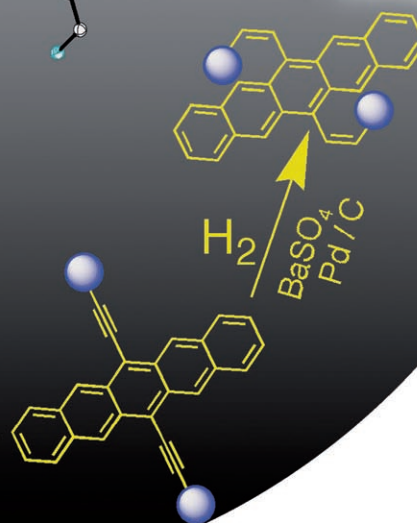
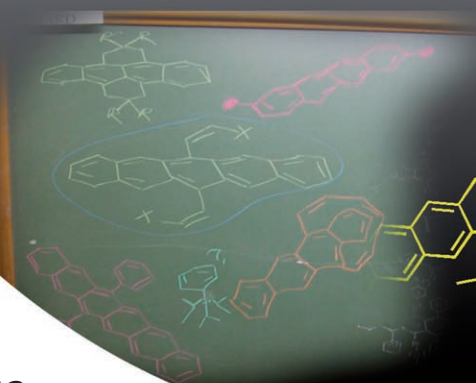
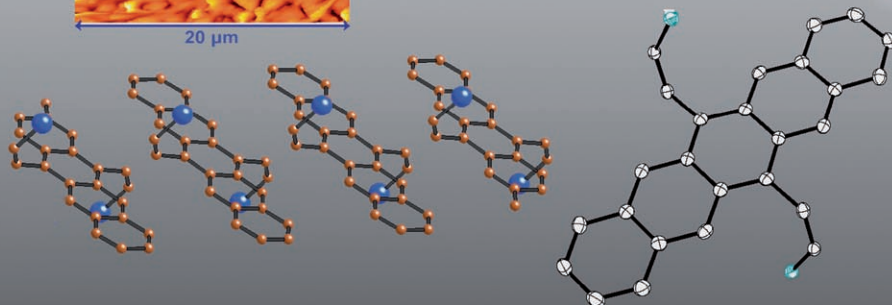
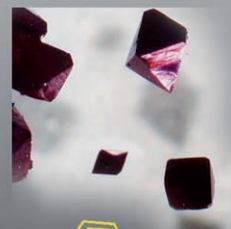
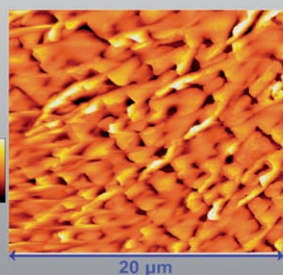
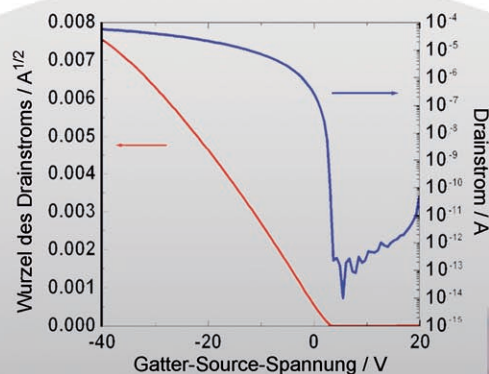


# Höhere Acene: vielseitige organische Halbleiter

John E. Anthony\*

**Stichwörter:**

Acene · Aromatizität · Halbleiter ·  
Kondensierte Ringe · Leitfähigkeit



**Acene** werden wegen ihrer einzigartigen elektronischen Eigenschaften, die auf der Topologie ihrer  $\pi$ -Systeme beruhen, seit langem untersucht. Berichte über die bemerkenswerten Halbleitereigenschaften höherer Homologe haben in letzter Zeit zu verstärkten Forschungsaktivitäten geführt. Es wurden neue Verfahren zur Synthese, Funktionalisierung und Reinigung sowie zur Herstellung organoelektronischer Bauteile entwickelt. Durch Untersuchungen an hochreinen Acen-Einkristallen wurden die charakteristischen elektronischen Eigenschaften und Kenngrößen für die Beurteilung von Dünnschichtbauteilen ermittelt. Um die Verarbeitbarkeit in Lösung zu verbessern, wurden neuartige Funktionalisierungsmethoden entwickelt. Die für elektronische Anwendungen erwünschten Eigenschaften nichtfunktionalisierter Acene bleiben bei der Funktionalisierung erhalten. Mit diesen Verfahren wurden kürzlich Derivate höherer Acene als Pentacen, die zuvor kaum zugänglich waren, erhalten, sodass Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht werden konnten.

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	461
2. Abgrenzung des Themas	464
3. Tetracen	464
4. Pentacen	470
5. Höhere Acene	481
6. Schlussfolgerungen und Ausblick	485

## 1. Einleitung

Acene werden über 100 Jahren intensiv untersucht, sie bilden die größte Klasse kondensierter polycyclischer Kohlenwasserstoffe und enthalten gewöhnlich die wenigsten resonanten Clar-Sextetts bezogen auf die Zahl aromatischer Ringe.<sup>[1]</sup> Die Anwendungen von Acenen reichen von Motenschutzmitteln bis zu Ausgangsstoffen für künstliche Farbstoffe wie Alizarin. In jüngerer Vergangenheit stieg das Interesse an den elektronischen Eigenschaften der Acene. Auffallend ist dabei die Abhängigkeit ihres Verhaltens von der Länge des  $\pi$ -Systems. So sind die HOMO-LUMO-Abstände bei Acenen kleiner als bei allen anderen Kohlenwasserstoffen mit der gleichen Zahl aromatischer Ringe. Allerdings gilt Entsprechendes auch für die Stabilität: Nur die Acene bis zum pentacyclischen Pentacen sind gut charakterisiert, über höhere Acene als Hexacen ist fast nichts bekannt.

Die niederen Acene Naphthalin und Anthracen können leicht aus Steinkohlenteer und anderen fossilen Energieträgern gewonnen werden, Anthracen z. B. aus Anthracenöl (der Steinkohlenteerfraktion, die oberhalb 270 °C siedet). Diese Verbindungen können daher im Großmaßstab erhalten werden.<sup>[2]</sup> Die Ladungstransporteigenschaften hochreiner Proben wurden untersucht,<sup>[3]</sup> und dabei wurde die störende Wirkung bereits kleiner Mengen an Verunreinigungen zweifelsfrei nachgewiesen.<sup>[4]</sup> Die Befunde von Karl und Mitarbeitern belegen die bemerkenswerten elektronischen Eigenschaften der Acene, sie zeigen aber auch, wie außergewöhnlich rein diese Substanzen für Anwendungen vorliegen müssen.<sup>[5]</sup>

Höhere Acene als Anthracen können nicht aus fossilen Energieträgern isoliert werden. Die Notwendigkeit einer Synthese sowie die geringere Stabilität und Löslichkeit erklären den Preissprung um den Faktor 100 von Anthracen zu Tetracen und die etwas eingeschränkte Verfügbarkeit. Dennoch sind höhere Acene in den vergangenen zehn Jahren

intensiv untersucht worden, weil ihre tief liegenden HOMOs und die starken zweidimensionalen elektronischen Wechselwirkungen im festen Zustand sie zu aussichtsreichen Kandidaten für organische Halbleiter machen. Auch bei wichtigen elektronischen Eigenschaften erkennt man eine Korrelation mit der Molekülgröße: Die Umorganisationsenergie nimmt ab,<sup>[6]</sup> die Ladungsträgerbeweglichkeit<sup>[7]</sup> und die Breite der Bänder<sup>[8]</sup> nehmen zu. Es wurde ferner vorhergesagt, dass die Exzitonenbindungsenergie der Acene mit zunehmender Länge rasch kleiner wird, was für den Einsatz höherer Acene in der Photovoltaik günstig wäre.<sup>[9]</sup> Allerdings nimmt die Stabilität der Acene mit der Moleküllänge deutlich ab.<sup>[10]</sup>

Die Glaubwürdigkeit der Acenforschung erhielt 2002 einen erheblichen Dämpfer, als bekannt wurde, dass Hendrik Schön Daten gefälscht hatte, die zahlreiche außergewöhnliche Eigenschaften dieser Stoffe zu stützen schienen (über Festkörper-Injektionslaser aus Tetracen,<sup>[11]</sup> die Supraleitung in Anthracen, Tetracen und Pentacen<sup>[12]</sup> sowie Lochbeweglichkeiten in Pentacen bis  $1200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[13]</sup>). Die Berichte waren zunächst begeistert aufgenommen worden, und zahlreiche Arbeitsgruppen verschwendeten Zeit bei dem Versuch, die Ergebnisse zu reproduzieren oder noch zu übertreffen, doch nach einer Untersuchung durch die Bell Laboratories und Lucent Technologies<sup>[14]</sup> wurden nahezu alle diese Veröffentlichungen zurückgezogen.<sup>[15]</sup> Einige stichhaltige Publikationen haben die Erforschung der Acene als organische Halbleiter aber wieder belebt.

