese Ergebnisse können mit der Lage der HOMO- und LUMO-Energien der verwendeten Verbindungen erklärt werden.

Im Hinblick auf eine Fortsetzung der Arbeiten sollten die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der reinen Verbindungen und von Mischungen genauer untersucht werden. Insbesondere die Excimer-Bildung ($\Delta E_{\text{Shift}} \propto d^{-1}$), die für den Ladungstransport wichtigen ionisch-radikalen Spezies und die Mischphasen mehrerer Emittiermaterialien sollten weiter studiert werden. Die Erforschung homologer Reihen (Variation der Seitenketten), elektrochemische Untersuchungen fester Phasen sowie Röntgenbeugungsexperimente können zu weiteren Erkenntnissen führen.

Mit Hilfe des kombinatorischen Verdampfens lassen sich in Zukunft mehrschichtige OLEDs mit dotierten Schichten oder Mischungs-Schichten einfacher herstellen und charakterisieren. Durch OFETs könnten die Ladungsträgerbeweglichkeit μ und weitere wichtige Größen bestimmt werden. Nicht nur die Ladungsträgerbeweglichkeit neu synthetisierter Substanzen könnte untersucht werden, sondern auch die Temperaturabhängigkeit $\mu(T)$, die Rolle von Orientierungsschichten oder unterschiedlicher Auftragungsmethoden. Ob sich Ph- und Dn-Verbindungen tatsächlich als Fluoreszenzfarbstoffe in einem Laser eignen, könnte ebenfalls erforscht werden. Dabei könnten anstelle einer cholesterischen Wirtsphase auch andere Resonatoren eingesetzt werden.

6 Anhang

6.1 Synthesevorschrift

Weitere Details zur Synthese können der Literatur entnommen werden [15–17].

i Veresterung

Zu **1** (38.6 g, 98.4 mmol) und Ethylbromid (99.0 g, 908.5 mmol) in 800 mL Ethanol/Tetrahydrofuran (1:1) ist DBU (99.3 g, 653.3 mmol) gegeben worden. Nach 24 h Rühren bei RT ist die Reaktionsmischung in 1 L EtOH gegeben und mit weiteren 2 L H₂O versetzt worden. Das Produkt fällt als oranger Niederschlag aus, wird abfiltriert, in einer Mischung aus CHCl₃/EtAc gelöst und über SiO₂ gefiltert. Gegebenenfalls wird aus EtOH umkristallisiert. Man erhält als Produkt orange Kristalle (41.0 g, 75.9 mmol).

ii Bromierung

Zu **2a** (22.0 g, 40.7 mmol) und K₂CO₃ (66.0 g, 480.0 mmol) in 300 mL CH₂Cl₂ ist Brom (22 mL, 68.6 g, 430 mmol) gegeben worden. Nach 48 h wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und langsam in eine 0.2 M Na₂S₂O₄-Lösung gegeben, um das restliche Brom zu deaktivieren. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3x200 mL) gewaschen, die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt (mit DCM als Laufmittel, alternativ eine Mischung aus CHCl₃/Aceton 99:1). Nach einem kurzen Vorlauf kommt der dibromierte Perylentetraester **3b**, gefolgt von monobromiertem **3a** und nicht-bromiertem Tetraester. Gegebenenfalls wird aus EtOH umkristallisiert. Man erhält hell-orange Kristalle als Produkt (20.9 g, 29.9 mmol, bezogen auf **3b**).

iii (a) Suzuki-Kupplung

Zu **3a** (0.83 g, 1.34 mmol), **4a** (0.72 g, 1.94 mmol) und Na₂CO₃ (0.62 g, 4.49 mmol) in einer Mischung aus Toluol (150 mL), H₂O (50 mL), EtOH (20 mL) unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon wird als Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium (0) (0.15 g, 0.13 mmol) hinzugegeben. Nach Zugabe des Katalysators verfärbt sich die Reaktionslö-

sung dunkel und es wird unter Argon (Sauerstoffausschluss) 4 d bei 80 °C gerührt. Die Mischung wird zu DCM (300 mL) gegeben, in H₂O gewaschen (3x200 mL), über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und konzentriert. Das Rohprodukt wird mit einer DCM:EtOH-Mischung (60:1) über SiO₂ filtriert und zweimal in BuOH umkristallisiert. Man erhält ein gelblich-oranges Pulver, wobei es sich um eine 6:1-Mischung aus **5a** und **6a** handelt (0.83 g, 0.91 mmol **5a** bzw. 0.15 mmol **6a**).

iii (b) Suzuki-Kupplung

Zu **3b** (7.7 g, 11.0 mmol), **4b** (4.7 g, 27.2 mmol) und Na₂CO₃ (8.9 g, 84.0 mmol) in einer Mischung aus Toluol (500 mL), H₂O (170 mL), EtOH (70 mL) unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon wird als Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium (0) (0.7 g, 0.6 mmol) hinzugegeben. Nach Zugabe des Katalysators verfärbt sich die Reaktionslösung dunkel und es wird unter Argon (Sauerstoffausschluss) über Nacht bei 80 °C gerührt. Die wässrige Phase wird mit EtAc (3x200 mL) gewaschen, und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Entfernen des Lösungsmittels erhalten und mittels Säulenchromatographie gereinigt (mit DCM als Laufmittel, alternativ mit CHCl₃ oder einer Mischung aus CHCl₃/Aceton 99:1). Während der Säulenchromatographie wird **5b** als erste Fraktion erhalten. Man erhält als Produkt ein gelblich-braunes Pulver (7.5 g, 9.5 mmol).

iv (a) Cyclisierung

Die Mischung aus **5a** und **6a** (0.82 g, 1.06 mmol) wird in ca. 250 mL Toluol gelöst und mit Iod (0.01 g, 0.039 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h mittels einer 400 W Lampe bestrahlt und gleichzeitig refluxiert. Anschließend wird der Mischung 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (2.00g, 8.81 mmol) hinzugegeben und erneut über 3 h refluxiert. Das Toluol wird in einige mL eingeeengt, sodass das Rohprodukt durch Zugabe von Methanol (300 mL) ausfällt. Das Rohprodukt wird dann über eine SiO₂-Säule gereinigt (DCM:Aceton, 97:3 bis 95:5) und zweimal in BuOH umkristallisiert. Als Produkt erhält man ein blaues Pulver (0.82 g, 1.05 mmol).

iv (b) Cyclisierung

Es wird **5b** (3.2 g, 4.1 mmol) in ca. 700 mL Toluol gelöst und mit Iod (0.05 g, 0.2 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mittels einer 200 W Lampe bestrahlt und gleichzeitig refluxiert. Es ist darauf zu achten, dass eine gute Durchmischung vorliegt, um die nötige Konzentration an O₂ im Reaktionsgemisch zu gewährleisten (großer Rührfisch und keine Verwendung einer Abdeckung am oberen Ende des Rückflusskühlers). Das Produkt fällt als gelblich-brauner Niederschlag aus und wird abfiltriert. Sofern das Filtrat nicht grünlich-dunkel gefärbt ist, können durch eine erneute Zugabe von Iod und eine erneute Bestrahlung weitere Mengen an Produkt generiert werden. Das Rohprodukt wird zweimal in Toluol über Nacht gekocht sowie heiß abfiltriert und gegebenenfalls heiß in CHCl₃ gelöst und durch Zugabe von EtOH gefällt. Insgesamt erhält man ein gelbliches Pulver als Produkt (1.9 g, 2.4 mmol).

v Verseifung

Es wird KOH (30 g, 534.7 mmol) in 75 mL MeOH gelöst. In einem kleinen Kolben mit Spritzschutz wird **6b** (3.2 g, 4.0 mmol) in 20 mL der KOH/MeOH-Lösung gelöst und bei 170 °C wird das MeOH verdampft. Es wird nach und nach die gesamte KOH/MeOH-Lösung in den Kolben gegeben und das MeOH verdampft. Während der Verseifung ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung von gelb zu blass-gelb. Nach 4 h wird die Schmelze in H₂O (1 L) gelöst, unter Rühren wird konzentrierte HCl hinzugegeben, bis die Reaktionsmischung vom blass-gelben ins rötliche umschlägt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit H₂O und wenig Aceton gewaschen und am Rotationsverdampfer mit Aceton, Toluol und erneut mit Aceton trocken gezogen. Man erhält ein dunkelrotes bis violett Pulver als Produkt (2.5 g, 3.9 mmol).

vi (a) Aminierung

Zu **6a** (0.325 g, 0.416 mmol) in Imidazol (5.00 g, 73.4 mmol, als Lösungsmittel) wird 7-aminohexadecan (0.355 g, 1.47 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 180 °C gerührt, nach 16 h wird das Reaktionsgemisch auf 0°C gekühlt. Die Reaktion wird durch Zugabe von H₂O (30 mL) unterbrochen, anschließend werden 10 %ige HCl_{aq} (400 mL) und

DCM (500 mL) hinzugegeben. Die organische Phase wird mit H₂O gewaschen (3x), über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und konzentriert. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, DCM:Aceton, 60:1) und zweimal in BuOH umkristallisiert. Man erhält ein rotes Pulver als Produkt (0.176 g, 0.14 mmol).

vi (b) Aminierung

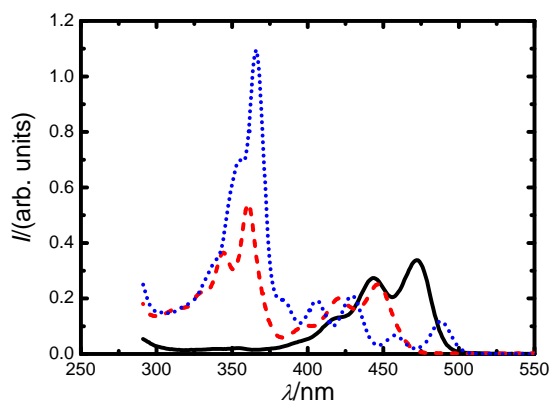
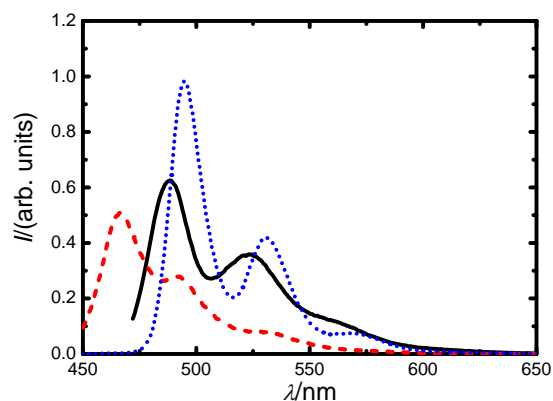
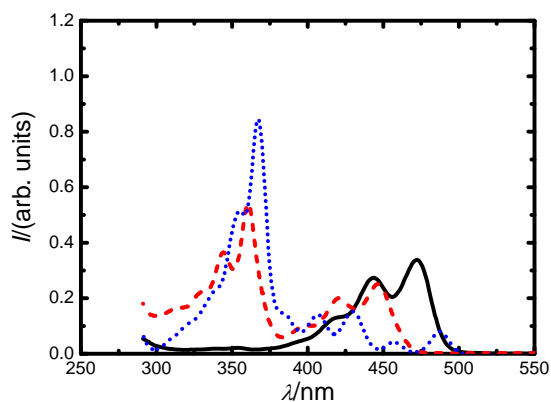
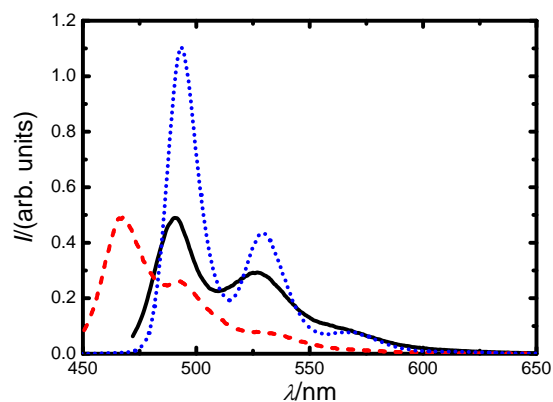
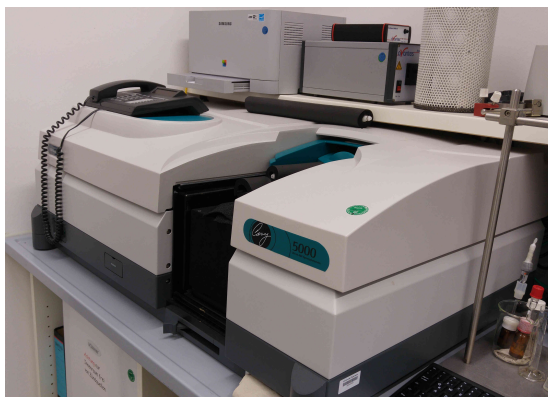
Zu **7** (0.85 g, 1.3 mmol) in Imidazol (35 g, als Lösungsmittel) wird C₁₁H₂₃NH₂ (1.4 g, 8.2 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 180 °C gerührt, nach 5 h wird das Reaktionsgemisch heiß in H₂O gegeben. Anschließend wird mit HCl angesäuert und der rote Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird in CHCl₃ gelöst und mittels Säulenchromatographie gereinigt (mit CHCl₃ als Laufmittel, alternativ mit einer Mischung aus Petrolether/DCM 1:1). Anschließend wird das Rohprodukt in wenig CHCl₃ heiß gelöst und mit MeOH gefällt. Man erhält ein rotes Pulver als Produkt (1.2 g, 1.26 mmol).

vii Veresterung

Die Veresterung wird am Beispiel von R: 2-ethylhexyl dargestellt.

