

- [1] Übersichten: a) L. F. Tietze, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 1181–1187; b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115–136; c) A. Bunce, *Tetrahedron* **1995**, 51, 13 103–13 159; d) L. F. Tietze, *Chem. Ind.* **1995**, 453–457; e) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137–170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131–163.
- [2] Übersichten: a) L. F. Tietze, G. Kettschau, J. A. Gewert, A. Schuffenhauer, *Curr. Org. Chem.* **1998**, 2, 19–62; b) L. F. Tietze, G. Kettschau, *Top. Curr. Chem.* **1997**, 189, 1–120.
- [3] L. F. Tietze, J. Bachmann, J. Wichmann, O. Burkhard, *Synthesis* **1994**, 1185–1194.
- [4] Übersicht: a) L. F. Tietze, M. Lieb, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, 2, 363–371; b) L. F. Tietze, T. Hippe, A. Steinmetz, *Synlett* **1996**, 1043–1046; siehe auch: c) L. F. Tietze, A. Steinmetz, F. Balkenhohl, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, 7, 1303–1306; d) L. F. Tietze, A. Steinmetz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 682–683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 651–652.
- [5] L. F. Tietze, J. Bachmann, J. Wichmann, Y. Zhou, T. Raschke, *Liebigs Ann.* **1997**, 881–866.
- [6] Übersichten: a) *Monoterpenoide Indole Alkaloids* (Hrsg.: J. E. Saxton), Wiley, Chichester, **1994**; b) E. Winterfeldt, *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products (Zechmeister)*, Springer, Wien, **1974**, 31, 469–520; c) G. Laus, D. Brossner, K. Dagmar, L. Keplinger, *Phytochemistry* **1997**, 45, 855–860; d) M. Hichour, Y. Blache, O. Chavignon, J. Teulade, J. Chapat, *Heterocycl. Commun.* **1984**, 71–76.
- [7] Synthesen von Hirsutin: a) M. Lounasmaa, J. Miettinen, P. Hanhinen, R. Jokela, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1455–1458; b) E. Wenkert, Yashwant D. Vankar, J. S. Yadav, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7971–7972; c) N. Aimi, E. Yamanaka, J. Endo, S. Sakai, J. Haginiwa, *Tetrahedron* **1973**, 29, 2015–2021; d) N. Aimi, E. Yamanaka, J. Endo, S. Sakai, J. Haginiwa, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 11, 1081–1084.
- [8] Synthesen von Dihydrocorynanthein: a) E. E. van Tamelen, J. B. Hester, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7342–7348; b) R. L. Autrey, P. W. Scullard, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4917–4923; c) J. A. Weisbach, J. L. Kirkpatrick, K. R. Williams, E. L. Anderson, N. C. Yim, B. Douglas, S. Kline, F. Laboratories, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 39, 3457–3463; d) E. E. van Tamelen, J. B. Hester, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3085.
- [9] a) H. Takayama, Y. Iimura, M. Kitajima, N. Aimi, K. Konno, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, 7, 3145–3148; siehe auch: b) Y. Mimaki, N. Toshimizu, K. Yamada, Y. Sashida, *Yakugaku-Zasshi* **1997**, 117, 1011–1021.
- [10] P. J. Houghton, I. M. Said, *Phytochemistry* **1986**, 25, 2910–2912.
- [11] a) A. I. Meyers, T. K. Highsmith, P. T. Buonora, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2960–2964; b) A. I. Meyers, D. B. Miller, F. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4778–4787.
- [12] L. F. Tietze, J. Wichmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] B. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2251–2255.
- [14] 9: Reaktion von *rac*-5 (14.5 g, 56.0 mmol) in 200 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 13.5 mL Pyridin mit (–)-Camphansäurechlorid (12.1 g, 56.0 mmol) in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 0 °C; Zugabezeit 10 min, Reaktionszeit 8 h; Ausbeute 21.3 g (87 %). Trennung: Kieselgel, Essigsäureethylester/Petrolether (1/4); 9a:  $R_f = 0.20$ ; 9b:  $R_f = 0.25$ .
- [15] Trennung: Kieselgel, Essigsäureethylester/Petrolether (1/2). 10a:  $R_f = 0.19$ ; Schmp. 228 °C (Essigsäureethylester);  $[\alpha]_D^{20} = -58.0$  ( $c = 1.0$  in Chloroform). 10b:  $R_f = 0.40$ ; Schmp. 227 °C (Essigsäureethylester);  $[\alpha]_D^{20} = +80.5$  ( $c = 1.0$  in Chloroform).
- [16] a) S. S. Chaudhari, K. G. Akymanchi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3209–3212; b) R. E. Ireland, L. Liu, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2899.
- [17] 18a: 0.40 g (0.89 mmol) Aldehyd 4a, 0.15 g (1.1 mmol) Meldrumsäure 11, 0.51 g (2.7 mmol) Enoether 12 und einige Kristalle Ethylendiamoniumdiacetat (EDDA) in 1.0 mL Benzol wurden im Ultraschallbad bei 50–60 °C in 12 h umgesetzt. Säulenfiltration an 20 g Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (1/2) lieferte 0.55 g (84 %) des Cycloadduktes als gelben Schaum. 0.19 g (0.28 mmol) des Produktes wurde in 5 mL Methanol gelöst und mit 20 mg wasserfreiem Kaliumcarbonat und 90 mg Palladium auf Aktivkohle (10 %) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min bei RT (DC-Kontrolle) gerührt und anschließend 4 h (1 bar) hydriert. Nach der Säulenfiltration an Kieselgel mit Essigsäureethylester wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (3/1) gereinigt; man erhielt 80 mg (67 %) 18a als gelbes Öl.  $R_f = 0.29$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +93.0$  ( $c = 0.3$