[\*] Prof. J. E. Anthony  
Department of Chemistry  
University of Kentucky  
Lexington, KY 40506-0055 (USA)  
Fax: (+1) 859-323-1069  
E-Mail: anthony@uky.edu

### 1.1. Organoelektronik

Das Interesse an der Synthese, Funktionalisierung und Charakterisierung höherer Acene rührt von einem möglichen Einsatz dieser Verbindungen in der Organoelektronik her. Der Ersatz anorganischer Halbleiter durch organische würde die Herstellungskosten senken, und es könnten großflächige Bauteile produziert oder leichte, flexible Substrate beschichtet werden. Ferner könnten lösliche organische Halbleiter als Druckfarben mit herkömmlichen Verfahren wie Tintenstrahldruck oder Siebdruck<sup>[16]</sup> aufgebracht werden. Neben Acenen können auch zahlreiche weitere organische Verbindungen als Halbleiter in organoelektronischen Bauteilen dienen. Übersichten zu polymeren<sup>[17]</sup> und niedermolekularen<sup>[18]</sup> Halbleitern sind kürzlich erschienen.

Es wird intensiv untersucht, ob sich aus Acenen vielseitige Halbleiter für Anwendungen herstellen lassen, für die derzeit amorphes Silicium eingesetzt wird. Dies betrifft vor allem Feldeffekttransistoren, die für Flachbildschirme und RFID-Etiketten (mögliche Nachfolger des optischen Strichcodes) maßgeschneidert werden.<sup>[19]</sup> Organische Halbleiter werden auch für Sensoren genutzt.<sup>[20]</sup> Wegen ihrer ausgezeichneten Loch(Kation)-Transporteigenschaften eignen sich zahlreiche organische Halbleiter auch für die Photovoltaik. Organische Solarzellen sind billige, leichte und flexible Alternativen zu herkömmlichen Zellen aus Silicium. Die Effizienz einiger organischer Solarzellen aus konjugierten Polymeren übertrifft bereits 4 %;<sup>[21]</sup> an diesem Wert müssen sich Acensysteme messen lassen. Ferner kann die emittierende Schicht organischer Leuchtdioden (OLEDs) aus Acenen bestehen.<sup>[22]</sup> Diese OLEDs könnten eines Tages Flüssigkristalle in Flachbildschirmen ersetzen, denn sie benötigen weniger Energie, haben größere Betrachtungswinkel und ermöglichen dünnere, flexible Displays.

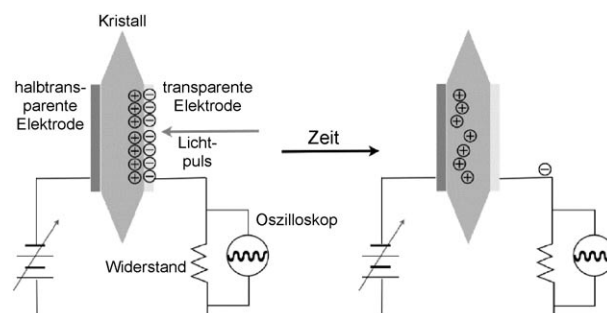
### 1.2. Ladungstransportmessungen an organischen Feststoffen

Eines der wichtigsten Merkmale organischer Halbleiter und entscheidend für die Leistung organoelektronischer Bauteile ist die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , angegeben in  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .  $\mu$  ist die Geschwindigkeit (in  $\text{cm s}^{-1}$ ), mit der sich die Ladungsträger in einem elektrischen Feld der Einheitsstärke  $1 \text{ cm V}^{-1}$  bewegen. Es gibt mehrere Verfahren zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität in organischen Verbindungen, dazu gehören Messungen der Flugzeit (time of

flight, TOF) und des raumladungsbegrenzten Stroms (space-charge limited current, SCLC) sowie Experimente mit Feldeffekttransistoren (FET). Für Acene, bei denen positive Ladungsträger dominieren, ist besonders die Lochbewegung von Belang. Mit zeitauflösenden Messungen der Mikrowellenleitfähigkeit<sup>[23]</sup> und der transienten Photoleitfähigkeit<sup>[24]</sup> kann diese Beweglichkeit störungsfrei ermittelt werden.

#### 1.2.1. Flugzeitmessungen

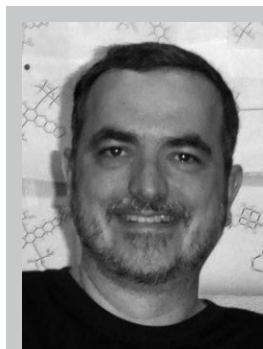
Karl und Mitarbeiter maßen die Ladungsträgerbeweglichkeit in hochreinen organischen Feststoffen schon früh mit dem TOF-Verfahren (Abbildung 1).<sup>[25]</sup> Obwohl damit einfach



**Abbildung 1.** Für Flugzeituntersuchungen (TOF) wird der Kristall durch zwei Elektroden abgedeckt (von denen eine halbdurchsichtig ist). In der Nähe der transparenten Elektrode sammeln sich nach Einwirkung eines intensiven Lichtpulses in einer dünnen Schicht Ladungsträger an. Die zwischen den Elektroden anliegende Spannung löst dann die Wanderung einer Art von Ladungsträgern (hier der Löcher) zur nichttransparenten Elektrode aus. Treffen diese an der Elektrode ein, resultiert ein Verschiebungsstrom. Aus der Dauer des Strompulses und der Dicke des Kristalls kann die Geschwindigkeit (Beweglichkeit) der Ladungsträger berechnet werden. Die Pulslänge liefert auch Informationen über die Zahl und Art der Senken in der Probe, die die Bewegung eines Teils der Ladungsträger verlangsamen.

die Mobilität in Feststoffen ermittelt werden kann, gibt es einige Einschränkungen. So muss der Kristall im Vergleich zur Eindringtiefe des auftreffenden Lichtstrahls hinreichend dick sein, damit sichergestellt ist, dass die Ladungsträger nur in der Nähe der transparenten Elektrode gebildet werden. Außerdem muss die Lebensdauer der entstehenden Ladungsträger ausreichen, um den Raum zwischen den Elektroden zu durchqueren. Daher müssen in der Regel sehr dünne Kristalle eingesetzt werden, die nur wenige Defekte aufweisen.

Abgesehen von diesen Einschränkungen haben TOF-Experimente aber auch mehrere Vorteile. Der wichtigste ist, dass die Messergebnisse nicht durch Kontakteffekte an den Elektroden verfälscht werden, weil die Ladungsträger durch Bestrahlung gebildet werden und der resultierende Strom kapazitiv gemessen wird. Dies ist sehr günstig, weil ein guter elektrischer Kontakt zwischen organischen Feststoffen und Metallelektroden manchmal nur schwer zu erreichen ist. Durch Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen kann weiterhin die Konzentration an flachen „Senken“ bestimmt werden; solche Defekte im Festkörper stabilisieren die La-

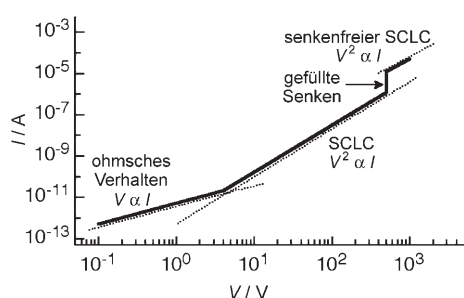


John Anthony erhielt seinen B.A. in Chemie vom Reed College und fertigte seiner Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. François Diederich an der University of California (UCLA) und an der ETH in Zürich an. Als Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Yves Rubin kehrte er an die UCLA zurück. Er gehört seit 1996 dem Department of Chemistry an der University of Kentucky an, sein Forschungsinteresse ist die Synthese neuartiger organischer Halbleiter.

ungsträger geringfügig und verhindern ihre Bewegung durch den Kristall. Eine Abnahme der gemessenen TOF-Beweglichkeit mit sinkender Temperatur ist ein klarer Hinweis auf die Bindung und erneute Freisetzung der Ladungsträger aus den Senken;<sup>[26]</sup> auf diesem Weg kann die relative Energie (d.h. die Tiefe) der Senken ermittelt werden.