Zu **7** (2.3 g, 3.6 mmol), 2-ethylhexylbromid (6.95 g, 36 mmol), 2-ethylhexanol (7.02 g, 54 mmol) in 200 ml Acetonitril wird DBU (4.4 g, 29 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 60 °C über Nacht gerührt, wobei sich die Farbe ins dunkelrot ändert. Das Rohprodukt wird abfiltriert, in CHCl₃ gelöst und mittels Säulenchromatographie gereinigt (mit CHCl₃ als Laufmittel). Anschließend wird in Butanol umkristallisiert, abfiltriert und mit wenig MeOH gewaschen. Man erhält ein orange-gelbes Präzipitat als Produkt (1.2 g, 1.1 mmol).

6.2 Spektren, Diagramme und Tabellen

(a) Relative Absorption in CHCl_3 .(b) Relative Fluoreszenz in CHCl_3 .(c) Relative Absorption in C_7H_8 .(d) Relative Fluoreszenz in C_7H_8 .

(e) Spektrophotometer.



(f) Spektrofluorometer.

Abbildung 6.1: Relative Absorption und Fluoreszenz von Pe-E_2^4 (schwarze Linie), $\text{Ph-E}_{1,2}^6$ (rote Striche) und $\text{Dn-E}_{2,6}^4$ (blaue Punkte) gelöst in CHCl_3 und C_7H_8 . Die Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrophotometer Varian Cary 50 (e) und die Fluoreszenzspektren mit einem Spektrofluorometer JASCO FP-8300 (f) gemessen.

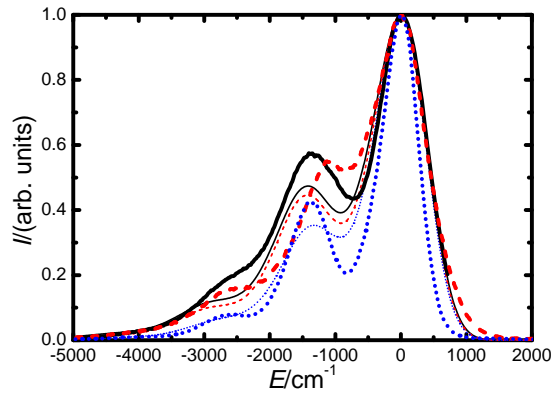
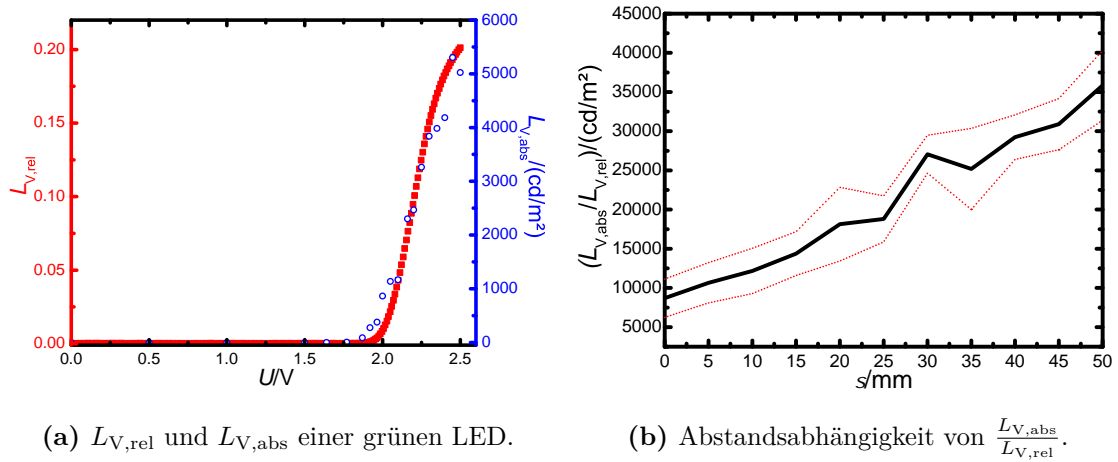


Abbildung 6.2: Normierte vibronische Fluoreszenzspektren der verschiedenen Ester.



(a) $L_{V,rel}$ und $L_{V,abs}$ einer grünen LED.

(b) Abstandsabhängigkeit von $\frac{L_{V,abs}}{L_{V,rel}}$.

Abbildung 6.3: (a) Relative und absolute Leuchtdichten ($L_{V,rel}$: rote Rechtecke; $L_{V,abs}$: blaue offene Kreise) einer grünen LED. Die Messung von $L_{V,abs}$ erfolgte mit Hilfe der Minolta-Kamera. (b) Die Abstandsabhängigkeit des Umrechnungsfaktors $\frac{L_{V,abs}}{L_{V,rel}}$ wurde ebenfalls anhand einer grünen LED getestet. Die rot-gepunkteten Linien geben den oberen und unteren Vertrauensbereich (95%) an. Insgesamt wurden für die grüne LED zu hohe Werte für den Umrechnungsfaktor $\frac{L_{V,abs}}{L_{V,rel}}$ gemessen, da es sich statt um einen Flächen- um einen Punktstrahler handelt.

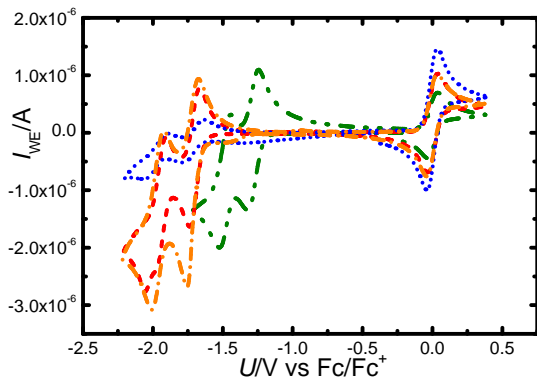


Abbildung 6.4: Cyclovoltammogramme der verschiedenen Verbindungen Dn-E₄⁴ (rote Striche), Dn-E_{2,6}⁴ (blaue Punkte), Dn-E_{4,8}⁴ (orange Striche und Punkte) und des Imids Dn-I_{5,6}² (grüne Striche und Punkte).

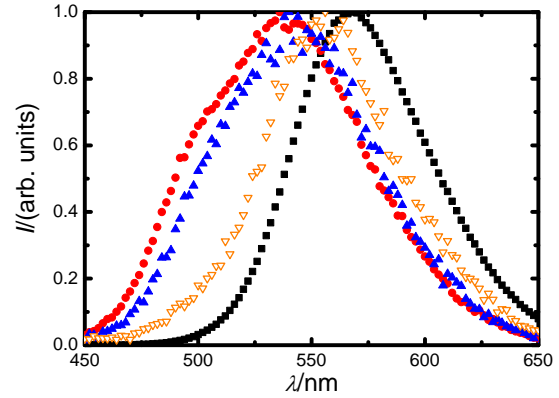


Abbildung 6.5: EL-Spektren verschiedener Ph-E_{1,2}⁶-OLEDs (Auftragung mittels TVD: schwarze Quadrate; mittels SC, ungetempert: rote Kreise und blaue Dreiecke; mittels SC und getempert: orange offene Dreiecke).

Tabelle 6.1: Farbkoordinaten x und y des in Abb. 4.14 dargestellten CIE-Farbraums.

Substanzen	Pe-E ₂ ⁴		Ph-E _{1,2} ⁶		Dn-E ₄ ⁴ bzw. 2,6	
	x	y	x	y	x	y
$4.0 \cdot 10^{-7}$	0.17	0.47	0.12	0.20	0.13	0.57
$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.17	0.54	0.12	0.23	0.14	0.60
$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.18	0.59	0.12	0.27	0.15	0.63
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.24	0.68	0.12	0.39	0.19	0.70
Nanoschichten						
SC	0.58	0.42	0.34	0.59	0.32	0.63
TVD	0.59	0.41	0.43	0.56	0.39	0.61

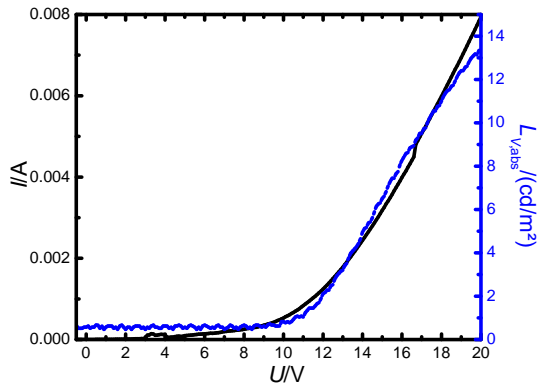
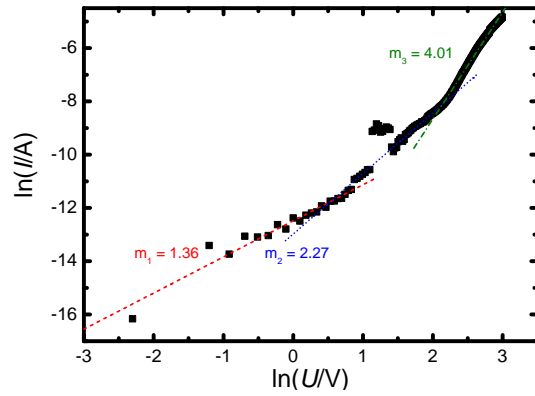
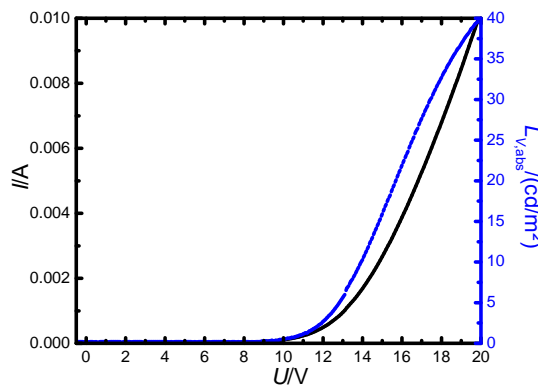
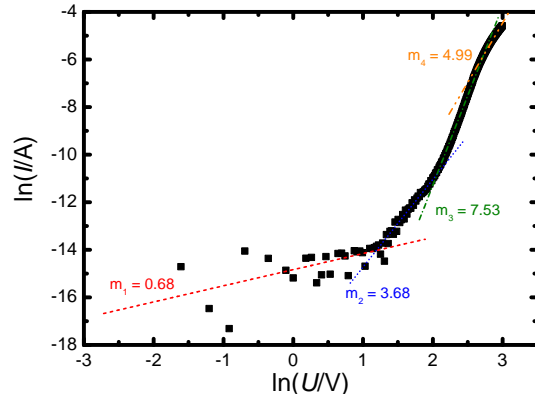
(a) PEDOT:PSS/Pe-E₂.(b) $U_{th} = 2.3$ V.(c) PEDOT:PSS/TPD/Pe-E₂.(d) $U_{th} = 3.2$ V.

Abbildung 6.6: (a,c) Strom-Spannungs- (schwarze Linie) und absolute Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien (blaue Striche). (b,d) Doppelt-logarithmische Auftraggungen der Strom-Spannungs-Kennlinien. Die verwendeten, organischen Schichten können den Bildunterschriften entnommen werden.