in Dichlormethan);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 7.92$  (dd,  $^3J = 8.0$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, 12-H), 7.39 (dd,  $^3J = 8.0$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, 9-H), 7.24, 7.20 (2  $\times$  ddd,  $^3J_1 = ^3J_2 = 8.0$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 2 H, 10-H, 11-H), 4.03 (br. s, 1 H, 3-H), 3.71 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.00–2.52 (m, 8 H, 5-H<sub>2</sub>, 6-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>), 2.10 (m, 1 H, 15-H), 1.95 (ddd,  $^3J_1 = 13.0$ ,  $^3J_2 = 3.5$ ,  $^3J_3 = 3.0$  Hz, 1 H, 14-H<sub>eq</sub>), 1.88 (ddd,  $^3J_1 = 13.0$ ,  $^3J_2 = 9.0$ ,  $^3J_3 = 5.0$  Hz, 1 H, 14-H<sub>ax</sub>), 1.66 (s, 9 H, *t*Bu-H), 1.58–1.49 (m, 3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 20-H), 0.91 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

## Herstellung quantenbegrenzter organischer Strukturen durch Molekülschicht-Epitaxie\*\*

Vladimir Burtman, Alexander Zelichenok und Shlomo Yitzchaik\*

Organische Multischichtstrukturen haben bemerkenswerte Aufmerksamkeit erlangt, weil sie ein potentieller Ersatz für übliche elementare Komponenten in elektronischen und elektrooptischen Bauteilen und außerdem ausgezeichnete Studienobjekte für Experimente zu grundlegenden quantenmechanischen Modellen und festkörperphysikalischen Prinzipien sind.<sup>[1]</sup> Es wurde über neuartige Schichtstrukturen aus organischen, Licht-emittierenden Bauteilen (organic light emitting devices, OLEDs) berichtet, die Drei-Farben-Emission zeigen.<sup>[2]</sup> Das Studium organischer Feldeffekt-Transistoren (OFETs), die aus konjugierten heterocyclischen Verbindungen hergestellt wurden, hat gezeigt, daß in molekularen elektronischen Bauteilen eine Elektronenbeweglichkeit bis zu  $1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erreichbar ist.<sup>[3]</sup> Kürzlich wurde über erste integrierte optoelektronische Bauteile mit OLEDs und OFETs berichtet.<sup>[4]</sup>

Multischichtstrukturen wie selbstorganisierte Monoschichten,<sup>[5]</sup> elektrostatische Polymeranordnungen<sup>[6]</sup> und Langmuir-Blodgett-Filme<sup>[7]</sup> können mit Methoden, die von Lösungen ausgehen, erhalten werden, während Ultrahochvakuum-(UHV)-Deponierung,<sup>[8]</sup> organische Molekularstrahlepitaxie (OMBE)<sup>[9]</sup> und Molekülschicht-Deponierung<sup>[10]</sup> für den Aufbau organischer Heterostrukturen aus der Gasphase verwendet wurden. Es gibt jedoch bislang kein Verfahren, um durch Abscheidung aus der Gasphase direkt zu organischen Übergittern zu gelangen, das epitaktisches Wachstum unter Bildung kovalenter Bindungen ermöglicht. Die anorganische Atomschicht-Epitaxie (atomic layer epitaxy, ALE)<sup>[11]</sup> ist die Haupt-Gasphasenmethode, die zum Schicht-für-Schicht-Aufbau kovalent gebundener, epitaktischer Multischichten genutzt werden kann.

[\*] Dr. S. Yitzchaik, Dr. V. Burtman, Dr. A. Zelichenok  
Department of Inorganic and Analytical Chemistry  
The Hebrew University of Jerusalem  
Jerusalem 91904 (Israel)  
Fax: (+972) 2-6585319  
E-mail: sy@cc.huji.ac.il

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Israel Science Foundation (ISF; Fördernummer 651/95-2), der US–Israel Binational Science Foundation (BSF; Fördernummer 95-0085) und der Israel Academy of Science and Humanitarisians unterstützt. V.B. dankt der Berg Foundation für ein Postdoktorandenstipendium.

Wir beschreiben hier eine neue Methode zur Deponierung organischer Multischichten, die Molekülschicht-Epitaxie (molecular layer epitaxy, MLE), die aus vier Schritten besteht: Abscheidung einer Templatschicht, selbstbeschränkende Gasphasenreaktionen, Bildung kovalenter Bindungen („c-Achsen-Bindung“) zwischen den Schichten und  $\pi$ -Stapelung in der  $xy$ -Ebene. Zunächst wird eine Templatschicht auf einer Oxidoberfläche wie Si/SiO<sub>2</sub>, Quarz oder Glas/Indium-Zinnoxid (ITO) abgeschieden (Abbildung 1 a, Schritt 1), die Propylamin-Funktionalitäten an der Grenzfläche aufweist und anschließend das epitaktische Wachstum bestimmt. Wir wählten Siloxan als verbindendes Netzwerk, um die thermische Stabilität zu erhöhen. Die Kupplungsreaktion ergab an nativem Siliciumdioxid eine geordnete Monoschicht. Rauhere Oberflächen wie die von ITO wurden dagegen in einer weniger kontrollierten Kondensationsreaktion geglättet, wobei zwei bis drei Schichten gebildet werden konnten. Anschließend wurden in einem MLE-Reaktor (Abbildung 1 b) die Reaktanten – Flüssigkeiten oder Feststoffe, die selbstbeschränkende Reaktionen eingehen – in diskreten Pulsen mit einem inerten Trägergas zur Oberfläche gebracht. Eine Oberfläche, auf der sich Alkylaminreste befinden, wurde von