### 1.2.2. Raumladungsbegrenzte Ströme

Apparativ lässt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit am einfachsten durch Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kurve bei Einwirkung starker elektrischer Felder ermitteln. Konkret wird die Mobilität dabei aus dem raumladungsbegrenzten Strom abgeleitet (Abbildung 2).<sup>[27]</sup> Die Elektroden werden



**Abbildung 2.** Aus der Strom-Spannungs-Kurve einer kristallinen Probe oder einer dünnen Schicht lässt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit ableiten. Bei niedrigen elektrischen Feldstärken wird Ohmsches Verhalten beobachtet. Bei höheren Feldstärken übersteigt die Konzentration injizierter Ladungsträger die Konzentration der Ladungsträger im Gleichgewicht (vor der Injektion) und ein raumladungsbegrenzter Strom (SCLC) entsteht. In diesem Bereich ist die Stromstärke proportional zum Quadrat der Spannung ( $I \propto V^2$ ). Mit zunehmender Spannung nehmen nach und nach alle Senken im stromdurchflossenen Gebiet Ladungsträger auf und die Stromstärke nimmt stark zu (Bereich gefüllter Senken). Bei geringfügig höheren Spannungen beginnt schließlich der senkenfreie SCLC-Bereich, in dem die Ladungsträgerbeweglichkeit genau bestimmt werden kann.

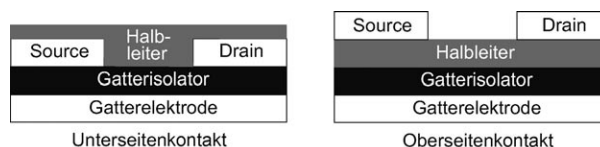
meist auf einander gegenüberliegenden Kristalloberflächen angebracht (obwohl auch coplanare Konfigurationen möglich sind<sup>[28]</sup>). Das Strom-Spannungs-Verhalten lässt sich durch einen Vergleich mit den vier diskreten Bereichen in Abbildung 2 bestimmen. Aus den Werten im senkenfreien SCLC-Bereich ergibt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit mit dem Gesetz von Child<sup>[29]</sup> oder einer der neueren Gleichungen, die Senkeneffekte und Feldabhängigkeiten berücksichtigen.<sup>[30]</sup> (Für Details zu diesem Verfahren und Vorbehalte dagegen verweisen wir auf eine neuere Übersicht.<sup>[52]</sup>) Auch Informationen über die makroskopischen elektronischen Eigenschaften, einschließlich der Dichte und Verteilung der Senken, können erhalten werden: Der Abstand zwischen den beiden SCLC-Bereichen liefert Hinweise auf die Energie der Senken in der Bandlücke, und die Spannung, bei der die Senken gefüllt werden, liefert ihre Konzentration.<sup>[31]</sup>

Weil die Ladungsträger beim SCLC-Experiment durch die Elektroden injiziert werden, sind aussagekräftige SCLC-Messwerte nur mit Ohmschen Kontakten zugänglich (andernfalls ist die gemessene Stromstärke begrenzt durch die

Injektion und nicht durch die Raumladung). Ohmsche Grenzflächen sind allerdings, bedingt durch das Herstellungsverfahren der Elektroden, nur schwer zu erhalten, weil sowohl das Aufbringen von Silberlack und Epoxidharzen als auch das Aufdampfen der Metallelektroden die organische Oberfläche beschädigen können, was zu tiefen Senken an der Grenzfläche führt.

### 1.2.3. Feldeffekttransistoren

Feldeffekttransistoren (FET, Abbildung 3) eignen sich gut zur Untersuchung organischer Halbleiter. Die Transistor-kennlinie liefert Informationen über die Ladungsträgerbe-



**Abbildung 3.** Grundkonfigurationen von Feldeffekttransistoren: FETs mit Unterseiten- (links) und mit Oberseitenkontakt (rechts). Die Source- und Drain-Elektroden haben Kontakt mit dem organischen Halbleiter und sind von der Gatterelektrode durch einen Isolator mit hoher Dielektrizitätskonstante getrennt. Liegt zwischen Gatter und Source keine Spannung an, fließt nur ein sehr geringer Strom zwischen der Source- und der Drain-Elektrode und der Transistor ist ausgeschaltet. Beim Anlegen einer Spannung zwischen Gatter und Source lädt sich die dielektrische Oberfläche auf, und Ladungen werden in die Halbleiterschicht injiziert (analog zur Aufladung eines Kondensators). Wegen der steigenden Zahl an Ladungsträgern im Kanal nimmt die Leitfähigkeit in der Probe erheblich zu und der Transistor wird angeschaltet. Aus der vom Gatter abhängigen Leitfähigkeit kann die Ladungsträgerbeweglichkeit abgeleitet werden.

weglichkeit, die Qualität der Grenzflächen zwischen Elektroden und Substrat und die Reinheit der organischen Probe. Da FETs ein Hauptbestandteil von Flachbildschirmen sind, lässt die Entwicklung besserer Untersuchungsmethoden für organische Transistoren zudem Fortschritte bei ihrer kommerziellen Anwendung erwarten. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ergibt sich aus der Transistorcharakteristik mit Gleichung (1).

$$I_{DS} = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_G - V_0)^2 \quad (1)$$

Darin ist  $I_{DS}$  der Strom zwischen Kathode (Quell- oder Source-Elektrode) und Anode (Ableit- oder Drain-Elektrode),  $W$  ist die Kanalbreite (der Abstand von Source- und Drain-Elektrode),  $L$  die Kanallänge,  $\mu$  die Feldeffekt-Beweglichkeit,  $V_G$  die am Gatter (Gate) angelegte Spannung,  $V_0$  die Schwellenspannung und  $C_i$  die Kapazität der Gatterisolierschicht. Eine Auftragung der Quadratwurzel des Stroms von der Kathode zur Anode gegen die Gatterspannung liefert die Wurzel von  $(\mu WC_i/(2L))$  und damit die Beweglichkeit. Um mit Bauteilen aus amorphem Silicium konkurrieren zu können, müssen organische Transistoren Beweglichkeiten  $\mu > 0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und ein An-Aus-Stromverhältnis  $> 10^5$  ( $I_{\text{on/off}}$ , der Quotient des Kathoden-Anoden-Stroms im „An“- und



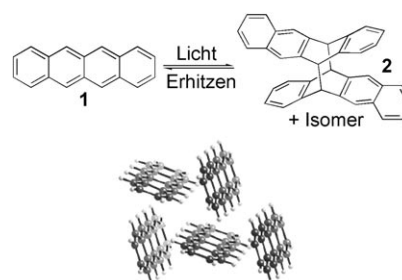
„Aus“-Zustand) aufweisen. Die Schwellenspannung  $V_{th}$  ist die Spannung, bei der sich Ladungsträger zwischen der Source- und der Drain-Elektrode ansammeln und der Transistor in den „An“-Zustand übergeht. Aus praktischen Gründen sollte  $V_{th}$  null oder leicht negativ sein, sodass sich die Funktionseinheit ohne Ansteuerung im „Aus“-Zustand befindet.<sup>[32]</sup>