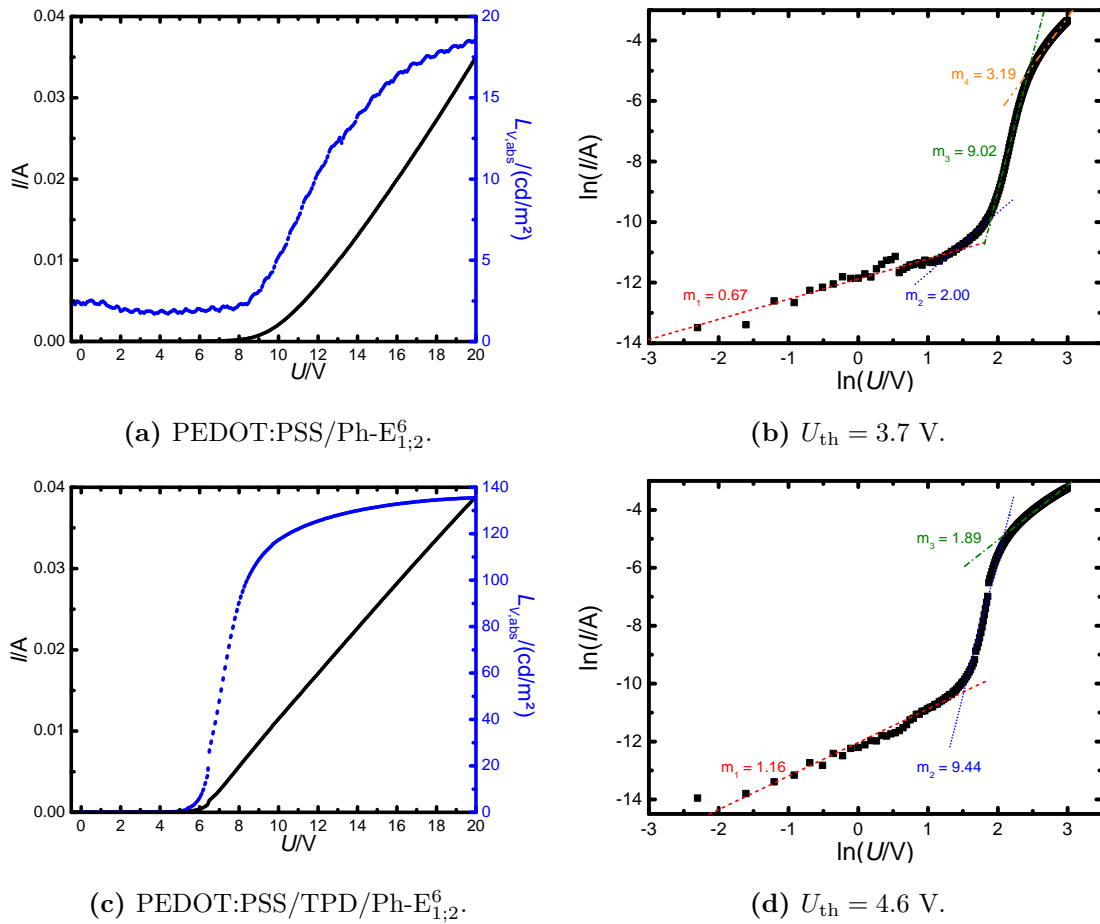


Abbildung 6.7: (a,c) Strom-Spannungs- (schwarze Linie) und absolute Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien (blaue Striche). (b,d) Doppelt-logarithmische Auftraggungen der Strom-Spannungs-Kennlinien. Die verwendeten, organischen Schichten können den Bildunterschriften entnommen werden.

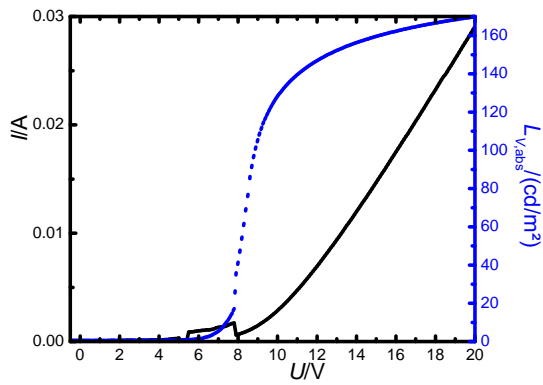
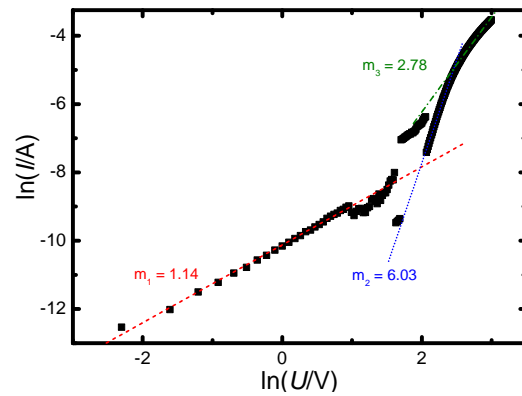
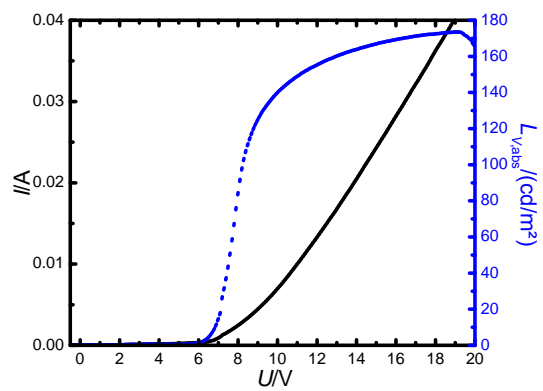
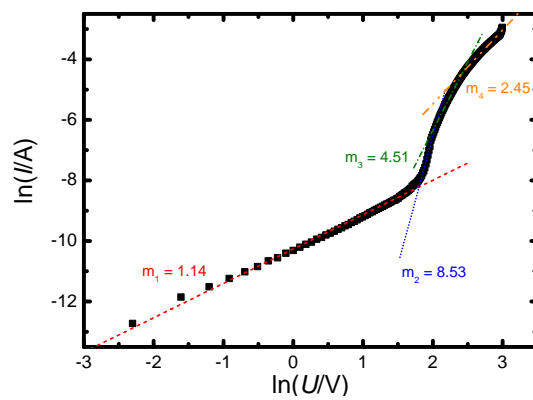
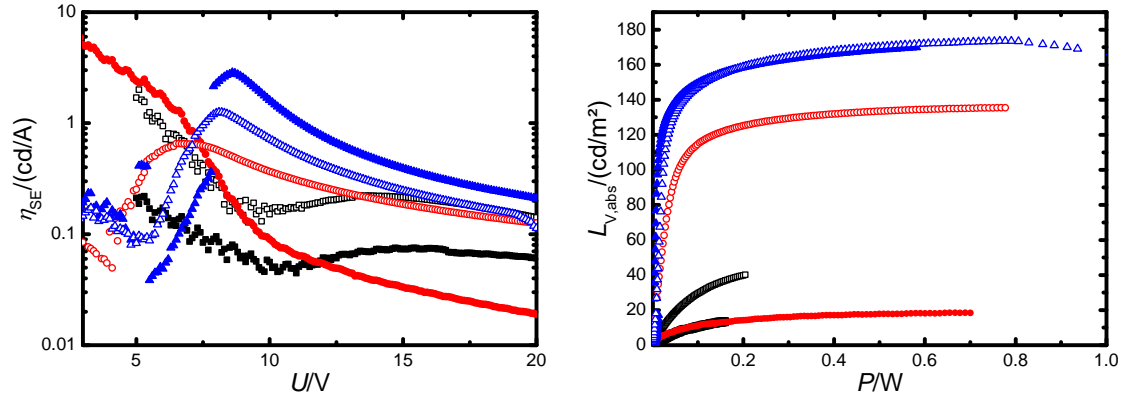
(a) PEDOT:PSS/Dn-E_{2,6}⁴.(b) $U_{\text{th}} = 6.7 \text{ V}$.(c) PEDOT:PSS/TPD/Dn-E_{2,6}⁴.(d) $U_{\text{th}} = 6.0 \text{ V}$.

Abbildung 6.8: (a,c) Strom-Spannungs- (schwarze Linie) und absolute Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien (blaue Striche). (b,d) Doppelt-logarithmische Auftraggungen der Strom-Spannungs-Kennlinien. Die verwendeten, organischen Schichten können den Bildunterschriften entnommen werden.

(a) η_{SE} verschiedener Emittter.

(b) Leistungsverhalten verschiedener Emittter.

Abbildung 6.9: (a) Stromeffizienz η_{SE} und (b) Leistungsverhalten der in Abb. 6.6 - 6.8 untersuchten OLEDs mit Pe-E₂⁴ (schwarze Quadrate), Ph-E_{1;2}⁶ (rote Punkte) und Dn-E_{2;6}⁴ (blaue Dreiecke) als Emittter. Offene Symbole stehen für OLEDs mit TPD, gefüllte für OLEDs ohne TPD.

Tabelle 6.2: Eigenschaften der verschiedenen Ester als Emittter in OLEDs (siehe Abb. 6.6 - 6.9).

Substanz	TPD	$\frac{U(100 \frac{cd}{m^2})}{V}$	$\frac{I(100 \frac{cd}{m^2})}{mA}$	$\frac{P(100 \frac{cd}{m^2})}{mW}$	U_{th}/V	$L_{max}/\frac{cd}{m^2}$	$\eta_{SE,max}/\frac{cd}{A}$
Pe-E ₂ ⁴	ohne	20.0	7.9	158	2.3	13.3	-
Pe-E ₂ ⁴	mit	20.0	10.0	200	3.2	40.1	-
Ph-E _{1;2} ⁶	ohne	20.0	35.0	700	3.7	18.4	-
Ph-E _{1;2} ⁶	mit	8.4	6.8	57	4.6	135.5	0.65
Dn-E _{2;6} ⁴	ohne	8.9	1.4	12	6.7	169.9	2.86
Dn-E _{2;6} ⁴	mit	8.2	2.8	23	6.0	173.5	1.26

Tabelle 6.3: Korrekturfaktoren f_k der Quelle 1. Die angegebenen Werte müssen mit $1 \cdot 10^{-2}$ multipliziert werden und besitzen die Einheit nm/Å.

		↑Anlagentür						
	6	1.43	1.51	1.52	1.56	1.59	1.59	
	5	1.33	1.45	1.52	1.55	1.57	1.61	
s_y /cm	4	1.36	1.45	1.49	1.54	1.56	1.64	Kontroll- elemente →
Schieber	3	1.38	1.48	1.46	1.53	1.53	1.56	
←	2	1.33	1.34	1.44	1.48	1.50	1.55	
	1	1.39	1.31	1.41	1.47	1.47	1.51	
		1	2	3	4	5	6	
		s_x /cm						
		↓Turbopumpe						

Tabelle 6.4: Korrekturfaktoren f_k der Quelle 2. Die angegebenen Werte müssen mit $1 \cdot 10^{-2}$ multipliziert werden und besitzen die Einheit nm/Å.

		↑Anlagentür						
	6	1.29	1.43	1.14	1.04	1.03	1.37	
	5	1.27	1.33	1.26	1.14	1.10	1.15	
s_y /cm	4	1.20	1.12	1.16	0.93	0.93	1.32	Kontroll- elemente →
Schieber	3	1.05	0.84	1.07	1.04	1.06	1.00	
←	2	0.98	0.96	1.15	1.00	1.05	1.11	
	1	1.08	1.03	1.36	1.08	1.05	1.12	
		1	2	3	4	5	6	
		s_x /cm						
		↓Turbopumpe						

Tabelle 6.5: Korrekturfaktoren f_k der Quelle 3. Die angegebenen Werte müssen mit $1 \cdot 10^{-1}$ multipliziert werden und sind dimensionslos.

		↑Anlagentür							
	6	0.99	1.01	1.06	1.08	1.08	1.09		
	5	1.01	1.04	1.05	1.10	1.09	1.15		
s_y/cm	4	1.01	1.03	1.07	1.08	1.13	1.12	Kontroll- elemente	
Schieber	3	1.02	1.05	1.07	1.11	1.11	1.13		
←	2	1.03	1.03	1.07	1.11	1.14	1.15		→
	1	0.98	1.07	1.07	1.11	1.14	1.13		
		1	2	3	4	5	6		
		s_x/cm							
		↓Turbopumpe							

Für Quelle 4 und das Verdampfen von Metallen in der Anlage Classic 500 sind bisher keine Korrekturfaktoren f_k ermittelt worden. Wird die Position oder Ausrichtung der Substrathalterung, der Quellen oder Schichtdickenmesser verändert, ist unter Umständen eine erneute Bestimmung der Korrekturfaktoren f_k nötig.

6.3 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 6.6: Abkürzungsverzeichnis.