einem Puls der Vorläuferverbindung 1,8:4,5-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid (NTCDA) getroffen (Abbildung 1 a, Schritt 2); dabei bildeten sich Imidbindungen.<sup>[12]</sup> Anschließend wurde ein Puls eines in die Gasphase gebrachten aromatischen oder aliphatischen Diamins als Abstandshalter (Spacer, Abbildung 1 a, Schritt 3) zugegeben, um Amin-Funktionalitäten an der Oberfläche zu regenerieren, die wieder mit dem Dianhydrid reagieren können. Durch Wiederholung der Schritte 2 und 3 gelangt man zu organischen Übergittern auf der Basis von 1,8:4,5-Naphthalintetracarbo-diimid (NTCDI). Diese Übergitter sind durch zwei Struktur-motive organisiert: individuelle Struktureinheiten mit kovalenten Bindungen senkrecht zur Oberfläche und interplanare  $\pi$ -Stapelung aromatischer Gruppen parallel zur Oberfläche (siehe die  $ab$ -Ebenen-Ausrichtung in Abbildung 1 a). Die mittels MLE erzeugten Multischichten sind stabil gegen Hitze (bis 300 °C) und die meisten organischen Lösungsmittel sowie Säuren.

Die strukturelle Ordnung der resultierenden Multischichten vom NTCDI-Typ wurde durch spektroskopische Ellipsometrie mit variablem Winkel (variable angle spectroscopic ellipsometry, VASE) überprüft. Abbildung 2 zeigt gemessene

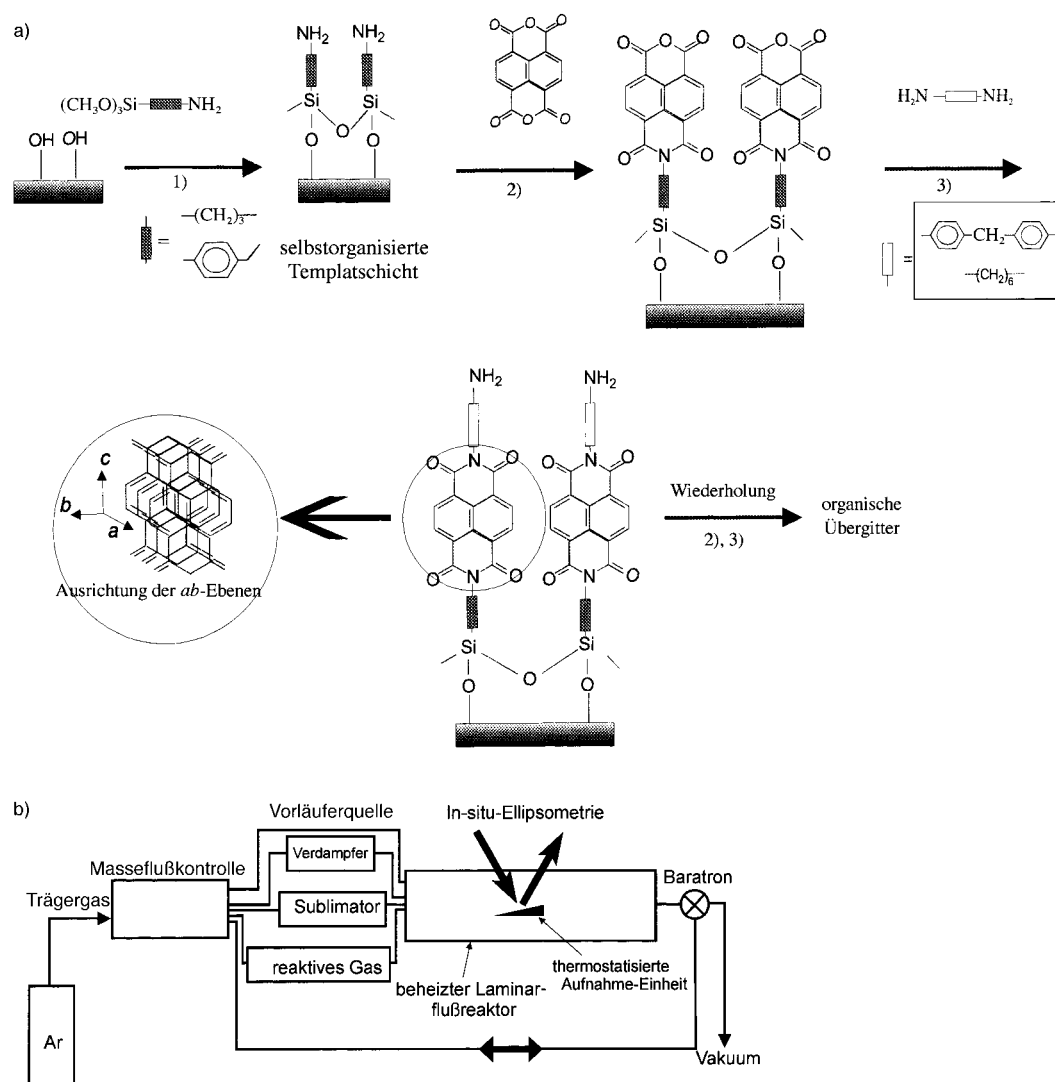


Abbildung 1. Molekülschicht-Epitaxie (MLE): a) die relevante Oberflächenchemie, b) der Aufbau des laminaren MLE-Durchflußreaktors.