## 2. Abgrenzung des Themas

In einer Übersicht wurde kürzlich über die Geschichte der Acene, ihre Synthese, erste Charakterisierungen und detaillierte theoretische Analysen der Reaktivität sowie der Aromatizität berichtet.<sup>[33]</sup> Ein neuer Aufsatz über funktionalisierte Acene und Heteroacene beschrieb bereits den Einsatz dieser Verbindungen in elektronischen Bauteilen<sup>[34]</sup> und die strukturellen Voraussetzungen für Leistungssteigerungen. Hier werden wir uns daher auf höhere Acene als Anthracen (vor allem die Stammkohlenwasserstoffe Tetracen und Pentacen) konzentrieren, und über ihre elektronischen Eigenschaften und die daraus hergestellten Bauteile berichten. Dabei gehen wir insbesondere auf neue Einkristalluntersuchungen, die zur Aufklärung der Ladungstransporteigenschaften der Acene beigetragen haben, und auf optimierte Herstellungsverfahren ein. Schließlich schildern wir aktuelle Funktionalisierungsverfahren zur Steigerung von Löslichkeit, Stabilität oder Kristallordnung. Weil sich die elektronischen Eigenschaften der Acene bei nichtlinearer Benzanellierung nachteilig verändern, berücksichtigen wir solche Verbindungen nicht.<sup>[35]</sup>

## 3. Tetracen

Tetracen (**1**) ist ein tief orangefarbener, kristalliner Feststoff, der oberhalb 170 °C rasch sublimiert.<sup>[36]</sup> Das Oxidationspotential von **1** beträgt 720 mV (gegen die Standard-Kalomelektrode, SCE) und das Absorptionsmaximum mit der längsten Wellenlänge liegt bei 474 nm.<sup>[37]</sup> **1** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , die Elementarzelle enthält dabei zwei Moleküle, die eine Kante-Fläche-Orientierung in dem für Acene charakteristischen Fischgräten-Muster annehmen.<sup>[38]</sup> **1** kann nicht aus natürlichen Mineralöledestillaten oder Steinkohlenteer isoliert werden, doch es entsteht bei der Verbrennung organischer Stoffe und wurde im Abgas von Dieselmotoren<sup>[39]</sup> und auf über Holzkohle gegrilltem Rindfleisch nachgewiesen.<sup>[40]</sup> **1** war die erste Verbindung, die als photochrom beschrieben wurde. In Lösung dimerisiert **1** zu der farblosen „Schmetterlingsverbindung“ **2**, die beim Erwärmen der Lösung wieder in **1** übergeht (Schema 1).<sup>[41]</sup> **1** diente auch als Baustein bei der Synthese faszinierender Organometall-Sandwichkomplexe<sup>[42]</sup> und als Dotierungsmittel bei der Herstellung von Bauteilen aus Kohlenstoffnanoröhren.<sup>[43]</sup> Die Phasenübergänge in **1** und ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Einkristallen wurden wiederholt untersucht. Bei Studien zur Druckabhängigkeit wurde festgestellt, dass die Photoleitfähigkeit von **1** mit zunehmendem Druck rasch steigt, wahrscheinlich wegen der



**Schema 1.** Reversible Photodimerisierung von Tetracen (**1**) und Anordnung der Tetracenmoleküle im Kristall.

Abnahme der Molekülabstände im Kristall und der gleichzeitigen Zunahme des intermolekularen Transferintegrals.<sup>[44]</sup> Diese Vermutung wird auch durch die Rotverschiebung im optischen Absorptionsspektrum einiger Acene bei Druckerhöhung gestützt.<sup>[45]</sup> Die Änderung der Phononenmoden der Acene als Funktion des Drucks wurde ebenfalls genau untersucht.<sup>[46]</sup> Eine drastische Abnahme der Photoleitfähigkeit von **1**, die bei einem Druck von 0.3 GPa einsetzte, geht mit einem druckinduzierten Phasenübergang einher,<sup>[47]</sup> der auch Raman-spektroskopisch nachgewiesen wurde und ferner in Proben eintrat, die unter 140 K abgekühlt wurden. Für die Tieftemperatur(oder Hochdruck)-Phase von **1** wird eine größere Packungsdichte angenommen als für die Raumtemperaturmodifikation, was für potenzielle Anwendungen wichtig sein könnte. Der Übergang in diese Tieftemperaturphase erklärt auch, warum Messungen der FET-Beweglichkeit an Einkristallen bei extrem tiefen Temperaturen so schwierig sind.<sup>[48]</sup>

### 3.1. Untersuchungen an Tetracen- und Rubren-Einkristallen

Die Entwicklung von Verfahren zum Züchten hochwertiger großer Einkristalle von Tetracen (**1**) und 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen (Rubren, **3**; Abbildung 4) ermöglichte in



**Abbildung 4.** Strukturformel von Rubren (**3**) und Anordnung im Kristall (CSD-Code: QQQCIG).

letzter Zeit bedeutende Fortschritte bei der Aufklärung der elektronischen Eigenschaften der Acene, da Halbleiterbauteile nun direkt auf Kristalloberflächen erzeugt werden konnten.<sup>[49]</sup> Für die Güte dieser Bauteile ist die Reinheit der organischen Verbindung entscheidend.<sup>[50]</sup> Daher wird das Acen durch Sublimation gereinigt. Die erhaltenen Kristalle sind nicht nur arm an Verunreinigungen, sondern enthalten auch nur wenige Defekte wie Korngrenzen.

Durch Sublimation lassen sich auch hochwertige Kristalle von **1** und **3** gewinnen. In einem Rohr wird das gereinigte Acen in einem konstanten Trägergasstrom so erhitzt, dass sich ein Temperaturgradient ausbildet.<sup>[51]</sup> Das optimale Verfahren zum Züchten der Kristalle, und besonders der Gradient, muss für jede Verbindung separat ermittelt werden. Da im Rohr kein Vakuum herrscht, sind relativ hohe Temperaturen erforderlich, und die Verbindungen müssen thermisch hinreichend stabil sein. Auch das Trägergas hat einen großen Einfluss auf das Kristallwachstum.<sup>[52]</sup>

### 3.1.1. Flugzeitmessungen

TOF-Messungen an mehreren durch Gradientensublimation erhaltenen Kristallen lieferten sehr konsistente Messwerte: Bei 330 K betrug die Lochbeweglichkeit typischerweise  $0.69 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist zwar kleiner als die Werte aus Transistormessungen an Einkristallen (siehe Abschnitt 3.1.3), die Messanordnung ist aber zu berücksichtigen. Bei TOF-Messungen an plättchenförmigen Acenkristallen wird meist die Beweglichkeit entlang derjenigen kristallographischen Achse mit den kleinsten elektronischen Wechselwirkungen bestimmt (in der *ab*-Ebene, die bei Transistormessungen erfasst wird, herrscht in der Regel eine starke intermolekulare Wechselwirkung vor).<sup>[53]</sup> Die Autoren bestimmten auch die Verunreinigungen in **1** und ermittelten 5,12-Tetracenchinon als Hauptkontamination. Diese elektrophile Verbindung wirkt wahrscheinlich als Elektronensenke, was die niedrige Elektronenbeweglichkeit in **1** und analog auch in anderen Acenen erklären könnte.<sup>[54]</sup> Schon kleine Mengen an Verunreinigungen wirken sich in organischen Halbleitern also störend aus, und daher ist es notwendig, effiziente Reinigungsverfahren zu entwickeln.<sup>[55]</sup>

### 3.1.2. Messungen des raumladungsbegrenzten Stroms

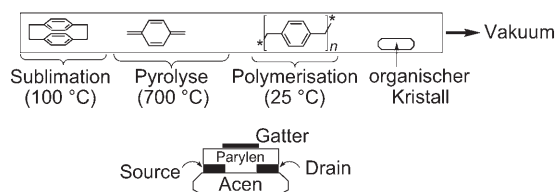
Sowohl an **1** als auch an Rubren (**3**) wurden SCLC-Untersuchungen ausgeführt. Bei **1** wurden vor kurzem überraschend inkonsistente Ergebnisse erhalten: die Beweglichkeitswerte unterschieden sich selbst für sehr ähnliche Kristalle um mehrere Größenordnungen.<sup>[56]</sup> Diese Schwankungen resultieren zum großen Teil aus Defekten an der Kristalloberfläche, die durch geringfügig unterschiedliche Bedingungen beim Kristallwachstum verursacht werden (sogar bei Kristallen, die zusammen im gleichen Sublimationsapparat gezüchtet wurden), oder auch einer unterschiedlich starken Schädigung beim Aufbringen der Elektroden.<sup>[57]</sup> Der SCLC ist für Kristalle von **1** nur wenig temperaturabhängig, also sind Injektions- und nicht Ladungstransportphänomene die bestimmenden Faktoren.<sup>[58]</sup> Die Güte der Elektrodenkontakte einiger Proben von **1** war für eine Untersuchung des wichtigen senkenfreien SCLC-Bereichs ausreichend;<sup>[56]</sup> dabei wurden für die Lochbeweglichkeit Werte bis  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erhalten. Bei Proben, die in dieser Untersuchung Werte über  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  aufwiesen, nahm die Beweglichkeit im Allgemeinen bei sinkender Temperatur zu, bei 180 K wegen des Phasenübergangs aber schlagartig ab.<sup>[59]</sup> Die SCLC-Untersuchung hochwertiger Kristalle von **3** ergab ebenfalls aussagekräftige Daten. Durch die Abscheidung von Silberelektroden