A	Absorption, Index gibt Art an (monomer, J, H etc.)
Alq ₃	Tris-(8-hydroxyquinolin)-aluminium
BGBC	<i>engl.: bottom-gate/bottom-contact</i>
BGTC	<i>engl.: bottom-gate/top-contact</i>
BHJ	<i>engl.: bulk hetero junction</i> , Heteroübergang
CIE	<i>fr.: Commission Internationale de l'Éclairage</i>
CRPP	Centre de Recherche Paul Pascal
CTMO	<i>engl.: charge transfer molecular orbital</i>
DCM	Dichlormethan; CH ₂ Cl ₂
DET	Dexter-Energietransfer
DFT	<i>engl.: density functional theory</i> , Dichtefunktionaltheorie
Dn-	Dinaphthocoronene-
DSC	<i>engl.: differential scanning calorimetry</i> , dynamische Differenzkalorimetrie
EBL	<i>engl.: electron blocking layer</i> , Elektronenblocker-Schicht
EIL	<i>engl.: electron injecting layer</i> , Elektroneninjektor-Schicht
EL	Elektrolumineszenz
EML	<i>engl.: emission layer</i> , Emitterschicht
ETL	<i>engl.: electron transport layer</i> , Elektronenleiter-Schicht
F	Fluoreszenz, Index gibt Art an (excimer, monomer etc.)
Fc/Fc ⁺	Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium
FL	Fluoreszenz, siehe auch F
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
HBL	<i>engl.: hole blocking layer</i> , Lochblocker-Schicht
HIL	<i>engl.: hole injecting layer</i> , Lochinjektor-Schicht
HOMO	<i>engl.: highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital
HTL	<i>engl.: hole transport layer</i> , Lochleiter-Schicht

Tabelle 6.7: Abkürzungsverzeichnis - Fortsetzung.

IC	<i>engl.: internal conversion</i> , innere Konversion
Ir(ppy) ₃	Tris[2-phenylpyridinato-C ² ,N]iridium(III)
ISC	<i>engl.: intersystem-crossing</i>
ITO	<i>engl.: indium-tin-oxide</i> , Indium-Zinn-Oxid
LC	<i>engl.: liquid crystal</i> , Flüssigkristall
LED	<i>engl.: light emitting diode</i> , Leuchtdiode
LUMO	<i>engl.: lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m-MTDATA	4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamin
MO	<i>engl.: molecular orbital</i> , Molekülorbital
NIR	nahes infrarot
NMR	<i>engl.: nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
NW	<i>engl.: nano wires</i> , Nanodrähte
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	<i>engl.: organic light emitting diode</i> , organische Leuchtdiode
OPV	<i>engl.: organic photovoltaics</i> , organische Photovoltaik
OSC	<i>engl.: organic semiconductor</i> , organischer Halbleiter
P	Phosphoreszenz
PDI	Perylendiimide
Pe-	Perylen-
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxy-thiophen)
Ph-	Phenanthroperylene-
PL	Photolumineszenz
POM	<i>engl.: polarized optical microscopy</i> , Polarisationsmikroskopie
PSS	Poly(styrolsulfonat)
PVD	<i>engl.: physical vapor deposition</i> , physikalische Gasphasenabscheidung
SC	<i>engl.: spin coating</i> , Rotationsbeschichtung
SCL	<i>engl.: space charge limited</i> , Raumladungs-limitiert

Tabelle 6.8: Abkürzungsverzeichnis - Fortsetzung.

SM	Schichtdickenmesser
TGBC	<i>engl.: top-gate/bottom-contact</i>
TGTC	<i>engl.: top-gate/top-contact</i>
TPD	N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-benzidin
TVD	<i>engl.: thermal vapor deposition</i> , thermisches Verdampfen
UV	ultraviolett
Vis	<i>engl.: visible</i> , sichtbarer (Spektralbereich)
VR	vibronische Relaxation
XRD	Pulverröntgendiffraktometrie

6.4 Variablen- und Konstantenverzeichnis

Tabelle 6.9: Variablenverzeichnis.

Variable	Bezeichnung	Einheit
a	Gitterkonstante eines Kristalls	nm
A	Fläche	mm ²
A_c	Elektronenaffinität (im Kristall)	eV
A_g	Elektronenaffinität (in der Gasphase)	eV
c	Konzentration	mol/L
d	(interplanarer) Abstand zwischen Molekülen	nm bzw. Å
d_{Metall}	Schichtdicke (Index gibt Metall an)	nm
d_{org}	Schichtdicke (Index gibt Substanz an)	nm
d_S	Schichtdicke auf dem Substrat	nm
d_{SM}	Schichtdicke auf dem Schichtdickenmesser	nm
\vec{E}	elektrische Feldstärke	V/m
E	Energie	eV bzw. cm ⁻¹
ΔE_{ex}	Energie der Excimerfluoreszenz F_{ex}	eV
ΔE_{m}	Energie der Monomerfluoreszenz F_{m}	eV
ΔE_{R}	Abstoßungsenergie der Monomere A	eV
$E(x)$	lokale elektrische Feldstärke am Ort x	V/m
ΔE_{gap}	Bandlücke	eV
E_{HOMO}	Energieniveau des HOMOs	eV
E_{LUMO}	Energieniveau des LUMOs	eV
E_{NHE}	Vakuumniveau der Standardwasserstoffelektrode	eV
ϵ	Extinktionskoeffizient	L/(mol·cm)
ϵ_{r}	relative Permittivität	
η_{LA}	Lichtausbeute	lm/W
η_{SE}	Stromeffizienz	cd/A

Tabelle 6.10: Variablenverzeichnis - Fortsetzung.

Variable	Bezeichnung	Einheit
$\eta_{SE,max}$	maximale Stromeffizienz	cd/A
η_{FRET}	Effizienz des FRET	
E_{trap}	Energieniveaus der Fallen	eV
E_V	Beleuchtungsstärke	lx
f	Oszillatorstärke	
f_k	Korrekturfaktor für gemessene Schichtdicken	nm/Å
ΔH_A	Assoziierungsenthalpie der Excimere AA*	eV
ΔH_{mol}^{Umw}	molare Umwandlungsenthalpie	kJ/mol
H_S	Strecke in der Anlage PV Classic 500	mm
H_{SM}	Strecke in der Anlage PV Classic 500	mm
I	normierte Intensität	arb. Units
I	Stromstärke	A
I_c	Ionisierungsenergie (im Kristall)	eV
I_g	Ionisierungsenergie (in der Gasphase)	eV
I_{el}	elektrische Stromstärke	A
I_V	Lichtstärke	cd
j	elektrische Stromdichte	A/m ²
j_{Diff}	elektrische Stromdichte, Diffusions-Anteil	A/m ²
j_{Drift}	elektrische Stromdichte, Drift-Anteil	A/m ²
j_{Ohm}	elektrische Stromdichte im Ohmschen Bereich	A/m ²
j_{SCL}	elektrische Stromdichte im SCL Bereich	A/m ²
k_{nr}	Rate eines nicht-strahlenden Relaxationsprozesses	s ⁻¹
k_r	Rate eines strahlenden Relaxationsprozesses	s ⁻¹
λ	Wellenlänge	nm
$\Delta\lambda$	Wellenlängendifferenz, meist bathochrome Verschiebung	nm

Tabelle 6.11: Variablenverzeichnis - Fortsetzung.

Variable	Bezeichnung	Einheit
λ_{em}	Emissionswellenlänge bzw.	nm
	Wellenlänge der maximalen Emission	nm
λ_{exc}	Anregungswellenlänge bzw.	nm
	Wellenlänge der maximalen Anregung	nm
$\Delta\lambda_{\text{PS}}$	(Pseudo)-Stokes-Verschiebung	nm
$\Delta\lambda_{\text{Shift}}$	durch Excimere verursachte bathochrome Verschiebung	nm
λ_{max}	Wellenlänge eines Intensitätsmaximums	nm
L_{max}	maximale Leuchtdichte	cd/m ²
L_{S}	Strecke in der Anlage PV Classic 500	mm
L_{SM}	Strecke in der Anlage PV Classic 500	mm
L_{V}	Leuchtdichte	cd/m ²
$L_{\text{V,abs}}$	absolute Leuchtdichte	cd/m ²
$L_{\text{V,rel}}$	relative Leuchtdichte	
M	molare Masse	g/mol
m	Steigung bei $\ln(I/A)$ - $\ln(U/V)$ -Kennlinien	
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit	cm ² /(V·s)
μ_{eff}	effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	cm ² /(V·s)
μ_{n}	Elektronenbeweglichkeit	cm ² /(V·s)
μ_{p}	Löcherbeweglichkeit	cm ² /(V·s)
n	Ladungsträgerdichte	cm ⁻³
n	Drehzahl bei der Rotationsbeschichtung	min ⁻¹
n	Stoffmenge	mol
$n_{\text{inj}}(x)$	Dichte injizierter Ladungsträger am Ort x	cm ⁻³
$N(E)$	Anzahl an Zuständen mit einer Energie $\leq E$	
N_0	effektive Zustandsdichte	cm ⁻³
N_{abs}	Anzahl absorbierter Photonen	
N_{em}	Anzahl der emittierten Photonen	

Tabelle 6.12: Variablenverzeichnis - Fortsetzung.

Variable	Bezeichnung	Einheit
n_{free}	Dichte freier Ladungsträger	cm^{-3}
n_{i}	intrinsische Ladungsträgerdichte	cm^{-3}
n_{trap}	Dichte eingefangener Ladungsträger	cm^{-3}
ν	Aufdampftrate	nm/s
Ω	Raumwinkel	sr
P	elektrische Leistung	W
p	Druck	mbar
P_{e}	Polarisationsenergie (Elektronen)	eV
P_{h}	Polarisationsenergie (Löcher)	eV
Φ	Quantenausbeute	
ϕ	Verhältnis zwischen Absorption und Emissionsintensität	
Φ_{V}	Lichtstrom	lm
ϕ_{V}	Strahlungsleistung	W
ψ	relatives Verhältnis der maximalen Emissionsintensitäten	
q	Betrag des Streuvektors \vec{q}	nm^{-1}
Q	Ladung	C
dQ/dt	Wärmeleistung	mW
R^2	Bestimmtheitsmaß	
s	Abstand	mm
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit	S/m
s_{x}	x-Koordinate an den Substratkanten	cm
s_{y}	y-Koordinate an den Substratkanten	cm
T	absolute Temperatur	K
t	Zeit	s
τ	Lebensdauer eines angeregten Zustandes	ns
θ	Winkel zwischen Übergangsdipolmomenten	°
θ	relativer Anteil freier Ladungsträger	

Tabelle 6.13: Variablenverzeichnis - Fortsetzung.

Variable	Bezeichnung	Einheit
dT/dt	Heizrate	$\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$
T_{umw}	Umwandlungstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{verd}	Verdampfungstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
U	Spannung	V
U_{DS}	Spannung zwischen Drain und Source	V
$U(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$	Potential des Fc/Fc ⁺ -Paares	V
U_{GS}	Spannung zwischen Gate und Source	V
U_{Ox}	Oxidationspotential	V
U_{Red}	Reduktionspotential	V
U_{TFI}	Spannung, bei der alle Fallen besetzt sind	V
U_{th}	Schleusenspannung	V
v	Driftgeschwindigkeit	m/s
w	Massenanteil	
W	Bandbreite	J
x	Ort	m
x	x-Koordinate des Farbortes	
X	Farbkoordinate	
X	Ausmaße der Substrate	cm
x	Molenbruch	
y	y-Koordinate des Farbortes	
Y	Farbkoordinate	
z	z-Koordinate des Farbortes	
Z	Farbkoordinate	

Tabelle 6.14: Konstantenverzeichnis.