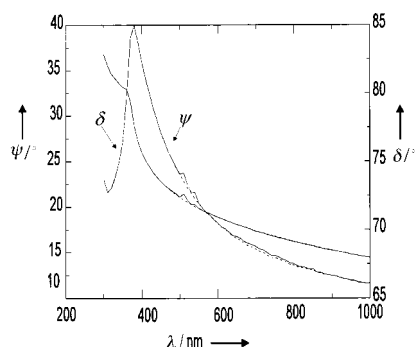


Abbildung 2. Bestimmung der strukturellen Ordnung in organischen MLE-Übergittern durch VASE: berechnete (—) und experimentelle ellipsometrische Daten (---) für (NTCDI-HM)<sub>9</sub>.  $\Psi$  = realer,  $\delta$  = imaginärer Anteil des komplexen Brechungsindex.

und angepasste ellipsometrische Daten für ein Übergitter mit neun Doppelschichten, das den aliphatischen Spacer Hexamethylen (HM) enthält, (NTCDI-HM)<sub>9</sub>. Die Ebenenabstände entlang der molekularen *c*-Achse sind  $(7.01 \pm 0.03)$  Å für NTCDI und  $(6.90 \pm 0.02)$  Å für den Hexamethylen-Spacer. Das System kann als zweidimensionaler, „quasi-smektischer“ Flüssigkristall beschrieben werden, in dem die NTCDI-Bausteine in den einzelnen Schichten fixiert sind, ohne benachbarte Schichten zu interpenetrieren. In dieser ebenen Anordnung könnten die NTCDI-Bausteine ein fischgrätenartiges Muster bilden,<sup>[13]</sup> wie auch durch den gemessenen Verkipfungswinkel von  $23^\circ$  nahegelegt wird. Um die Dimensionsparameter der MLE-Multischichten und die spektroskopischen Daten zu verifizieren, synthetisierten wir zwei Modellverbindungen mit niedriger relativer Molekülmasse: *N,N'*-Dihexyl-NTCDI **1** und *N,N'*-Diphenyl-NTCDI **2**.<sup>[14]</sup> Diese Modellverbindungen zeigten smektische Phasen bei höheren Temperaturen (siehe *Experimentelles*). Solche spontanen Ordnungsprozesse könnten durch die MLE-basierte topotaktische Chemie induziert werden.

Excitonen sind für die optischen Eigenschaften von Feststoffen sehr wichtig und werden für die Effekte in den Absorptionsspektren organischer Multischichtstrukturen, die auf deren endlicher Größe beruhen, verantwortlich gemacht.<sup>[9]</sup> Die größenabhängigen Charakteristika in NTCDI-basierten Übergittern wurden anhand der optischen Absorptionssignatur untersucht. Die Blauverschiebung des Absorptionspeaks und der Anstieg der Übergangsenergie  $\Delta E$ , die für Multischichten bei abnehmender Dicke vorausgesagt wurden, wurden bei PTCDA/NTCDA-Multischichten beobachtet (PTCDA = 3,4;9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid).<sup>[15]</sup> Die gleiche Tendenz zeigt die Peakverschiebung der energieärmsten Absorption des NTCDI-Übergitters. Die Energie nimmt um etwa 12 meV ab (Abbildung 3 a), wenn die Zahl der Schichten in der (NTCDI-HM)-Multischichtstruktur kleiner wird. Wir erachteten die Energieniveaus der organischen multiplen Quantenmulden (organic multiple quantum wells, OMQWs) als konsistent mit einer engen Potentialmulde für NTCDI-Halbleitung zwischen hohen Potentialwällen (aliphatischer Spacer). In diesem OMQW-Bild wurden sowohl das Elektron als auch das Loch näherungsweise als eingesperrt in der NTCDI-Schicht betrachtet. Leitungstyp-Anisotropie des Lochs und des Elektrons in NTCDI-ähnlichen molekularen