mit einem Kollimator wurden vor kurzem gute Kontakte zwischen dem Metall und der Rubrenoberfläche erhalten, deren Widerstand erheblich kleiner war als in **3** selbst.<sup>[60]</sup> In der Strom-Spannungs-Kurve dieser Bauteile traten alle vier in Abbildung 2 gekennzeichneten Bereiche auf, der SCLC-Bereich begann bereits bei einer Spannung von nur 2.5 V. Die Autoren berechneten die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht, die Dichte der Senken im Kristall betrug etwa  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Das SCLC- und das TOF-Verfahren liefern ähnliche Werte für die Lochbeweglichkeit in Einkristallen von **1** ( $\mu \approx 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), in beiden Fällen steigt die Beweglichkeit mit abnehmender Temperatur. Durch einen Vergleich der mit beiden Verfahren erhaltenen Messwerte können Erkenntnisse über die Ladungssenken im Kristall erhalten werden. So liefern TOF-Messungen für die Tiefe relativ flacher Senken (bei denen es sich wahrscheinlich um Verschiebungen oder Verzerrungen im Kristallgitter handelt) einen Wert von etwa 100 meV. Die wichtigsten Defekte (tiefe Senken) resultieren wahrscheinlich aus Schäden durch das Anbringen der Elektroden auf der Kristalloberfläche. Aus den SCLC-Kurven können sowohl die Dichte als auch die Tiefe dieser tiefen Senken abgeleitet werden ( $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  bzw. 700 meV).<sup>[56]</sup>

### 3.1.3. FET-Untersuchungen

Für die Ermittlung der elektronischen Eigenschaften organischer Stoffe mithilfe von Transistoren sind große Kristalle mit glatten Oberflächen erforderlich,<sup>[51]</sup> und die Bauteile müssen mit großer Sorgfalt hergestellt werden, um Beschädigungen der Kristalloberfläche zu vermeiden. Die ersten FETs aus Einkristallen organischer Verbindungen wurden mit herkömmlichen Verfahren erhalten, die Bedingungen und Materialien wurden aber so gewählt, dass Schäden an der Oberfläche minimiert wurden. Zur Herstellung der Source- und Drain-Elektroden eignet sich die Vakuumabscheidung eines stark kollimierten Strahls von Silberatomen, die in 70 cm Entfernung von der Kristalloberfläche sehr langsam aus einem Schiffchen verdampft wurden.<sup>[61]</sup> Auch die Abscheidung des Dielektrikums für das Gatter erfordert große Sorgfalt. Üblicherweise für TFTs eingesetzte Isolatoren ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) lassen sich nicht zuverlässig auf Kristallen organischer Stoffe abscheiden. Als Isolierschicht wurde daher das dielektrische Polymer Parylen aufgebracht, das thermisch aufgedampft werden kann.<sup>[60]</sup> Das Polymer bildet sich durch die thermische Zersetzung des aromatischen Cyclophans *p*-Xylylen bei etwa 700 °C im Vakuum; die Pyrolyseprodukte werden direkt auf die organische Probe geleitet (Abbildung 5).

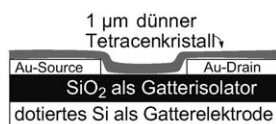


**Abbildung 5.** Apparatur zur Abscheidung von Parylen und der Aufbau eines Einkristall-FETs.

Die Kristalloberfläche bleibt auch bei einem alternativen Verfahren unbeschädigt, bei dem der Transistor auf einem starren oder flexiblen Substrat aufgebaut und der Kristall dann elektrostatisch an der Oberfläche gebunden oder auf-laminiert wird. Für eine elektrostatische Bindung muss die Oberfläche des Bauteils außerordentlich rein sein und reaktive polare funktionelle Gruppen aufweisen, die durch die Einwirkung eines Sauerstoffplasmas erzeugt werden können.<sup>[62]</sup> Wird der Transistor auf einem flexiblen Poly(dimethylsiloxan)-Stempel (PDMS) aufgebaut, kann der Kristall einfach mit leichtem Druck auf das flexible Substrat auf-laminiert werden. Wegen der Flexibilität des PDMS-Stempels kann der Kristall auch wieder abgelöst und erneut vermessen werden.

### 3.1.3.1. FETs mit Tetracen-Einkristallen

Bei frühen FET-Transistor-Untersuchungen an Einkristallen von **1** wurden stark dotierte Siliciumwafer eingesetzt. Diese erfordern sehr dünne Kristalle ( $< 1 \mu\text{m}$ ), die sich der Struktur des Untergrunds anpassen können (Abbildung 6).<sup>[62a]</sup> Die Lochbeweglichkeit lag bei diesen Bauteilen



**Abbildung 6.** Durch Auflaminieren eines Tetraceneinkristalls entsteht ein konventioneller FET mit Unterseitenkontakt.

in der Größenordnung von  $0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , und die Temperaturabhängigkeit war ungewöhnlich: Zwischen 330 und 270 K nahm die Beweglichkeit mit sinkender Temperatur zu, zwischen 270 und 220 K wieder ab. Die Ursache dafür sind wahrscheinlich flache Senken, die den Ladungstransport nur bei relativ niedrigen Temperaturen hemmen.

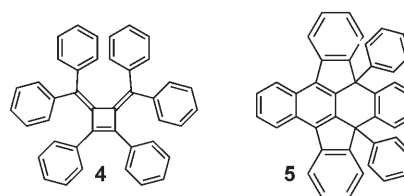
Es gibt mehrere Ansätze zur Verbesserung des Grenzflächenkontakts in laminierten Tetracen-Einkristall-FETs.<sup>[53]</sup> Weil der Kristall elektrostatisch vom Transistor gebunden wird (der aus einem Siliciumwafer und einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht besteht, Abbildung 6), wurde vermutet, dass die Haftung und der elektronische Kontakt durch die Behandlung der Oberfläche des Dielektrikums sowie der Source- und Drain-Elektrode verbessert werden kann. Zunächst wurde das Dielektrikum  $\text{SiO}_2$  mit Octadecyltrichlorsilan umgesetzt, um die Zahl der Ladungsträger zu minimieren, die an der Grenzfläche zwischen dem hydrophoben Kristall und dem polaren Gatter festgehalten werden.<sup>[63]</sup> Dann wurden die Goldelektroden mit 4-Trifluormethylbenzothiol umgesetzt, einem elektrophilen Aren, das stark mit dem elektronenreichen Acen wechselwirkt und so die Ladungsinjektion begünstigen und den Kontaktwiderstand zwischen Kristall und Elektroden verringern soll. Durch diese Reaktionen nahmen die Verlässlichkeit der Bauteile und die Reproduzierbarkeit zu. Unter Verwendung von **1**, **3** oder Pentacen wurden FETs mit Lochbeweglichkeiten von 1.3, 10.7 bzw.  $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erhalten. Die Modifikation des Dielektrikums verändert auch die

Schwellenspannung, die sich durch eine geeignete Wahl der Monoschicht in einem Bereich von 30 V verschieben lässt.<sup>[64]</sup> In ähnlicher Weise wurde das Dielektrikum auch bei FETs mit aus der Dampfphase abgeschiedenem Pentacen modifiziert.<sup>[65]</sup>

Wurde bei FETs mit Einkristallen von **1** und **3** ein polymerer Elektrolyt als Gatterdielektrikum eingesetzt, stieg die Ladungsträgerdichte beim Anlegen einer Gatterspannung extrem an ( $> 10^{15}$  Ladungen pro  $\text{cm}^2$ ), und nahezu alle Moleküle an der Grenzfläche zum Dielektrikum wurden oxidiert. Deshalb konnte der Drain-Strom durch eine Variation der Spannung um 3 V über fünf Größenordnungen moduliert werden; diese Empfindlichkeit ist für organische Halbleiter sehr hoch.<sup>[66]</sup>