Konstante	Bezeichnung	Wert
e	Elementarladung	$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante	$8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ As/(V}\cdot\text{m)}$
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum	$1.0546 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
k	Boltzmann-Konstante	$1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Liste veröffentlichter Publikationen

- KASDORF, Olga ; VOLLBRECHT, Joachim ; OHMS, Benjamin ; HILLERINGMANN, Ulrich ; BOCK, Harald ; KITZEROW, Heinz: Enhanced organic light emitting diode based on a columnar liquid crystal by integration in a microresonator. In: *International Journal of Energy Research* 38 (2014), März, Nr. 4, S. 452–458
- VOLLBRECHT, Joachim ; BOCK, Harald ; WIEBELER, Christian ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Obtained by Lateral Core Extension of Mesogenic Perylenes: Absorption and Optoelectronic Properties. In: *Chemistry - A European Journal* 20 (2014), S. 12026–12031
- VOLLBRECHT, Joachim ; KASDORF, Olga ; QUIRING, Viktor ; SUCHE, Huberstus ; BOCK, Harald ; KITZEROW, Heinz: Microresonator-enhanced electroluminescence of an organic light emitting diode based on a columnar liquid crystal. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), Nr. 4, S. 043303
- VOLLBRECHT, Joachim ; WIEBELER, Christian ; BOCK, Harald ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: Enhanced Columnar Mesophase Range through Distortions in Arene Cores. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (2016). – Eingereicht.
- VOLLBRECHT, Joachim ; WIEBELER, Christian ; NEUBA, Adam ; BOCK, Harald ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: Bay-Extended, Distorted Perylene Esters Showing Visible Luminescence after Ultraviolet Excitation: Photophysical and Electrochemical Analysis. In: *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016), Nr. 14, S. 7839–7848

Liste gehaltener Vorträge

- VOLLBRECHT, Joachim ; BOCK, Harald ; NEUBA, Adam ; WIEBELER, Christian ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: *Synthesis, characterization and application of novel organic semiconductors based on perylene derivatives*. 42. Arbeitstagung Flüssigkristalle (Stuttgart), 2015
- VOLLBRECHT, Joachim ; BOCK, Harald ; NEUBA, Adam ; WIEBELER, Christian ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: *Synthesis, characterization and application of novel organic semiconductors: Perylene compared to new derivatives*. 11th Meeting of the graduate program GRK 1464 (Paderborn), 2014
- VOLLBRECHT, Joachim ; NEUBA, Adam ; WIEBELER, Christian ; SCHUMACHER, Stefan ; BOCK, Harald ; KITZEROW, Heinz: *Spectroscopic Study of Bay-extended Perylene Compounds*. 13th Meeting of the graduate program GRK 1464 (Paderborn), 2015
- VOLLBRECHT, Joachim ; WIEBELER, Christian ; NEUBA, Adam ; SCHUMACHER, Stefan ; BOCK, Harald ; KITZEROW, Heinz: *Liquid Crystalline and Spectroscopic Properties of Distorted Arene Cores*. Joint Conference of the British and German Liquid Crystal Societies (Edinburgh), 2016

Liste gehaltener Posterpräsentationen

- KASDORF, Olga ; VOLLBRECHT, Joachim ; OHMS, Benjamin ; HILLERINGMANN, Ulrich ; QUIRING, Viktor ; SUCHE, Hubertus ; KITZEROW, Heinz: *Modified electroluminescence of an organic light emitting diode based on a columnar perylene derivative by integration in a microresonator*. 24th International Liquid Crystal Conference (Mainz), 2012. – DOI: 10.13140/RG.2.1.4059.0801
- VOLLBRECHT, Joachim ; BOCK, Harald ; KITZEROW, Heinz: *Synthesis and characterization of luminescent mesogens*. 40. Arbeitstagung Flüssigkristalle (Paderborn), EuroPhotonics Spring School (Pforzheim), 2013. – DOI: 10.13140/RG.2.1.3010.5044
- VOLLBRECHT, Joachim ; BOCK, Harald ; NEUBA, Adam ; WIEBELER, Christian ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: *Synthesis, Characterization and Application of Bay-Extended Perylene Derivatives*. 13th European Conference on Molecular Electronics (Strasbourg), EuroPhotonics Spring School (Île de Porquerolles), 2015/2016. – DOI: 10.13140/RG.2.1.3207.1121
- VOLLBRECHT, Joachim ; BOCK, Harald ; WIEBELER, Christian ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: *Optical and electronic properties of unilaterally and bilaterally extended perylene cores*. 25th International Liquid Crystal Conference (Dublin), EuroPhotonics Spring School (Paderborn), 2014/2015. – DOI: 10.13140/RG.2.1.1109.9601
- VOLLBRECHT, Joachim ; BOCK, Harald ; WIEBELER, Christian ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: *Characterization of luminescent mesogens as possible compounds for organic semiconductor applications*. 9th Meeting of the graduate program GRK 1464 (Paderborn), 41. Arbeitstagung Flüssigkristalle (Magdeburg), EuroPhotonics Spring School (Île de Porquerolles), 2013/2014. – DOI: 10.13140/RG.2.1.5107.6567
- VOLLBRECHT, Joachim ; WIEBELER, Christian ; NEUBA, Adam ; BOCK, Harald ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: *Spectroscopic and Liquid Crystalline Properties of Distorted Arene Cores*. 26th International Liquid Crystal Conference (Kent/Ohio), 2016. – DOI: 10.13140/RG.2.1.4073.3686

Abbildungsverzeichnis

1.1	Organische Elektronik im Vergleich zu Si- und GaAs-basierter Elektronik . . .	1
2.1	Ladungstransport	4
2.2	Energieniveaus eines organischen Halbleiters	6
2.3	Niedermolekulare Elektronen- und Lochleiter	9
2.4	Polymere organische Halbleiter	11
2.5	Absorption und Photolumineszenz	14
2.6	Excimer-Fluoreszenz	15
2.7	J- und H-Aggregate	16
2.8	Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) und Dexter-Energietransfer (DET)	17
2.9	OLED Schichten und Energieniveaus	19
2.10	$\ln(j)$ - $\ln(U)$ -Kennlinien ohne Fallen, mit flachen und tiefen Fallen	21
2.11	Flache und tiefe Fallen	22
2.12	OPV Schichten und Energieniveaus	25
2.13	OFET-Architekturen und -Funktionsweise	26
3.1	Schema zu möglichen Strukturänderungen	29
3.2	Syntheseübersicht	31
3.3	Struktur der kommerziellen Materialien	33
3.4	Absorptionsspektrometer	34
3.5	Fluoreszenzspektrometer	35
3.6	Cyclovoltammetrie	36
3.7	DSC- und POM-Apparaturen	37
3.8	Schema zur Rotationsbeschichtung	38
3.9	Schema und Anlagen zur TVD	41
3.10	6x6-Raster und Aufdampfprofil	43
3.11	Kombinatorisches Verdampfen	44
3.12	Zusammenschluss der Anlage Classic 500 und Glovebox	45
3.13	Herstellungsprozess der OLEDs	48
3.14	Messplatz zur Aufnahme opto-elektronischer Kennlinien	51
3.15	Kalibrierung der Leuchtdichtemessungen	52

3.16	Messplatz zur Charakterisierung von OFETs	53
4.1	UV/Vis-Spektrum der Dn-Verbindungen	55
4.2	Grundstruktur des Perylens	56
4.3	Normierte Absorptionsspektren der Imide und Ester	56
4.4	UV/Vis-Spektren und Simulationen vertikaler und vibronischer Übergänge	58
4.5	Absorptionsspektren und berechnete Simulationen der Anhydride	59
4.6	3D Molekülstrukturen	60
4.7	HOMOs/LUMOs des Pe-E ₂ ⁴ und Dn-E ₂ ⁴ sowie CTMOs des Ph-E _{1;2} ⁶	61
4.8	HOMOs/LUMOs des Pe-I ₁₄ ² und Dn-I _{5,6} ² sowie CTMOs des Ph-I _{6,10} ³	61
4.9	Fluoreszenz der DNC-Verbindungen	62
4.10	Anregungs-Emissions-Diagramme der Fluoreszenz	64
4.11	Fluoreszenz der DNC-Verbindungen	65
4.12	Normierte Absorptions- und FL-Spektren bei verschiedenen <i>c</i>	68
4.13	Nanoschichtabsorption	69
4.14	CIE-Farbraum	70
4.15	XRD	71
4.16	$\Delta E_{\text{Shift}}-d$ -Diagramm und berechnete Excimerbildung	74
4.17	Termschema	75
4.18	CV- und Tauc-Plot	76
4.19	Energieniveaus	79
4.20	Coulometrische Messungen	80
4.21	POM- und DSC-Messungen von Dn-E _{2,6} ⁴ und Dn-E _{4,8} ⁴	82
4.22	Phasenumwandlungen verschiedener Verbindungen	84
4.23	Phasendiagramm der Dn-E _{2,6} ⁴ -Pe-E ₅ ⁴ -Mischungen	85
4.24	Zusammenfassung des Phasendiagramms	87
4.25	Fluoreszenzspektren der Mischungen	89
4.26	Elektrolumineszenz und Fluoreszenz der Dn-Verbindungen	92
4.27	<i>U-I-L_V</i> - und $\ln(I/A)-\ln(U/V)$ -Kennlinien von Dn-E ₄ ⁴ - und Dn-E _{2,6} ⁴ -OLEDs	94
4.28	η_{SE} und Leuchtdichte-Leistungs-Diagramm der Dn-Verbindungen	95
4.29	Zersetzung von Dn-E _{2,6} ⁴ nach mehrmaliger TVD	96
4.30	<i>U-I-L_V</i> - und $\ln(I/A)-\ln(U/V)$ -Kennlinien von Dn-E _{4,8} ⁴ - und Dn-I _{5,6} ² -OLEDs	97

4.31	Vergleich Elektrolumineszenz und Fluoreszenz	100
4.32	OLED-Schema mit und ohne TPD	101
4.33	U - I - L_V - und $\ln(I/A)$ - $\ln(U/V)$ -Kennlinien von Pe-E ₂ ⁴ -OLEDs mit bzw. ohne TPD	102
4.34	U - I - L_V - und $\ln(I/A)$ - $\ln(U/V)$ -Kennlinien von Ph-E _{1;2} ⁶ -OLEDs mit bzw. ohne TPD	104
4.35	U - I - L_V - und $\ln(I/A)$ - $\ln(U/V)$ -Kennlinien von Dn-E _{2,6} ⁴ -OLEDs mit bzw. ohne TPD	106
4.36	Übersicht der verschiedenen, untersuchten OLEDs	107
6.1	Absorption und Fluoreszenz in CHCl ₃ und C ₇ H ₈	117
6.2	Normierte vibronische Fluoreszenzspektren	118
6.3	Kalibrierungen zur absoluten Leuchtdichtemessung mit grüner LED	118
6.4	Cyclovoltammogramme verschiedener Dn-Ester	119
6.5	EL-Spektren getemperter und nicht-getemperter Ph-E _{1;2} ⁶ -OLEDs	119
6.6	U - I - L_V - und $\ln(I/A)$ - $\ln(U/V)$ -Kennlinien von Pe-E ₂ ⁴ -OLEDs mit bzw. ohne TPD	120
6.7	U - I - L_V - und $\ln(I/A)$ - $\ln(U/V)$ -Kennlinien von Ph-E _{1;2} ⁶ -OLEDs mit bzw. ohne TPD	121
6.8	U - I - L_V - und $\ln(I/A)$ - $\ln(U/V)$ -Kennlinien von Dn-E _{2,6} ⁴ -OLEDs mit bzw. ohne TPD	122
6.9	Übersicht verschiedener untersuchter OLEDs	123

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht verschiedener anorganischer und organischer Halbleiter	5
2.2	Übersicht der wichtigsten photometrischen Größen	23
3.1	Übersicht der Perylenderivate	30
3.2	Übersicht der verwendeten Seitenketten	32
4.1	(Pseudo)-Stokesverschiebung	66
4.2	Interplanare Abstände	72
4.3	HOMOs und LUMOs der untersuchten Verbindungen	78
4.4	Übersicht der Dn-Verbindungen als Emitter in OLEDs	98
4.5	Übersicht der Ester als Emitter in OLEDs	108
6.1	Farbkoordinaten x und y des in Abb. 4.14 dargestellten CIE-Farbraums. .	119
6.2	Übersicht der Ester als Emitter in OLEDs	123
6.3	Korrekturfaktoren f_k der Quelle 1	124
6.4	Korrekturfaktoren f_k der Quelle 2	124
6.5	Korrekturfaktoren f_k der Quelle 3	125
6.6	Abkürzungsverzeichnis	126
6.7	Abkürzungsverzeichnis - Fortsetzung.	127
6.8	Abkürzungsverzeichnis - Fortsetzung.	128
6.9	Variablenverzeichnis.	129
6.10	Variablenverzeichnis - Fortsetzung	130
6.11	Variablenverzeichnis - Fortsetzung	131
6.12	Variablenverzeichnis - Fortsetzung	132
6.13	Variablenverzeichnis - Fortsetzung	133
6.14	Konstantenverzeichnis	134

7 Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] OLED-INFO: *Internetauftritt*. <http://goo.gl/cpN2h2>, 2016. – Zugriff: 07.06.2016
- [2] LG-ELECTRONICS: *Internetauftritt*. <http://goo.gl/2rFW6j>, 2016. – Zugriff: 07.06.2016
- [3] KANG, Jerry: *Flexible Display Technology & Market Report - 2015*. <https://goo.gl/PVvYGt>, 2015. – Zugriff: 07.06.2016
- [4] LIU, Zhe ; XU, Jing ; CHEN, Di ; SHEN, Guozhen: Flexible electronics based on inorganic nanowires. In: *Chemical Society Reviews* 44 (2015), S. 161–192
- [5] DIEKMANN, Thomas: *Polymer Dielektrika für organische Feldeffekt-Transistoren mit Pentacen auf Foliensubstraten*, Universität Paderborn, Diss., 2007
- [6] IMEC: *Internetauftritt*. <http://goo.gl/jazmUy>, 2016. – Zugriff: 07.06.2016
- [7] USDoE: *Manufacturing Roadmap*. <http://goo.gl/xYy69o>, August 2012
- [8] ETXEARRIA, Ikerne ; AJURIA, Jon ; PACIOS, Roberto: Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%. In: *Organic Electronics* 19 (2015), S. 34–60
- [9] CANTATORE, Eugenio (Hrsg.): *Applications of Organic and Printed Electronics - A Technology-Enabled Revolution*. Springer, 2012
- [10] LIAO, Caizhi ; ZHANG, Meng ; YAO, Mei Y. ; HUA, Tao ; LI, Li ; YAN, Feng: Flexible Organic Electronics in Biology: Materials and Devices. In: *Advanced Materials* 27 (2015), S. 7493–7527
- [11] ARDONA, Herdeline Ann M. ; TOVAR, John D.: Peptide pi-Electron Conjugates: Organic Electronics for Biology? In: *Bioconjugate Chemistry* 26 (2015), S. 2290–2302
- [12] PISULA, Wojciech ; ZORN, Matthias ; CHANG, Ji Y. ; MÜLLEN, Klaus ; ZENTEL,