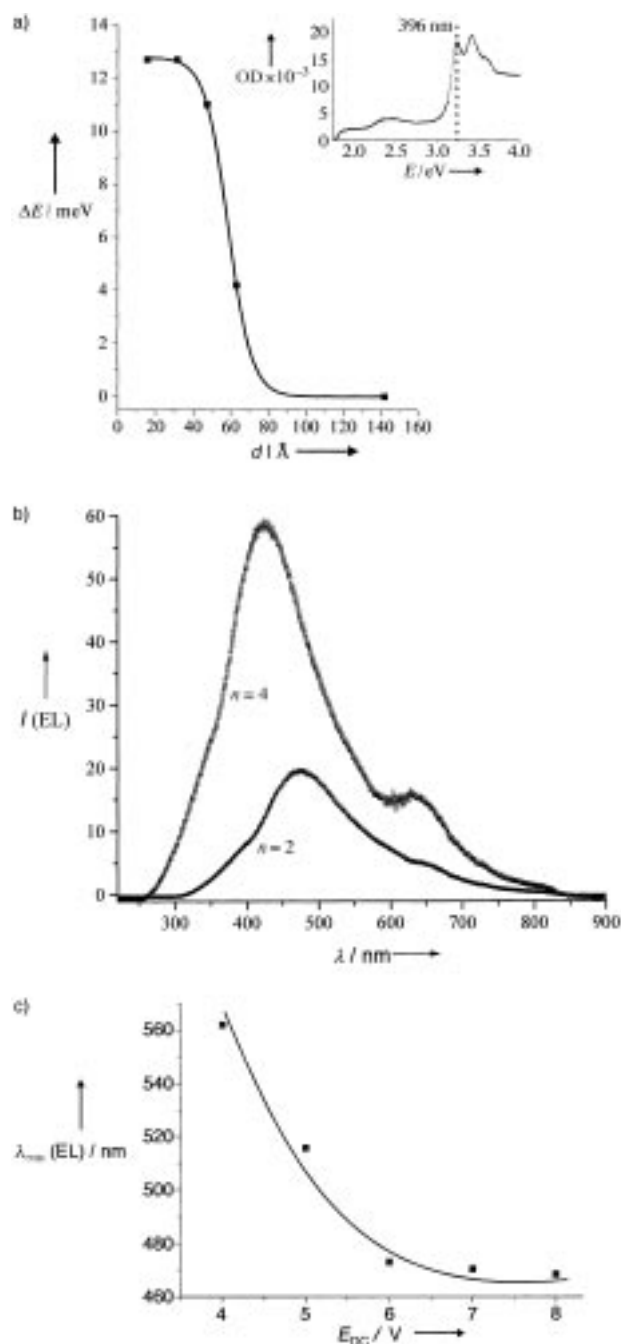


Abbildung 3. Größenabhängige Effekte in organischen MLE-Übergittern: a) Energieverschiebung  $\Delta E$  des (NTCDI-HM)-Übergitter-Absorptionspeaks (im Einschub gekennzeichnet) als Funktion der Dicke  $d$  der Multischicht. Die Quadrate entsprechen den experimentellen Daten, und die durchgezogene Linie ist die Anpassung mit dem im Text beschriebenen Modell. Einschub: Absorptionsspektrum einer (NTCDI-HM)<sub>2</sub>-Multischichtprobe; OD = optische Dichte. b) Abhängigkeit der EL bei  $E_{DC} = 8$  V von der Dicke der Multischicht für MLE-OLEDs, die eine (NTCDI-DPM)<sub>*n*</sub>-Schicht mit  $n = 2,4$  enthalten. c) Abhängigkeit der EL von der Gleichspannung für (NTCDI-DPM)<sub>4</sub>-basierte OLEDs.

Festkörpern wurde kürzlich festgestellt.<sup>[16]</sup> Daher verwendeten wir als Modell ein in den Quantenmulden eingesperrtes Wannier-Exciton.<sup>[17]</sup> Die Minimierung der Exciton-Bindungsenergie ( $E_{is} = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle$ ) wurde zur Anpassung an den im Einschub in Abbildung 3a markierten blauverschobenen Absorptionspeak verwendet.

Konjugierte Polymere oder molekulare Stapel sind wegen der Delokalisierung der Elektronen in den  $\pi$ -Molekülorbitalen in Stapelrichtung organische Halbleiter. Solche Materialien weisen oft Elektrolumineszenz (EL) auf, wenn sie in ein Bauteil integriert sind. In einem OLED-Bauteil wird die Anregung durch die Injektion eines Elektrons in das Leitungsband (LUMO) und eines Lochs in das Valenzband (HOMO) verursacht; diese beiden „Teilchen“ rekombinieren unter Emission von sichtbarem Licht. Wir haben mittels MLE OLEDs hergestellt, die nur 4–6 nm dick sind.<sup>[18]</sup> Die EL-Spektren bei 8 V von OLEDs, die aus zwei und vier NTCDI-Doppelschichtstrukturen mit einem Diphenylmethan(DPM)-Spacer in der Glas/ITO/OMQW/Al-Konfiguration aufgebaut wurden, sind in Abbildung 3b gezeigt. Eindeutig zu erkennen ist, daß unter diesen Bedingungen zwei verschiedene Zentren emittieren. Die blaue EL wird der Rekombination in einem einzelnen NTCDI-Molekül zugeordnet und die rote EL der zwischen NTCDI-Molekülen. Die Koexistenz zweier emittierender Zentren in einer Schicht ist ein Hinweis auf zwei unterschiedliche Anregungswege, intramolekulare Excitonen und intermolekulare Excitonen,<sup>[19]</sup> und ist ein Anzeichen für eine homogene Struktur. Derselbe Trend – das Auftreten eines neuen EL-Peaks durch die epitaktische Ausrichtung – wurde bei Perylen-basierten OLEDs<sup>[20]</sup> und bei einkristallinem **1**<sup>[21]</sup> gefunden.