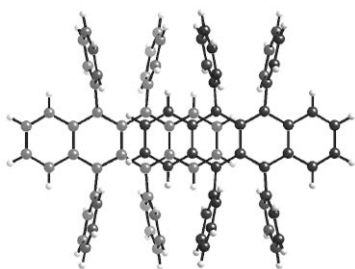
### 3.1.3.2. FETs mit Rubren-Einkristallen

Rubren (**3**) ist eine der am intensivsten für den Einsatz in Einkristalltransistoren erforschten Verbindungen, weil es leicht verfügbar ist und gut kristallisiert. Da die Arylsubstituenten an den reaktivsten Ringen die oxidative Zersetzung eindämmen, werden überdies keine Chinon-Verunreinigungen gebildet. Doch auch **3** ist nicht gänzlich stabil: Bei einer Untersuchung des Kristallwachstums von **3** wurde kürzlich über zwei Verunreinigungen berichtet.<sup>[67]</sup> Die Verbindung **4** wurde in rohem und kristallisiertem **3** nachgewiesen und könnte ein Nebenprodukt der Synthese sein. **5** dagegen entsteht wahrscheinlich durch thermische Oxidation beim Züchten der Kristalle. Die Strukturen beider Verunreinigungen wurden kristallographisch bestimmt. Es gelang auch, funktionsfähige Einkristall-FETs auf der Oberfläche von Kristallen aus **4** herzustellen. Die Lochbeweglichkeit in **4** lag mit  $0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  deutlich unterhalb derjenigen von **3**.



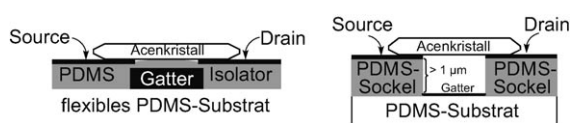
Bei den ersten Versuchen, Transistoren auf Einkristallen von **3** zu erhalten, wurden die Source- und Drain-Elektroden aus thermisch aufgedampftem Silber und das isolierende Gatter aus Parylen hergestellt. Es entstanden Bauteile mit Beweglichkeiten zwischen  $0.1$  und  $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>[60]</sup> die bis auf  $8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  verbessert wurden.<sup>[61]</sup> Die hohe Lochbeweglichkeit in Einkristallen von **3** gab Anlass zu detaillierten Ab-initio-Rechnungen, die auf eine  $\pi$ -Stapelung der Arenringe benachbarter Moleküle von **3** hindeuten; dabei kommt es zu einer starken Überlappung in eine Richtung und zu einer merklichen Überlappung von Bereichen mit hohem HOMO-Anteil (Abbildung 7).<sup>[68]</sup> Auch die nur geringe Verschiebung der Rubren-Moleküle gegeneinander in Richtung der kurzen Molekülachse trägt zur hohen Beweglichkeit bei.

Hochwertige Einkristalle von **1** wurden auch mit Feldeffekttransistoren kombiniert, bei denen die Source- und



**Abbildung 7.**  $\pi$ -Stapelung zweier Moleküle von **3**. Anders als bei den meisten anderen Acenen, bei denen  $\pi$ -Stapel vorliegen, sind die Moleküle in Richtung der kurzen Molekülachse nicht gegeneinander verschoben.

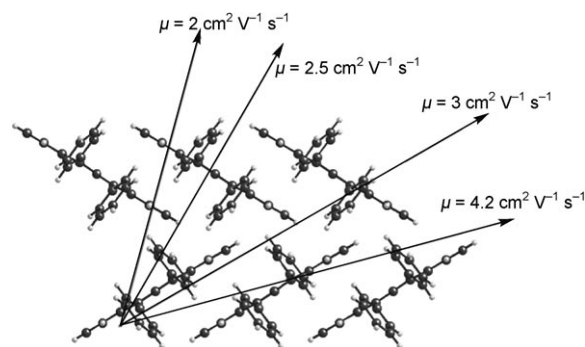
Drain-Elektroden auf einem flexiblen PDMS-Stempel aufgebracht waren oder das Gatter aus Luft (oder Vakuum) bestand (Abbildung 8), weil so Wechselwirkungen an der



**Abbildung 8.** Transistoren aus Acenkristallen auf einem flexiblen PDMS-Substrat (links) und mit Vakuum oder Luft als dielektrischem Gatter (rechts).

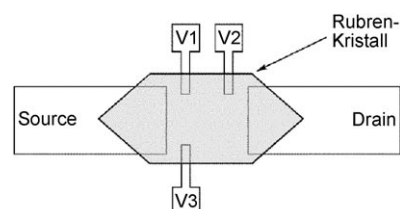
Oberfläche des Teils des Rubren-Kristalls, der sich über dem aktiven Kanal befindet, ausgeschlossen werden können.<sup>[69]</sup> Das Wegfallen des Kontakts mit dem isolierenden Gattermaterial führte zu einer erheblichen Zunahme der Lochbeweglichkeit (bis  $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 300 K); die Beweglichkeit war außerdem anisotrop und stieg bei einer Temperatursenkung bis auf 150 K. Unterhalb dieser Temperatur nahm die Beweglichkeit exponentiell ab, und die Anisotropie verschwand. Da **3** möglicherweise in mehreren Modifikationen vorliegt,<sup>[70]</sup> könnte ein Phasenübergang dieses Phänomen erklären. Dies wurde kristallographisch untersucht, zwischen 100 und 300 K waren aber keine Strukturänderungen nachweisbar.<sup>[71]</sup> Eine andere Erklärung für die Änderung der Beweglichkeit bietet das Vorliegen von Ladungsträgersenken (mit einer Tiefe über 70 meV); bei tiefen Temperaturen gelangen die Ladungsträger wiederholt in die Senken hinein und werden wieder freigesetzt, und dadurch nimmt ihre Beweglichkeit ab.

In Transistoren auf flexiblen PDMS-Stempeln können Kristalle von **3** problemlos ein- und ausgebaut werden, was eine genaue Erforschung der Ladungstransporteigenschaften ermöglicht.<sup>[72]</sup> Wird der Kristall auf dem Bauteil um eine Achse parallel zur kristallographischen  $c$ -Achse gedreht, ist die Lochbeweglichkeit in der kristallographischen  $ab$ -Ebene in zahlreichen Richtungen messbar. Die Beweglichkeit war hierbei längs der Stapelachse der Moleküle am höchsten und senkrecht dazu am geringsten (in der Richtung, in der hauptsächlich Kante-Fläche-Wechselwirkungen auftreten). Die Beweglichkeiten in einigen Richtungen sind in Abbildung 9 wiedergegeben.



**Abbildung 9.** Beweglichkeit in Einkristallen von Rubren (**3**) bei unterschiedlicher Ausrichtung bezüglich der Source- und Drain-Elektrode (aus Lit. [72] entnommen und modifiziert).

Kürzlich wurde an FET-Transistoren, die Kristalle von **3** enthalten, ein Hall-Effekt nachgewiesen. Dies deutet auf einen stetigen (nicht „sprunghaften“) Ladungstransport in Bändern über die Oberfläche hochreiner organischer Stoffe hin. Der Hall-Effekt, eine Änderung der elektronischen Eigenschaften als Funktion eines angelegten Magnetfelds, kann zur Bestimmung der Dichte und Beweglichkeit von Ladungsträgern sowie des Widerstands in einer Probe genutzt werden. Außerdem lässt sich ermitteln, ob positive oder negative Ladungsträger vorherrschen. Zur Messung der Hall-Spannung im Kanalbereich werden die Sonden zwischen der Source- und der Drain-Elektrode des Transistors angebracht. Untersucht wurden Transistoren mit Vakuumkanal und mit Parylen und  $\text{SiO}_2$  als Isolatoren (Abbildung 10). Die angelegte Spannung sorgt für eine ausreichende Population an



**Abbildung 10.** Elektrodenanordnung auf der Oberfläche des isolierenden Gatters bei der Messung des Hall-Effekts in Einkristallen von **3**.