- Rudolf: Liquid Crystalline Ordering and Charge Transport in Semiconducting Materials. In: *Macromolecular Rapid Communications* 30 (2009), S. 1179–1202
- [13] LÜSSEM, G. ; WENDORFF, J. H.: Liquid Crystalline Materials for Light-emitting Diodes. In: *Polymers for Advanced Technologies* 9 (1998), S. 443–460
- [14] NEHER, Dieter: Polyfluorene Homopolymers: Conjugated Liquid-Crystalline Polymers for Bright Blue Emission and Polarized Electroluminescence. In: *Macromolecular Rapid Communications* 22 (2001), S. 1365–1385
- [15] KELBER, Julien ; ACHARD, Marie-France ; DUROLA, Fabien ; BOCK, Harald: Distorted Arene Core Allows Room-Temperature Columnar Liquid-Crystal Glass with Minimal Side Chains. In: *Angewandte Chemie, International Edition* 124 (2012), S. 5290–5293
- [16] VOLLBRECHT, Joachim: *Lumineszierende Mesogene mit ausgedehntem, konjugiertem Elektronensystem*. Master-Arbeit, April 2013. – Universität Paderborn
- [17] VOLLBRECHT, Joachim ; BOCK, Harald ; WIEBELER, Christian ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Obtained by Lateral Core Extension of Mesogenic Perylenes: Absorption and Optoelectronic Properties. In: *Chemistry - A European Journal* 20 (2014), S. 12026–12031
- [18] BRÜTTING, Wolfgang: Basic Properties of Organic Semiconductors. In: BRÜTTING, Wolfgang (Hrsg.): *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2005, Kapitel 1, S. 4–13
- [19] PRIGODIN, Vladimir N. ; EPSTEIN, Arthur J.: Charge Transport in Conducting Polymers. In: SUN, Sam-Shajing (Hrsg.) ; DALTON, Larry R. (Hrsg.): *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*. CRC Press, 2008, Kapitel 4, S. 87–128
- [20] BÄSSLER, Heinz ; KÖHLER, Anna: Charge Carrier Transport in Organic Semiconductors. In: METZGER, Robert M. (Hrsg.): *Unimolecular and Supramolecular Electronics I* Bd. 312. Springer, 2012, Kapitel 1, S. 1–66

- [21] SCHUBERT, E. F.: *Room temperature properties of Si, Ge, GaAs, and GaN*. <http://goo.gl/HjQL5E>, 2016. – Zugriff: 23.06.2016
- [22] SUN, Bin ; HONG, Wei ; YAN, Zhuangqing ; AZIZ, Hany ; LI, Yuning: Record High Electron Mobility of $6.3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ Achieved for Polymer Semiconductors Using a New Building Block. In: *Advanced Materials* 26 (2014), S. 2636–2642
- [23] GLESKOVA, H. ; WAGNER, S.: Electron mobility in amorphous silicon thin-film transistors under compressive strain. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 20, S. 3347–3349
- [24] MOORE, A. R.: Electron and hole drift mobility in amorphous silicon. In: *Applied Physics Letters* 31 (1977), Nr. 11, S. 762–764
- [25] HAUG, Franz-Josef: *p-i-n solar cells*. <http://goo.gl/Op5QHx>, 2013. – Zugriff: 23.06.2016
- [26] LV, Aifeng ; PUNIREDD, Sreenivasa R. ; ZHANG, Jiahui ; LI, Zhibo ; ZHU, Hongfei ; JIANG, Wei ; DONG, Huanli ; HE, Yudong ; JIANG, Lang ; LI, Yan ; PISULA, Wojciech ; MENG, Qing ; HU, Wenping ; WANG, Zhaohui: High Mobility, Air Stable, Organic Single Crystal Transistors of an n-Type Diperylene Bisimide. In: *Advanced Materials* 24 (2012), S. 2626–2630
- [27] TAKEYA, J. ; YAMAGISHI, M. ; TOMINARI, Y. ; HIRAHARA, R. ; NAKAZAWA, Y. ; NISHIKAWA, T. ; KAWASE, T. ; SHIMODA, T. ; OGAWA, S.: Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 102120
- [28] LIU, Jie ; HUANLI DONG, Hantang Z. ; MENG, Lingqiang ; JIANG, Longfeng ; JIANG, Lang ; WANG, Ying ; YU, Junsheng ; SUN, Yanming ; HU, Wenping ; HEEGER, Alan J.: High mobility emissive organic semiconductor. In: *Nature Communications* 6 (2015), S. 10032
- [29] KANG, Il ; YUN, Hui-Jun ; CHUNG, Dae S. ; KWON, Soon-Ki ; KIM, Yun-Hi: Record High Hole Mobility in Polymer Semiconductors via Side-Chain Engineering. In: *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013), S. 14896–14899

- [30] DIMITRAKOPOULOS, Christos D. ; MALENFANT, Patrick R. L.: Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. In: *Advanced Materials* 14 (2002), Nr. 2, S. 99–117
- [31] EDER, Florian ; KLAUK, Hagen ; HALIK, Markus ; ZSCHIESCHANG, Ute ; SCHMID, Günter ; DEHM, Christine: Organic electronics on paper. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), Nr. 14, S. 2673
- [32] SUN, Sam-Shajing: Electronic States, Orbitals and Bands. In: SUN, Sam-Shajing (Hrsg.) ; DALTON, Larry R. (Hrsg.): *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*. CRC Press, 2008, Kapitel 3.2, S. 48–64
- [33] BÄSSLER, Heinz: Localized States and Electronic Transport in Single Component Organic Solids with Diagonal Disorder. In: *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics* 107 (1981), S. 9–54
- [34] FARCHIONI, Riccardo (Hrsg.) ; GROSSO, Giuseppe (Hrsg.): *Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*. Springer, 2001
- [35] BRÜTTING, Wolfgang ; BERLEB, Stefan ; MÜCKL, Anton G.: Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. In: *Organic Electronics* 2 (2001), S. 1–36
- [36] SCOTT, J. C.: Metal-organic interface and charge injection in organic electronics devices. In: *Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21 (2003), Nr. 3, S. 521–531
- [37] BLOM, P.W.M. ; VISSENBERG, M.C.J.M.: Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes. In: *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* 27 (2000), S. 53–94
- [38] BALDO, M.A. ; FORREST, S.R.: Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors. In: *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 64 (2001), Nr. 8, S. 085201

- [39] SCHMIDT, Tobias D. ; LAMPE, Thomas ; BRÜTTING, Wolfgang: Mehr Licht durch orientierte Farbstoffmoleküle. In: *Nachrichten aus der Chemie* 64 (2016), S. 514–518
- [40] HANNA, Jun-Ichi ; OHNO, Akira: Charge Carrier Transport and Its Modeling in Liquid Crystals. In: LI, Quan (Hrsg.): *Self-Organized Organic Semiconductors - From Materials to Device Applications*. Wiley, 2011, Kapitel 3, S. 39–81
- [41] KASDORF, Olga: *Mesogene organische Halbleiter: Untersuchungen zur Morphologie, Dotierung und Einbettung in Mikroresonatoren*, Universität Paderborn, Diss., 2012
- [42] PFEIFFER, M. ; LEO, K. ; ZHUO, X. ; HUANG, J.S. ; HOFMANN, M. ; WERNER, A. ; BLOCHWITZ-NIMOTH, J.: Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. In: *Organic Electronics* 4 (2003), S. 89–103
- [43] GUO, Song ; KIM, Sang B. ; MOHAPATRA, Swagat K. ; QI, Yabing ; SAJOTO, Tissa ; KAHN, Antoine ; MARDER, Seth R. ; BARLOW, Stephen: n-Doping of Organic Electronic Materials using Air-Stable Organometallics. In: *Advanced Materials* 24 (2012), S. 699–703
- [44] SUN, Sam-Shajing: Basic Electronics Structures and Charge Carrier Generation in Organic Optoelectronic Materials. In: SUN, Sam-Shajing (Hrsg.) ; DALTON, Larry R. (Hrsg.): *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*. CRC Press, 2008, Kapitel 3, S. 48–86
- [45] MENG, Xianle ; ZHU, Weihong ; TIAN, He: Major Classes of Organic Small Molecules for Electronics and Optoelectronics. In: SUN, Sam-Shajing (Hrsg.) ; DALTON, Larry R. (Hrsg.): *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*. CRC Press, 2008, Kapitel 5, S. 129–172
- [46] YERSIN, Hartmut ; RAUSCH, Andreas F. ; CZERWIENIEC, Rafal ; HOFBECK, Thomas ; FISCHER, Tobias: The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. In: *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011), S. 2622–2652
- [47] SHIROTA, Yasuhiko: Charge-transporting and Charge-blocking Amorphous Molecular Materials for Organic Light-emitting Diodes. In: MÜLLEN, Klaus (Hrsg.) ;

- SCHERF, Ullrich (Hrsg.): *Organic Light-Emitting Devices - Synthesis, Properties and Applications*. 1. Auflage. Wiley-VCH, 2006, Kapitel 7, S. 245–263
- [48] SEGUY, Isabelle ; DESTRUDEL, Pierre ; BOCK, Harald: An all-columnar bilayer light-emitting diode. In: *Synthetic Metals* 111 (2000), S. 15–18
- [49] FUNAHASHI, Masahiro ; ZHANG, Fapei ; TAMAOKI, Nobuyuki: High Ambipolar Mobility in a Highly Ordered Smectic Phase of a Dialkylphenylterthiophene Derivative That Can Be Applied to Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. In: *Advanced Materials* 19 (2007), S. 353–358
- [50] HASSHEIDER, Thomas ; BENNING, Stephan A. ; KITZEROW, Heinz ; ACHARD, Marie-France ; BOCK, Harald: Color-Tuned Electroluminescence from Columnar Liquid Crystalline Alkyl Arenecarboxylates. In: *Angewandte Chemie, International Edition* 40 (2001), Nr. 11, S. 2060–2063
- [51] GREGG, Brian A. ; FOX, Marye A. ; BARD, Allen J.: Photovoltaic effect in symmetrical cells of a liquid crystal porphyrin. In: *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), Nr. 4, S. 1586–1598
- [52] PETRITSCH, K. ; FRIEND, R.H. ; LUX, A. ; ROZENBERG, G. ; MORATTI, S.C. ; HOLMES, A.B.: Liquid Crystalline Phthalocyanines in Organic Solar Cells. In: *Synthetic Metals* 102 (1999), S. 1776–1777
- [53] SCHMIDT-MENDE, L. ; FECHTENKÖTTER, A. ; MÜLLEN, K. ; MOONS, E. ; FRIEND, R.H. ; MACKENZIE, D.: Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. In: *Science* 293 (2001), S. 1119–1122
- [54] SHIMIZU, Yo ; OIKAWA, Kazuma ; NAKAYAMA, Ken ichi ; GUILLON, Daniel: Mesophase semiconductors in field effect transistors. In: *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), S. 4223–4229
- [55] CRAATS, Anick M. d. ; STUTZMANN, Natalie ; BUNK, Oliver ; NIELSEN, Martin N. ; WATSON, Mark ; MÜLLEN, Klaus ; CHANZY, Henri D. ; SIRRINGHAUS, Henning ; FRIEND, Richard H.: Meso-Epitaxial Solution-Growth of Self-Organizing Discotic Liquid-Crystal Semiconductors. In: *Advanced Materials* 15 (2003), Nr. 6, S. 495–499