Ein weiterer Effekt der endlichen Größe trat bei der EL der MLE-Strukturen auf: ihre Abhängigkeit von der Schichtdicke (Abbildung 3b). Das EL-Maximum von (NTCDI-DPM)<sub>2</sub> lag bei 480 nm, das von (NTCDI-DPM)<sub>4</sub> (doppelte Schichtdicke) war um fast 50 nm blauverschoben. Dies kann mit einer durch das elektrische Feld modulierten Stark-Verschiebung<sup>[6]</sup> erklärt werden, die in anorganischen<sup>[22]</sup> und organischen niedrigdimensionalen Strukturen<sup>[23]</sup> gefunden wurde. Im gleichen OMQW-basierten Bauteil mit (NTCDI-DPM)<sub>n</sub>-Schichten kann die EL durch Hochfahren des angelegten Potentials blauverschoben werden (Abbildung 3c). Bei niedriger Spannung dominiert die rote Emission der gestapelten NTCDI-Moleküle (intermolekulare Excitonen) das EL-Spektrum, weil diese Zentren eine niedrigere Energielücke für die Anregung und Ladungsrekombination aufweisen. Erhöhung des angelegten Potentials führt zur Ladungsrekombination über die größere Energielücke (intramolekulare Excitonen) und zur blauverschobenen EL. Somit sind für die EL-Feineinstellung Effekte der endlichen Größe und das Gleichstrom(DC)-Feld bestimmend.

Die EL-Spannungs- und Strom-Spannungs-Kurven für mittels MLE erhaltene OLEDs in Abbildung 4a belegen eine Schwellenspannung von etwa 0.5 V, die sich deutlich von den 5–10 V unterscheidet, die zum Anschalten der meisten OLEDs benötigt werden. Die Strom-Spannungs-Kurve eines dünnen organischen Films von (NTCDI-DPM)<sub>2</sub> mit einer Dicke von etwa 30 Å enthüllt einen archetypischen Halbleitercharakter bei einer EL-Lebensdauer von mehr als 100 Stunden (Raumtemperatur, Laborumgebung,  $E_{DC} = 4$  V). Nach dem ersten EL-Cyclus verhalten sich (NTCDI-HM)<sub>n</sub>-Strukturen mit aliphatischen Spacern wie winzige Kondensatoren und emittieren Licht noch einige Stunden nach dem Abschalten der Spannungsquelle; ein Spektrum ist in Abbildung 4b dargestellt. Die Bande bei 438 nm ist

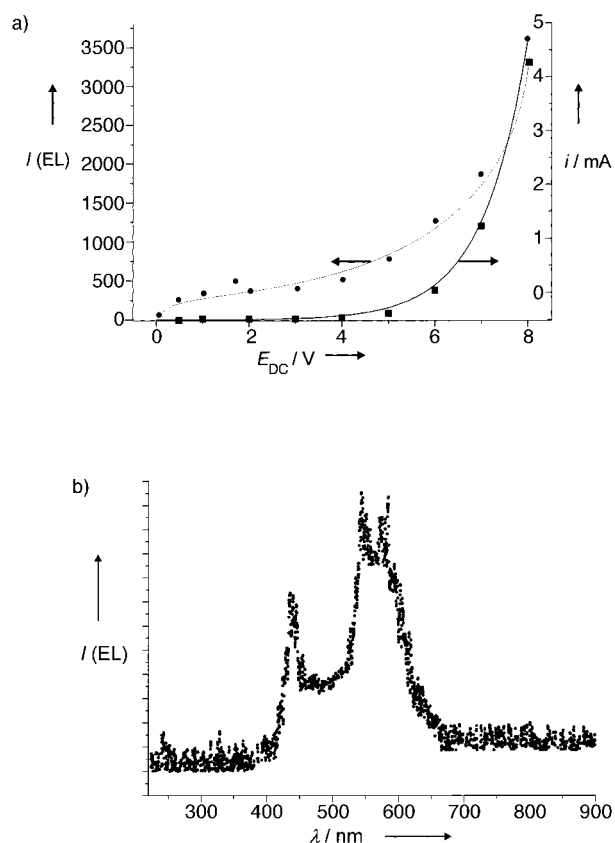


Abbildung 4. Elektrische Eigenschaften und Kondensatoreffekte in MLE-OLEDs: a) Abhängigkeit der EL-Intensität  $I$  (●) und der Stromstärke  $i$  (■) von der Spannung  $E$  für (NTCDI-HM)<sub>4</sub>. b) Anomale Emission von (NTCDI-HM)<sub>4</sub> bei  $E_{DC} = 0$  V.

schmäler und schärfer als bei der EL unter Gleichspannung (Halbhöhenbreite = 10 nm). Wir bringen diese ungewöhnliche EL mit der Barrierenstruktur von OMQWs in Zusammenhang, die zur Folge hat, daß die injizierten Ladungen in der Potentialmuldenstruktur eingefangen werden, was die Rekombination verlangsamt. Was die Arbeitsstabilität betrifft, sind die MLE-Bauteile als robust zu bezeichnen, da sie bei einem Gleichspannungsfeld von  $3 \times 10^7$  V cm<sup>-1</sup> – einem mit den Arbeitswerten von amorphem Silicium vergleichbaren Wert – betrieben werden können, das im oberen Bereich der dielektrischen Durchbruchwerte organischer Materialien liegt.