Ladungsträgern, die eine delokalisierte Elektronenwolke an der Oberfläche des Kristalls bilden; die Source-Drain-Spannung wird dabei konstant gehalten (z. B. auf 5 V). Die Hall-Spannung ( $V_H$ ) kann entlang des Kanals ( $V_1$ – $V_2$ )<sup>[73]</sup> oder quer dazu ( $V_1$ – $V_3$ )<sup>[74]</sup> als Funktion der Stärke eines senkrecht zur Probenoberfläche angelegten Magnetfelds (0–10 T) gemessen werden. Aus der Abhängigkeit von  $V_H$  von der Feldstärke können die Zahl der freien Ladungsträger (deren Bewegung durch die Senken nicht beeinträchtigt wird) und die Hall-Beweglichkeit berechnet werden. Bei **3** ist die solchmaßen abgeleitete Ladungsträgerdichte konsistent mit der für diese Kapazität des Dielektrikums und diese Spannung am Gatter erwarteten. Noch wichtiger ist, dass die gemessene Zunahme der Hall-Beweglichkeit bei sinkender



Temperatur die Annahme einer Ladungsträgerdiffusion zwischen den Senken über delokalisierte Zustände stützt.

Auch ambipolare Ladungsträgertransporte (von Löchern und Elektronen) sind kürzlich an Einkristallen von **3** nachgewiesen worden.<sup>[75]</sup> Ambipolares Verhalten ist ungewöhnlich für Acene, die in der Regel leichter oxidiert als reduziert werden, sodass Löcher viel leichter injiziert werden können als Elektronen. Will man prüfen, ob einfache organische Verbindungen wie **3** n-Halbleiter sind (Elektronen als vorherrschende Ladungsträger), so ist es wichtig, Elektrodenmaterialien mit kleiner Austrittsarbeit einzusetzen, die leicht Elektronen in das LUMO des organischen Kristalls einspeisen können. Probleme kann hierbei die große Reaktivität aromatischer Anionen bereiten, die meist schnell mit Hydroxygruppen auf den Oberflächen von Gatterdielektrika wie SiO<sub>2</sub> reagieren. Weil der aktive Bereich organischer Transistoren nur aus wenigen Monoschichten an der dielektrischen Oberfläche im aktiven Kanal besteht,<sup>[76]</sup> kommt der Ladungstransport an der Oberfläche durch Reaktionen rasch zum Stillstand. Rubren-Einkristall-FETs mit Silberelektroden und einem Polymethylmethacrylat-Gatter (PMMA) ohne Hydroxygruppen wiesen sowohl im p-Kanal- wie im n-Kanal-Modus die charakteristischen Merkmale eines Transistors auf. Wie bei Acen-Halbleitern üblich, war die Beweglichkeit der Löcher ( $1.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) erheblich höher als diejenige der Elektronen ( $0.011 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

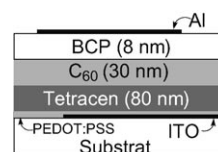
### 3.2. Bauteile mit dünnen Tetracenschichten

Bei den ersten Versuchen mit thermisch aufgedampften dünnen Tetracenschichten in Transistoren wurde kein Feldeffekt nachgewiesen.<sup>[77]</sup> Erst ein Jahrzehnt später gelang die Herstellung geordneter dünner Schichten von **1** und damit von Transistoren mit höherer Leistung. Dazu wurde das SiO<sub>2</sub> im dielektrischen Gatter vor der Abscheidung von **1** mit Octadecyltrichlorsilan (OTS) umgesetzt, um eine hoch geordnete, hydrophobe Monoschicht zu erhalten, welche die Kristallordnung in der dünnen Tetracenschicht drastisch erhöhte.<sup>[78]</sup> Die Lochbeweglichkeit in diesen FETs überstieg  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei einem ausgezeichneten An-Aus-Stromverhältnis von  $10^7$ . Kraftmikroskopische Untersuchungen der Tetracenschichten ließen eine geringere Kristallisationskeimdichte auf mit OTS behandelten Substraten erkennen, aus der wegen der höheren Beweglichkeit anfangs angelagerter Moleküle auf der Oberfläche eine bessere Ordnung und Verbindung der Körner resultierte. Diese Vorbehandlung kann auch den Kontakt zwischen der aufgedampften Schicht und dem Substrat verbessern.<sup>[79]</sup>

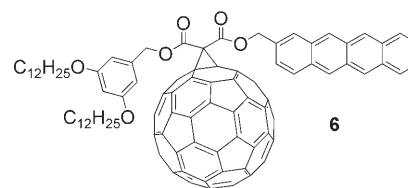
#### 3.2.1. Tetracen in Solarzellen

Tetracen (**1**) ist wegen der relativ hohen Oxidationsbeständigkeit, der guten Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften und der hohen Lochbeweglichkeit interessant für photovoltaische Anwendungen. Ein Hemmnis für den Einsatz löslicher Derivate von **1** (oder Pentacen) in organischen Solarzellen ist die schnelle [4+2]-Diels-Alder-Reaktion mit Fullerenen, die häufig als n-Halbleiter eingesetzt werden.<sup>[80]</sup>

Die kovalente Verknüpfung von **1** mit einem löslichen Fulleren in der leicht löslichen Donor-Acceptor-Diade **6** (Abbildung 11) kann hier Abhilfe schaffen.<sup>[81]</sup> Photophysikalischen Befunden zufolge wird die starke Fluoreszenz von **1** durch das Fulleren vollständig gelöscht.



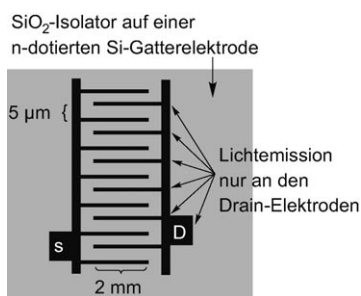
**Abbildung 11.** Aufbau einer Solarzelle mit Tetracenschicht. BCP = Bathocuproin, ITO = Indiumzinnoxid, PEDOT = Poly(ethylendioxythiophen), PSS = Poly(styrolsulfonat).



Eine weniger große Rolle spielen Diels-Alder-Reaktionen zwischen Fullerenen und Acenen, wenn nacheinander diskrete p- und n-Schichten thermisch aufgedampft werden und ein Bauteil mit einem einzelnen Heterokontakt entsteht. Die Arbeitsgruppe um Yang stellte kürzlich Tetracen-C<sub>60</sub>-Solarzellen her, die bei der Energieumwandlung Wirkungsgrade bis 2.3 % erzielten.<sup>[82]</sup> Ausschlaggebend für diese Effizienz ist die gute Kristallordnung in der 80 nm dicken Schicht von **1** (Abbildung 11). Bei der Bestrahlung mit einer AM-1.5-Lampe ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) betrug die Stromdichte bei geschlossenem Stromkreis  $7 \text{ mA cm}^{-2}$ , die Spannung bei offenem Stromkreis 580 mV. Die Ursache für die hohe Spannung ist wahrscheinlich die große HOMO-Energie von **1** (verglichen mit Pentacen, das einen stärkeren Strom, im offenen Stromkreis aber nur eine Spannung von 363 mV liefert<sup>[262]</sup>).