- [56] LI, Quan (Hrsg.): *Self-Organized Organic Semiconductors - From Materials to Device Applications*. Wiley, 2011
- [57] LI, Yongfang ; HOU, Jianhui: Major Classes of Conjugated Polymers and Synthetic Strategies. In: SUN, Sam-Shajing (Hrsg.) ; DALTON, Larry R. (Hrsg.): *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*. CRC Press, 2008, Kapitel 6, S. 173–209
- [58] USTA, Hakan ; FACCHETTI, Antonio ; MARKS, Tobin J.: Synthesis and Characterization of Electron-Deficient and Highly Soluble (Bis)Indenofluorene Building Blocks for n-Type Semiconducting Polymers. In: *Organic Letters* 10 (2008), Nr. 7, S. 1385–1388
- [59] LEEUW, D.M. de ; SIMENON, M.M.J. ; BROWN, A.R. ; EINERHAND, R.E.F.: Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. In: *Synthetic Metals* 87 (1997), S. 53–59
- [60] PEURIFOY, Samuel R. ; GUZMAN, Carmen X. ; BRAUNSCHWEIG, Adam B.: Topology, assembly, and electronics: three pillars for designing supramolecular polymers with emergent optoelectronic behavior. In: *Polymer Chemistry* 6 (2015), S. 5529–5539
- [61] LUPTON, John M.: Dendrimer Light-Emitting Diodes. In: MÜLLEN, Klaus (Hrsg.) ; SCHERF, Ullrich (Hrsg.): *Organic Light-Emitting Devices - Synthesis, Properties and Applications*. Wiley-VCH, 2006, Kapitel 8, S. 265–292
- [62] ZHAO, Zujin ; XU, Xinjun ; WANG, Hongbo ; LU, Ping ; YU, Gui ; LIU, Yunqi: Zigzag Molecules from Pyrene-Modified Carbazole Oligomers: Synthesis, Characterization, and Application in OLEDs. In: *Journal of Organic Chemistry* 73 (2008), S. 594–602
- [63] TKACHENKO, Nikolai V. (Hrsg.): *Optical Spectroscopy - Methods and Instrumentations*. Elsevier, 2006
- [64] PARSON, William W. (Hrsg.): *Modern Optical Spectroscopy*. Springer, 2007

- [65] LAKOWICZ, Joseph R. (Hrsg.): *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Publishing Corporation, 1999
- [66] TAUC, Jan: Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. In: *Materials Research Bulletin* 3 (1968), Nr. 1, S. 37–46
- [67] BENNING, Stephan A.: *Lumineszenz mesogener Halbleiter*, Universität Paderborn, Diss., 2004
- [68] HASSHEIDER, Thomas: *Elektrooptische Charakterisierung dünner Schichten mesogener, organischer Halbleiter*, Universität Paderborn, Diss., 2002
- [69] KASHA, Michael: Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. In: *Discussions of the Faraday Society* 9 (1950), S. 14–19
- [70] STEVENS, B. ; BAN, M. I.: Spectrophotometric Determination of Enthalpies and Entropies of Photoassociation for Dissolved Aromatic Hydrocarbons. In: *Transactions of the Faraday Society* 60 (1963), S. 1515–1524
- [71] BENNING, Stephan ; KITZEROW, Heinz ; BOCK, Harald ; ACHARD, Marie-France: Fluorescent columnar liquid crystalline 3,4,9,10-tetra-(n-alkoxycarbonyl)-perylene. In: *Liquid Crystals* 27 (2000), Nr. 7, S. 901–906
- [72] ZHANG, Bin ; CHEN, Yujie ; ZHANG, Yanfeng ; CHEN, Xudong ; CHI, Zhenguang ; YANG, Jin ; OU, Jiemei ; ZHANG, Ming Q. ; LI, Dehao ; WANG, Dong ; LIU, Mingkai ; ZHOU, Juying: The steric effect of aromatic pendant groups and electrical bistability in pi-stacked polymers for memory devices. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012), S. 4640–4650
- [73] KUFZAVINEI, C. ; RUETHER, M. ; WANG, J. ; BLAU, W.: A blue light emitting perylene derivative with improved solubility and aggregation control: Synthesis, characterisation and optical limiting properties. In: *Organic Electronics* 10 (2009), S. 674–680
- [74] KOLASKI, Maciej ; ARUNKUMAR, C. R. ; KIM, Kwang S.: Aromatic Excimers: Ab Initio and TD-DFT Study. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 9 (2012), S. 847–856

- [75] MELO, J. S. ; PINA, J. ; PINA, F. ; LODEIRO, C. ; PAROLA, A. J. ; LIMA, J. C. ; ALBELDA, M. T. ; CLARES, M. P. ; GARCIA-ESPANA, Enrique ; SORIANO, Conxa: Energetics and Dynamics of Naphthalene Polyaminic Derivatives. Influence of Structural Design in the Balance Static vs Dynamic Excimer Formation. In: *Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003), S. 11307–11318
- [76] SADYGOV, Rovshan G. ; LIM, Edward C.: A theoretical study of the structure and energetics of stacked dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons. Application of INDO 1/S method to singlet excimers of naphthalene and phenanthrene. In: *Chemical Physics Letters* 225 (1994), S. 441–447
- [77] GRABOWSKI, Zbigniew R. ; ROTKIEWICZ, Krystyna ; RETTIG, Wolfgang: Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. In: *Chemical Reviews* 103 (2003), S. 3899–4031
- [78] CONLON, Patrick ; YANG, Chaoyang J. ; WU, Yanrong ; CHEN, Yan ; MARTINEZ, Karen ; KIM, Youngmi ; STEVENS, Nathan ; MARTI, Angel A. ; JOCKUSCH, Steffen ; TURRO, Nicholas J. ; TAN, Weihong: Pyrene Excimer Signaling Molecular Beacons for Probing Nucleic Acids. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), S. 336–342
- [79] BAINS, Gursharan ; PATEL, Arti B. ; NARAYANASWAMI, Vasanthy: Pyrene: A Probe to Study Protein Conformation and Conformational Changes. In: *Molecules* 16 (2011), S. 7909–7935
- [80] WÜRTHNER, Frank ; KAISER, Theo E. ; SAHA-MÖLLER, Chantu R.: J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. In: *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011), S. 3376–3410
- [81] JELLEY, Edwin E.: Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State. In: *Nature* 138 (1936), S. 1009–1010
- [82] JELLEY, Edwin E.: Molecular, Nematic and Crystal States of I: I-Diethyl–Cyanine Chloride. In: *Nature* 139 (1937), S. 631

- [83] SCHEIBE, G. ; KANDLER, L. ; ECKER, H.: Polymerisation und polymere Adsorption als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von organischen Farbstoffen. In: *Naturwissenschaften* 25 (1937), Nr. 5, S. 75
- [84] SCHEIBE, G.: Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache. In: *Angewandte Chemie* 50 (1937), Nr. 11, S. 212–219
- [85] HELMS, Volkhard: Fluorescence Resonance Energy Transfer. In: *Principles of Computational Cell Biology: From Protein Complexes to Cellular Networks*. Wiley-VCH, 2008, Kapitel 8, S. 202
- [86] VALEUR, Bernard ; BERBERAN-SANTOS, Mário N.: Excitation Energy Transfer. In: *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2012, Kapitel 8, S. 213–261
- [87] STRYER, Lubert: Fluorescence Energy Transfer as a Spectroscopic Ruler. In: *Annual Review of Biochemistry* 47 (1978), S. 819–846
- [88] ZHENG, Jie: Spectroscopy-Based Quantitative Fluorescence Resonance Energy Transfer Analysis. In: STOCKAND, James D. (Hrsg.) ; SHAPIRO, Mark. S. (Hrsg.): *Ion Channels: Methods and Protocols*. Humana Press, 2006, Kapitel 6, S. 65–77
- [89] HARRIS, Daniel C.: Applications of Spectrophotometry. In: *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman and Co., 2010, S. 419–444
- [90] DEXTER, David L.: A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. In: *Journal of Chemical Physics* 102 (1953), S. 836–850
- [91] LAIBLE, Philip D. ; KNOX, Robert S. ; OWENS, Thomas G.: Detailed Balance in Förster-Dexter Excitation Transfer and Its Application to Photosynthesis. In: *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), S. 1641–1648
- [92] WOGGON, T. ; PUNKE, M. ; STROISCH, M. ; BRUENDEL, M.: Organic Semiconductor Lasers as Integrated Light Sources for Optical Sensors. In: SHINAR, Joseph (Hrsg.) ; SHINAR, Ruth (Hrsg.): *Organic Electronics in Sensors and Biotechnology*. McGraw-Hill Professional, 2009, Kapitel 7, S. 265–298

- [93] RIEDL, T. ; RABE, T. ; JOHANNES, H.-H. ; KOWALSKY, W. ; WANG, J. ; WEIMANN, T. ; HINZE, P. ; NEHLS, B. ; FARRELL, T. ; SCHERF, U.: Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 241116
- [94] SOMEYA, Takao ; SEKITANI, Tsuyoshi ; IBA, Shingo ; KATO, Yusaku ; KAWAGUCHI, Hiroshi ; SAKURAI, Takayasu: A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications. In: *PNAS* 101 (2004), Nr. 27, S. 9966–9970
- [95] SHINAR, Ruth (Hrsg.) ; SHINAR, Joseph (Hrsg.): *Organic Electronics in Sensors and Biotechnology*. McGraw-Hill Professional, 2009
- [96] KIM, Jae-Jun ; LEE, Jaeho ; YANG, Sung-Pyo ; KIM, Ha G. ; KWEON, Hee-Seok ; YOO, Seunghyup ; JEONG, Ki-Hun: Biologically Inspired Organic Light-Emitting Diodes. In: *Nano Letters* 16 (2016), S. 2994–3000
- [97] ISHII, H. ; HAYASHI, N. ; ITO, E. ; WASHIZU, Y. ; KIMURA, Y. ; NIWANO, M. ; OUCHI, O. ; SEKI, K.: Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment. In: BRÜTTING, Wolfgang (Hrsg.): *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2005, Kapitel 3, S. 69–94
- [98] KNUPFER, M. ; PEISERT, H.: Electronic Properties of Interfaces between Model Organic Semiconductors and Metals. In: BRÜTTING, Wolfgang (Hrsg.): *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2005, Kapitel 2, S. 41–67
- [99] KASDORF, Olga ; VOLLBRECHT, Joachim ; OHMS, Benjamin ; HILLERINGMANN, Ulrich ; BOCK, Harald ; KITZEROW, Heinz: Enhanced organic light emitting diode based on a columnar liquid crystal by integration in a microresonator. In: *International Journal of Energy Research* 38 (2014), März, Nr. 4, S. 452–458
- [100] HUANG, Jingsong ; PFEIFFER, Martin ; WERNER, Ansgar ; BLOCHWITZ, Jan ; LEO, Karl ; LIU, Shiyong: Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), Nr. 1, S. 139–141

- [101] AMMERMANN, Dirk ; BÖHLER, Achim ; KOWALSKY, Wolfgang: Multilayer Organic Light Emitting Diodes for Flat Panel Displays / TU Braunschweig. 1995 (2). – Annual Report, Institut für Hochfrequenztechnik. – S. 48-58
- [102] LAUHOF, Marcus: *Polarisierte Lumineszenz mesogener Halbleiter*, Universität Paderborn, Diss., 2008
- [103] RIEDEL, Boris: *Effizienzsteigerung in organischen Leuchtdioden*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2011
- [104] CIE: *Advancing knowledge and providing standardization to improve the lighted environment*. <http://goo.gl/H2DQRD>, 2016. – Zugriff: 11.07.2016
- [105] MCSL: *CIE Standard Colorimetric Observer Data*. <http://goo.gl/vSaMzK>, 1986. – Zugriff: 04.07.2016
- [106] SCHARBER, M.C. ; SARICIFTCI, N.S.: Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. In: *Progress in Polymer Science* 38 (2013), S. 1929–1940
- [107] RIEDEL, I. ; PIENKA, M. ; DYAKONOV, V.: Charge Carrier Photogeneration and Transport in Polymer-fullerene Bulk-heterojunction Solar Cells. In: BRÜTTING, Wolfgang (Hrsg.): *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2005, Kapitel 15, S. 433–450
- [108] LANE, Paul A.: High-Efficiency Organic Solar Cells Using Self-Organized Materials. In: LI, Quan (Hrsg.): *Self-Organized Organic Semiconductors: From Materials to Device Applications*. Wiley, 2011, Kapitel 8, S. 225–266
- [109] WEIS, Martin ; LIN, Jack ; TAGUCHI, Dai ; MANAKA, Takaaki ; IWAMOTO, Mitsumasa: Analysis of Transient Currents in Organic Field Effect Transistor: The Time-of-Flight Method. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 43, S. 18459–18461
- [110] PODZOROV, V. ; SYSOEV, S. E. ; LOGINOVA, E. ; PUDALOV, V. M. ; GERSHENSON, M. E.: *Single-Crystal Organic Field Effect Transistors with the Hole Mobility $\hat{\delta}$ cm²/Vs*. arXiv:cond-mat/0306192, 2003
- [111] ECCHER, Juliana ; FARIA, Gregório C. ; BOCK, Harald ; SEGGERN, Heinz von