Wir haben hier einen neuen Weg zur Synthese organischer Übergitter vorgestellt, den MLE-Ansatz. Die Kombination von Bindung entlang der *c*-Achse und Stapelung in der Ebene führte zu dichtgepackten, hochgeordneten organischen Multischichten. Die chemische und zeitliche Stabilität dieser organischen Strukturen erwies sich als nützlich für den Betrieb von Bauteilen. Effekte, die aus der endlichen Größe resultieren, haben große Bedeutung für die optischen Eigenschaften der MLE-OMQWs. Aliphatische Spacer führen zu kondensatorähnlichem Verhalten und aromatische Spacer zu hocheffizienten OLEDs. Wir erwarten, daß der Moleküllschicht-Epitaxie-Ansatz zur molekularen Optoelektronik wie auch zu Grundlagen- und angewandten Wissenschaften einen Beitrag leisten wird.

## Experimentelles

Substratreinigung: Die Quarz- und Silicium-Wafer wurden in einem wäßrigen Detergens gereinigt, mehrfach mit entionisiertem Wasser gespült, 1 h in einem Ultraschallbad in heißer (90 °C) „Piranha“-Lösung (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70/30 v/v) gereinigt und danach im Verlauf von 1 h unter Ultraschall auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gereinigten Substrate wurden mit entionisiertem Wasser gespült. Weitere Reinigung erfolgte mit H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (5/1/1). Nach erneutem Waschen mit entionisiertem Wasser wurden die Substrate 5 min in reines Methanol getaucht, danach in Methanol/Toluol (1/1) und schließlich in wasserfreies Toluol.

Aufbau der organischen Multischichten: Die Templatschicht wurde auf dem vorgereinigten, hydroxylierten Substrat durch Flüssigphasen-Silanierung mit 3 mm (3-Aminopropyl)trimethoxysilan in wasserfreiem Toluol (90 °C, 8 h, N<sub>2</sub>-Atmosphäre) erhalten. Nach der Deponierung der Templatschicht wurden alle folgenden Filmwachstumsschritte im CVD-Reaktor durchgeführt: NTCDA wurde bei 200–250 °C verdampft, um mit dem oberflächengebundenen Amin zu reagieren; das Diamin (1,6-Diaminohexan oder 4,4'-Methyldianilin) wurde bei 35–40 bzw. 90–110 °C verdampft, um die Spacer-Schicht zu bilden. Die Imidbildung wurde in beiden Schritten bei einer Substrattemperatur von 280–290 °C in 15–25 min unter einem Gesamtdruck von 0,05 Torr durchgeführt. Der laminare MLE-Durchflußreaktor (Reynolds-Zahl < 250) war mit einem spektroskopischen Ellipsometer zur In-situ-Prozessbeobachtung ausgerüstet. Jeweils nach dem Aufbau einer Monoschicht wurde die Reaktionszone durch 5 min Resublimieren der nicht umgesetzten Vorläuferverbindung im N<sub>2</sub>-Fluß gereinigt. Die Reaktorwände wurden unabhängig auf 330 °C geheizt.

Die Modellverbindungen **1** und **2** wurden in Anlehnung an Lit. [24] synthetisiert. Die modifizierten Synthesen werden getrennt veröffentlicht werden.

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem UV-Vis-NIR-3101 PC-Raster-spektrophotometer von Shimadzu aufgenommen, die Lumineszenz mit einem RF-5301 PC-Spektrofluorimeter gemessen. Die Elektrolumineszenz wurde mit einer selbstkonstruierten Anordnung beobachtet, die aus dem RF-5301 PC und der Quellen-Meßeinheit Keithley 236 bestand.

Das spektroskopische Ellipsometer mit variablem Winkel (Woollam Co.) VASE32PC wurde zur Ellipsometrie-Messung in 5-nm-Intervallen im Bereich 300–800 nm eingesetzt. Das Strukturmodell zur Ex-situ-Anpassung an die ellipsometrischen Daten nutzte die Daten dreier verschiedener Einfallswinkel; in Abbildung 2 sind nur die Daten für 75° gezeigt. Das Anpassungsmodell umfaßt die Real- (Brechungsindex) und Imaginärteile (Extinktionskoeffizient) der optischen Konstanten und die Schichtdicke. Die Multischichtstruktur, die wir untersuchten, bestand aus zwei Schichten, die sich in der Verteilung des freien Volumens und in der Elektronendichte unterscheiden: Die NTCDA-Schicht ist sehr dicht und enthält Heteroatom-Einheiten; der aliphatische Spacer bildet eine weniger dichte Schicht mit Eigenschaften, die denen von Polyethylen oder Monoschichten mit langen Alkylketten ähnlicher sind. Die molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  wurden aus Absorptionsspektren der MLE-Vorläufer erhalten, und der Brechungsindex  $n$  wurde über Oberflächen-Plasmonresonanz-Messungen an physisorbierten Filmen (50 nm dicke NTCDA-Schicht) definiert. Die Ausgangswerte für das Anpassungsmodell<sup>[25]</sup> wurden kristallographischen Daten der Verbindungen **1** und **2** entnommen.<sup>[13]</sup>

Eingegangen am 4. November 1998,

veränderte Fassung am 5. März 1999 [Z12620]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2041–2045

**Stichwörter:** Lumineszenz • Molekulare Maschinen • Monoschichten • Oberflächenchemie • Stapelwechselwirkungen

[1] N. C. Greenham, R. H. Friend, *Solid State Phys.* **1995**, 49.

[2] a) Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Science* **1997**, 276, 2009–2011; b) J. R. Sheat, *Science* **1997**, 277, 191–192.

[3] a) E. K. Katz, A. J. Lovinger, J. G. Laquindram, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 457–459; b) C. D. Dimitrakopoulos, B. K. Furman, T. Graham, S. Hegde, S. Purushothaman, *Synth. Met.* **1998**, 92, 47–52.

- [4] a) H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, 280, 1741–1743; b) A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J. G. Laquindram, V. G. Raju, Y. Feng, H. E. Katz, J. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 142–144.
- [5] a) S. Yitzchaik, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 197–202; b) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533–1554, zit. Lit.
- [6] A. R. Esker, C. Mengel, G. Wegner, *Science* **1998**, 280, 892–895.
- [7] a) K. J. Donovan, J. L. Elliot, E. G. Scott, D. A. Wilson, D. A. Batzel, T. R. Clark, M. E. Kenney, *Thin Solid Films* **1996**, 273, 229–231; b) C. M. Fisher, S. Roth, K. von Klitzing, *Surf. Sci.* **1996**, 361/362, 905–908.
- [8] T. Tsuzuki, N. Hirota, N. Noma, Y. Shirota, *Thin Solid Films* **1996**, 273, 177–180.
- [9] a) E. I. Haskal, Y. Zhang, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 219, 325–330; b) Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta, S. Numata, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 2098–2101.
- [10] T. Yoshimura, S. Tatsuura, W. Sotoyama, A. Matsuura, T. Hayano, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 59, 482–484.
- [11] M. Leskelä, L. Niinistö, *Atomic Layer Epitaxy* (Hrsg.: T. Suntola, M. Simpson), Blackie, New York, **1990**.
- [12] Daß zwischen Alkyl- oder Arylaminen und NTCDA Imidbindungen gebildet werden, wurde durch UV/Vis- und FT-IR-Spektroskopie der Modellverbindungen **1** und **2** (siehe Text) verifiziert. Die UV/Vis- $[\lambda_{\text{max}}(\epsilon)]$  und FT-IR-Banden der Vorläuferverbindung NTCDA liegen bei 369 nm ( $2.1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bzw.  $1779 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). In den niedermolekularen Modellimiden sind sie zu 381 nm ( $2.6 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bzw.  $1655.9 \text{ cm}^{-1}$  (C=O) für **1** und zu 380 nm ( $2.3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bzw.  $1655.5 \text{ cm}^{-1}$  (C=O) für **2** verschoben. Die Oberflächen-Kondensationsreaktion zwischen Alkylamin und NTCDA wurde durch FT-IR-Messungen von Alkylamin-Monoschichten studiert, die auf einem Au/SiO<sub>2</sub>/Si-Substrat selbstorganisiert waren: Der Alkylamin-Peak bei  $3200 \text{ cm}^{-1}$  verschwand, und der Imid-Peak bei  $1655 \text{ cm}^{-1}$  erschien nach der Reaktion mit NTCDA in MLE-Filmen auf Gold.
- [13] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. I. Schmidt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1987**, 17.
- [14] Der Packungsfaktor für heterocyclische Verbindungen wurde nach einer für Langmuir-Blodgett-Strukturen entwickelten Methode verfeinert: R. Aroca, E. Johnson, A. K. Maiti, *Appl. Spectrosc.* **1995**, 49, 466–477.
- [15] Z. Shen, S. R. Forrest, *Phys. Rev.* **1997**, 55, 10578–10592.
- [16] J. R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A. J. Lovinger, E. W. Kwock, T. M. Miller, M. Galvin, M. Berggen, H. E. Kaz, *J. Appl. Phys.* **1997**, 81, 6804–6808.
- [17] Y. Shinozuka, M. Matsuura, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 4878–4881.
- [18] Die EL von ultradünnen Filmen (ca. 4 nm) ist ein ungewöhnliches Phänomen – eigentlich erwartet man Excitonen-Löschung in der Nähe des Aluminium-Kontakts. Wir beobachteten, daß die EL-Intensität mit der OMQW-Dicke zunimmt und dem bekannten „Exciton-Lösch-Phänomen“ gehorcht.
- [19] In konjugierten Polymeren wurden sowohl intra- als auch intermolekulare Excitonen beobachtet: a) M. Deussen, P. H. Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz, H. Bässler, *Chem. Phys.* **1996**, 207, 147–157; b) M. C. J. M. Vissenberg, M. J. M. de Jong, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 4820–4823; c) E. M. Conwell, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 4301; d) M. C. J. M. Vissenberg, M. J. M. de Jong, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 2667–2670.
- [20] Y. Toda, H. Yanagi, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 2315–2317.
- [21] Nach Anregung mit 390-nm-Licht zeigte ein Einkristall von **1** blaue (460 nm) und rote (600 nm) Photolumineszenz. Dieses Verhalten ahmt die Organisation in den MLE-Strukturen nach.
- [22] H. Fu, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 1496–1507.
- [23] S. A. Jenekhe, X. Zhang, X. L. Chen, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 409–412.
- [24] a) K. D. Shimizu, T. M. Dewey, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5145–5149; b) S. R. Greenfield, W. A. Svec, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6767–6777.
- [25] Zur Analyse spektroskopischer Ellipsometrie-Daten bei dünnen Polymer- und Multischichtfilmen siehe J. N. Hilfiker, R. A. Synowicki, C. L. Bungay, *Solid State Technol.* **1998**, 10, 101–110.