- ; BECHTOLD, Ivan H.: Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes. In: *Applied Materials and Interfaces* 5 (2013), S. 11935–11943
- [112] ECCHER, Juliana ; ZAJACZKOWSKI, Wojciech ; FARIA, Gregório C. ; BOCK, Harald ; SEGGERN, Heinz von ; PISULA, Wojciech ; BECHTOLD, Ivan H.: Thermal Evaporation versus Spin-Coating: Electrical Performance in Columnar Liquid Crystal OLEDs. In: *Applied Materials and Interfaces* 7 (2015), S. 16374–16381
- [113] PANNEMANN, Christoph: *Prozesstechnik für organische Feldeffekt Transistoren: Kontakte, Dielektrika und Oberflächenpassivierung*, Universität Paderborn, Diss., 2006
- [114] GUO, Yunlong ; YU, Gui ; LIU, Yunqi: Functional Organic Field-Effect Transistors. In: *Advanced Materials* 22 (2010), S. 4427–4447
- [115] FACCHETTI, Antonio ; YOON, Myung-Han ; MARKS, Tobin J.: Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors: New Opportunities for Organic Electronics. In: *Advanced Materials* 17 (2005), S. 1705–1725
- [116] PFATTNER, Raphael ; ROVIRA, Concepció ; MAS-TORRENT, Marta: Organic metal engineering for enhanced field-effect transistor performance. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015), S. 26545–26552
- [117] SCHEINERT, S. ; PAASCH, G.: Fabrication and Analysis of Polymer Field-effect Transistors. In: *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2005, Kapitel 13, S. 343–391
- [118] BOER, R. W. I. ; GERSHENSON, M. E. ; MORPURGO, A. F. ; PODZOROV, V.: Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors. In: *Organic Semiconductor Physics*. Wiley-VCH, 2005, Kapitel 14, S. 393–432
- [119] MINARI, Takeo ; KANO, Masataka ; TSUKAGOSHI, Kazuhito: Selective Molecular Assembly for Bottom-Up Fabrication of Organic Thin Film Transistors. In: LI, Quan (Hrsg.): *Self-Organized Organic Semiconductors: From Materials to Device Applications*. Wiley, 2011, Kapitel 9, S. 267–288

- [120] VOLLBRECHT, Joachim ; WIEBELER, Christian ; BOCK, Harald ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: Enhanced Columnar Mesophase Range through Distortions in Arene Cores. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (2016). – Eingereicht.
- [121] BENNING, Stephan A. ; HASSHEIDER, Thomas ; KEUKER-BAUMANN, Susanne ; BOCK, Harald ; SALA, Fabio della ; FRAUENHEIM, Thomas ; KITZEROW, Heinz: Absorption and luminescence spectra of electroluminescent liquid crystals with triphenylene, pyrene and perylene units. In: *Liquid Crystals* 28 (2001), Nr. 7, S. 1105–1113
- [122] SIGMA-ALDRICH: *Händlerangaben*. <http://goo.gl/iJ9Rlj>, 2016. – Zugriff: 18.05.2016
- [123] GOUSHI, Kenichi ; YOSHIDA, Kou ; SATO, Keigo ; ADACHI, Chihaya: Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. In: *Nature Photonics* 6 (2012), April, S. 253–258
- [124] HERAEUS: *Händlerangaben*. <http://goo.gl/VbWWLu>, 2016. – Zugriff: 18.05.2016
- [125] SIGMA-ALDRICH: *Händlerangaben*. <http://goo.gl/qzwTII>, 2016. – Zugriff: 18.05.2016
- [126] HERAEUS: *Anleitung*. <http://goo.gl/n8z7Qo>, 2016. – Zugriff: 27.05.2016
- [127] SAUERBREY, Günther: Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. In: *Zeitschrift für Physik* 155 (1959), S. 206–222
- [128] VOLLBRECHT, Joachim: *Präparation organischer Leuchtdioden mit Flüssigkristallen und Mikroresonatoren*. Bachelor-Arbeit, 2011 Universität Paderborn
- [129] VOLLBRECHT, Joachim: *Auflistung der Korrekturfaktoren*. <https://goo.gl/sI7OXf>, 2016
- [130] SCHMITZ, Christoph ; PÖSCH, Peter ; THELAKKAT, Mukundan ; SCHMIDT, Hans-Werner: Efficient screening of electron transport material in multi-layer organic light emitting diodes by combinatorial methods. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999), Nr. 8, S. 1777–1781

- [131] VOLLBRECHT, Joachim: *Gebrauchsanweisung Pfeiffer Vacuum PLS 160*. <https://goo.gl/Br0ji3>, 2016
- [132] VOLLBRECHT, Joachim: *Gebrauchsanweisung Pfeiffer Vacuum Classic 500*. <https://goo.gl/CIFmCD>, 2016
- [133] MURAMAKI, Toshiyuki ; MORI, Yusaku ; OKUZAKI, Hidenori: Effect of Ethylene Glycol on Structure and Carrier Transport in Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate). In: *Transactions of the Materials Research Society of Japan* 36 (2011), S. 165–168
- [134] OKUZAKI, Hidenori ; HARASHINA, Yuko ; YAN, Hu: Highly conductive PEDOT/PSS microfibers fabricated by wet-spinning and dip-treatment in ethylene glycol. In: *European Polymer Journal* 45 (2009), S. 256–261
- [135] MENGISTIE, Desalegn A. ; WANG, Pen-Chang ; CHU, Chih-Wei: Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode Treated with Polyethylene Glycol for ITO-free Polymer Solar Cells. In: *224th ECS Meeting, 2013* (58 2033), S. 1
- [136] KEITHLEY: *Videoanleitung*. <https://goo.gl/ak0bkl>, 2011. – Zugriff: 01.06.2016
- [137] WIEBELER, Christian: *Photophysics and Photochemistry of Conjugated Systems and Photochromic Molecules*, Universität Paderborn, Diss., 2015
- [138] FRISCH, M. J. ; TRUCKS, G. W. ; SCHLEGEL, H. B. ; SCUSERIA, G. E. ; ROBB, M. A. ; CHEESEMAN, J. R. ; SCALMANI, G. ; BARONE, V. ; MENNUCCI, B. ; PETERSSON, G. A. ; NAKATSUJI, H. ; CARICATO, M. ; LI, X. ; HRATCHIAN, H. P. ; IZMAYLOV, A. F. ; BLOINO, J. ; ZHENG, G. ; SONNENBERG, J. L. ; HADA, M. ; EHARA, M. ; TOYOTA, K. ; FUKUDA, R. ; HASEGAWA, J. ; ISHIDA, M. ; NAKAJIMA, T. ; HONDA, Y. ; KITAO, O. ; NAKAI, H. ; VREVEN, T. ; MONTGOMERY, J. A. ; JR. ; PERALTA, J. E. ; OGLIARO, F. ; BEARPARK, M. ; HEYD, J. J. ; BROTHERS, E. ; KUDIN, K. N. ; STAROVEROV, V. N. ; KOBAYASHI, R. ; NORMAND, J. ; RAGHAVACHARI, K. ; RENDELL, A. ; BURANT, J. C. ; IYENGAR, S. S. ; TOMASI, J. ; COSSI, M. ; REGA, N. ; MILLAM, J. M. ; KLENE, M. ; KNOX, J. E. ; CROSS, J. B. ; BAKKEN, V. ; ADAMO, C. ; JARAMILLO, J. ; GOMPERTS, R. ; STRATMANN, R. E. ; YAZYEV, O. ; AUSTIN, A. J. ; CAMMI, R. ; POMELLI, C. ; OCHTERSKI, J. W. ; MARTIN,

- R. L. ; MOROKUMA, K. ; ZAKRZEWSKI, V. G. ; VOTH, G. A. ; SALVADOR, P. ; DANNENBERG, J. J. ; DAPPRICH, S. ; DANIELS, A. D. ; FARKAS, Ö. ; FORESMAN, J. B. ; ORTIZ, J. V. ; CIOSLOWSKI, J. ; FOX, D. J.: *Gaussian 09 Revision D.01*. 2009. – Gaussian Inc. Wallingford CT
- [139] TURBOMOLE-GMBH: *TURBOMOLE V6.5*. <http://www.turbomole.com>, 2013. – Entwickelt von der Universität Karlsruhe und der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
- [140] AVLASEVICH, Yuri ; LI, Chen ; MÜLLEN, Klaus: Synthesis and application of core-enlarged perylene dyes. In: *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010), S. 3814–3826
- [141] EVERLOH, Christian L. ; LI, Chen ; MÜLLEN, Klaus: Core-Extended Perylene Tetracarboxydiimides: The Homologous Series of Coronene Tetracarboxydiimides. In: *Organic Letters* 13 (2011), S. 4148–4150
- [142] DIXON, James M. ; TANIGUCHI, Masahiko ; LINDSEY, Jonathan S.: PhotochemCAD 2: A Refined Program with Accompanying Spectral Databases for Photochemical Calculations. In: *Photochemistry and Photobiology* 81 (2005), S. 212–213
- [143] LIN, Weiyang ; YUAN, Lin ; CAO, Zengmei ; FENG, Yanming ; SONG, Jizeng: Through-Bond Energy Transfer Cassettes with Minimal Spectral Overlap between the Donor Emission and Acceptor Absorption: Coumarin-Rhodamine Dyads with Large Pseudo-Stokes Shifts and Emission Shifts. In: *Angewandte Chemie, International Edition* 49 (2010), S. 375–379
- [144] COSKUN, Ali ; AKKAYA, Engin U.: Signal Ratio Amplification via Modulation of Resonance Energy Transfer: Proof of Principle in an Emission Ratiometric Hg(II) Sensor. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), S. 14474–14475
- [145] BURGHART, Armin ; THORESEN, Lars H. ; CHEN, Joing ; BURGESS, Kevin ; BERGSTRÖM, Fredrik ; JOHANSSON, Lennart B.-A.: Energy transfer cassettes based on BODIPY® dyes. In: *Chemical Communications* (2000), S. 2203–2204
- [146] VOLLBRECHT, Joachim ; WIEBELER, Christian ; NEUBA, Adam ; BOCK, Harald ; SCHUMACHER, Stefan ; KITZEROW, Heinz: Bay-Extended, Distorted Perylene

- Esters Showing Visible Luminescence after Ultraviolet Excitation: Photophysical and Electrochemical Analysis. In: *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016), Nr. 14, S. 7839–7848
- [147] STOKES, Micheal ; ANDERSON, Matthew ; CHANDRASEKAR, Srinivasan ; MOTTA, Ricardo: *Der Standard RGB Farbraum*. <https://goo.gl/mkt32Z>, 1996. – Zugriff: 23.02.2016
- [148] KANG, Bongsoon ; MOON, Ohak ; HONG, Changhee ; LEE, Hosnam ; CHO, Bonghwan ; KIM, Youngsun: Design of Advanced Color - Temperature Control System for HDTV Applications. In: *Journal of the Korean Physical Society* 41 (2002), December, Nr. 6, S. 865–871
- [149] VOLLBRECHT, Joachim ; KASDORF, Olga ; QUIRING, Viktor ; SUCHE, Huberstus ; BOCK, Harald ; KITZEROW, Heinz: Microresonator-enhanced electroluminescence of an organic light emitting diode based on a columnar liquid crystal. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), Nr. 4, S. 043303
- [150] SEGUY, Isabelle ; JOLINAT, Pascale ; DESTRUDEL, Pierre ; MAMY, Robert ; ALLOUCHI, Hassan ; COURSEILLE, Christian ; COTRAIT, Michel ; BOCK, Harald: Crystal and Electronic Structure of a Fluorescent Columnar Liquid Crystalline Electron Transport Material. In: *ChemPhysChem* 2 (2001), Nr. 7, S. 448–452
- [151] FISCHER, C. M. ; BURGHARD, M. ; ROTH, S. ; KITZLING, K. v.: Organic Quantum Wells: Molecular Rectification and Single-Electron Tunnelling. In: *Europhysics Letters* 28 (1994), Nr. 2, S. 129–134
- [152] LI, Yan ; LI, Ming-Guang ; SU, Ya-Jun ; LIU, Jian-Gang ; HAN, Yan-Chun ; ZHENG, Shi-Jun ; WANG, Li-Xiang: Liquid crystal character controlled by complementary discotic molecules mixtures: Columnar stacking type and mesophase temperature range. In: *Chinese Chemical Letters* (2016)
- [153] ECCHER, Juliana ; ALMEIDA, Ana Cláudia B. ; CAZATI, Thiago ; SEGGERN, Heinz von ; BOCK, Harald ; BECHTOLD, Ivan H.: *Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives*. 2016. – Wird veröffentlicht im Journal of Luminescence, <http://goo.gl/temBYX>

- [154] CÉSPEDES-GUIRAO, F. J. ; GARCÍA-SANTAMARÍA, S. ; FERNÁNDEZ-LÁZARO, F. ; SASTRE-SANTOS, A. ; BOLINK, H. J.: Efficient electroluminescence from a perylene-dimide fluorophore obtained from a simple solution processed OLED. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009), S. 105106
- [155] JAHNG, Woong S. ; FRANCIS, Anthony H.: Is indium tin oxide a suitable electrode in organic solar cells? Photovoltaic properties of interfaces in organic p/n junction photodiodes. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 093504