#### 3.2.2. Lichtemittierende Feldeffekttransistoren

Wegen der großen Lochbeweglichkeit und der hohen Fluoreszenzquantenausbeute eignet sich Tetracen (**1**) besonders zum Nachweis der Elektrolumineszenz in einem FET-Transistor.<sup>[83]</sup> Organische FETs sollen hauptsächlich zur Steuerung der OLED-Pixel in Flachbildschirmen eingesetzt werden. Lichtemittierende Feldeffekttransistoren (LEFETs) würden eine starke Verkleinerung und Vereinfachung der Bildschirmtechnik ermöglichen. Die ersten lichtemittierenden Transistoren bestanden aus Source- und Drain-Elektroden aus Gold, die mit einem Abstand von  $5 \mu\text{m}$  fingerartig ineinandergriffen (Abbildung 12). Die Leistungsmerkmale dieser Bauteile, in denen Tetracen als p-Halbleiter wirkte, waren befriedigend:  $\mu = 0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $I_{\text{on/off}} = 10^6$ . Bei höheren Spannungen ( $V_{\text{DS}} > -20 \text{ V}$ ) emittierte die Tetracenschicht Licht, was auf die Injektion von Elektronen mit an-



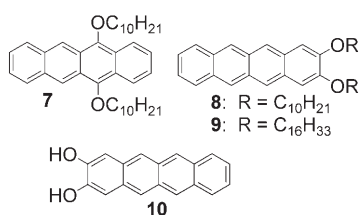
**Abbildung 12.** Aufbau lichtemittierender FETs (LEFETs). D = Drain, S = Source.

schließender Ladungsrekombination und Elektrolumineszenz hindeutet. Wenngleich die Lichtintensität nicht hoch war (maximal  $44 \text{ cm}^{-2}$  bei  $V_{\text{DS}} = V_{\text{GS}} = -80 \text{ V}$ ), belegt dieses Ergebnis doch das Potenzial der Organoelektronik. Gleichzeitig stellt sich die Frage, wie sich FETs bei hohen Spannungen verhalten und wie unter diesen Bedingungen Elektronen in die organische Schicht eingespeist werden. Die Autoren dieses ersten Berichts stellten fest, dass Licht nur nahe der Drain-Elektrode emittiert wird, und nahmen eine Wanderung weniger beweglicher Löcher aus größerer Entfernung vom Gatter zur Drain-Elektrode an, wodurch dort ein elektrisches Feld entsteht. Durch Feldemission werden dann Elektronen injiziert.

### 3.3. Funktionalisierte Tetracene

Löslichkeit, Stabilität und Phasenverhalten von Acenen lassen sich durch Funktionalisierung in gewünschter Weise beeinflussen. So verändert der Einbau  $\pi$ -konjugierter Substituenten das Emissionsprofil. Da zusätzlich auch die Fluoreszenzquantenausbeute mit ca. 20% relativ hoch ist,<sup>[84]</sup> eignen sich Acene für Leuchtbauteile: Rubren (**3**) wurde als Dotierungsmittel in OLEDs aus Polyfluoren eingesetzt und lieferte weißes Licht,<sup>[85]</sup> und Tetracenderivate wurden in roten OLEDs getestet.<sup>[86]</sup> An *peri*-funktionalisierten Dialkoxytetracenen wie **7** wurde die Photodimerisierung löslicher Acene erforscht,<sup>[87]</sup> und es wurde untersucht, ob die Tetracene **8** und **9** mit funktionellen Gruppen an einem Molekülende stabile Gele bilden;<sup>[88]</sup> auch ein ähnliches Pentacenderivat wurde beschrieben.<sup>[89]</sup> Aus dem Dihydroxyderivat **10** wurden definierte halbleitende Monoschichten auf Oxidoberflächen hergestellt.<sup>[90]</sup>

Mehrere Arbeitsgruppen versuchten,  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen in Tetracenen zu induzieren. Bao und Mitarbeiter setzten Halogensubstituenten ein, um die Kante-Fläche-



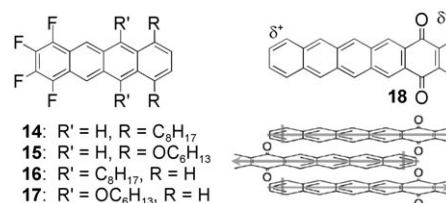
Wechselwirkungen in **1** zu unterdrücken, was wiederum die  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen begünstigte (Abbildung 13).<sup>[91]</sup> Unter den untersuchten Verbindungen ordnete sich nur das Dichlorderivat **11** im Kristall so an, dass eine weitgehende  $\pi$ -



**Abbildung 13.** Struktur von Halogenotetracenen und Anordnung im Kristall.

Überlappung eintrat und Einkristall-FETs mit hoher Lochbeweglichkeit entstanden ( $1.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Die eindimensionale  $\pi$ -Stapelung führte allerdings nicht zu guten Eigenschaften für Dünnschichtanwendungen, die Beweglichkeit dort erreichte nicht einmal  $0.001 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

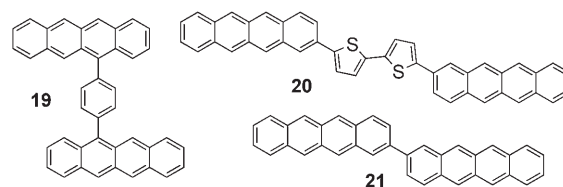
Auch Dipolwechselwirkungen wurden genutzt, um die  $\pi$ -Stapelung von **1** im Festkörper zu induzieren. Die Arbeitsgruppe von Swager synthetisierte lösliche fluorierte Tetracene mit Alkyl- und Alkoxysubstituenten (Abbildung 14, links),



**Abbildung 14.** Die Tetrafluortetracene **14–17** und die Bildung von  $\pi$ -Stapeln in Pentacenchinon **18** durch dipolare Wechselwirkungen.

die im Kristall erhebliche  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen zeigen.<sup>[92]</sup> Nuckolls und Mitarbeiter bestimmten die Kristallstruktur von 1,4-Pentacenchinon **18**, das im festen Zustand ebenfalls  $\pi$ -Stapel bildet (Abbildung 14, rechts).<sup>[93]</sup> In Dünnschichttransistoren aus dem entsprechenden 1,4-Hexacenchinon betrug die Lochbeweglichkeit  $0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Kürzlich wurde über die Bistetracene **19–21** berichtet. **19** weist bemerkenswerte photophysikalische Eigenschaften



auf,<sup>[94]</sup> und aus **20** und **21** wurden stabile Transistoren mit Lochbeweglichkeiten bis  $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  hergestellt.<sup>[95]</sup>

Rubren (**3**) hat sich zwar in Einkristallbauteilen als überlegen erwiesen, Filme aus **3** sind im Allgemeinen aber zu

wenig homogen für den Einsatz in Hochleistungs-Dünnschichtbauteilen.<sup>[96]</sup> Zwei neuere Ansätze konnten Erfolge bei der Lösung dieses Problems verzeichnen. Im ersten Verfahren wurde **3** mit einem isolierenden Polymer gemischt, und durch Tempern wurden einheitliche dünne Schichten erhalten.<sup>[97]</sup> Bei der zweiten Methode wurde das Substrat strukturiert, um eine Kristallisation von Rubren bei der Schichtbildung zu fördern.<sup>[98]</sup> Beide Ansätze lieferten Transistoren mit hoher Lochbeweglichkeit.

#### 4. Pentacen

Pentacen (**22**) bildet tiefblaue Kristalle, die sich in organischen Lösungsmitteln nur wenig lösen. Das Rosa dieser Lösungen rührt von der intensiv roten Fluoreszenz der Verbindung her: Die Absorption mit der größten Wellenlänge tritt bei 578 nm auf,<sup>[99]</sup> und die Fluoreszenzquantenausbeute bei 585 nm beträgt ungefähr 8 % (in Cyclohexan<sup>[100]</sup>).<sup>[101]</sup> Diese einzigartigen photophysikalischen Eigenschaften von **22** wurden mithilfe von Einzelmolekülspektroskopie<sup>[102]</sup> und in inerten organischen Matrices intensiv untersucht.<sup>[103]</sup>

Über die Kristallstruktur von **22** wurde zuerst 1961 berichtet,<sup>[104]</sup> doch die Befunde wurden 1962 bereits revidiert.<sup>[105]</sup> Ebenso wie **3** kristallisiert **22** triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , die Elementarzelle enthält zwei Moleküle, und als Gitterkonstanten wurden  $a = 7.90 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.06 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.9^\circ$ ,  $\beta = 112.6^\circ$ ,  $\gamma = 85.8^\circ$  angegeben. Anders als die niederen Acene ist **22** polymorph, und die meisten jüngeren Arbeiten über Pentacen-Einkristalle nennen etwas andere Gitterkonstanten ( $a = 6.275 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.714 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.442 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 76.752^\circ$ ,  $\beta = 88.011^\circ$ ,  $\gamma = 84.524^\circ$ ;<sup>[106]</sup> Abbildung 15). Rech-

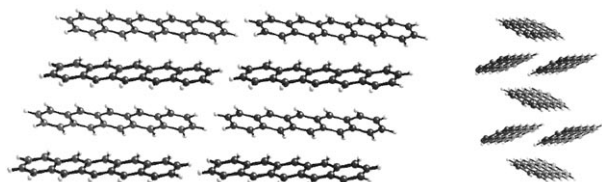
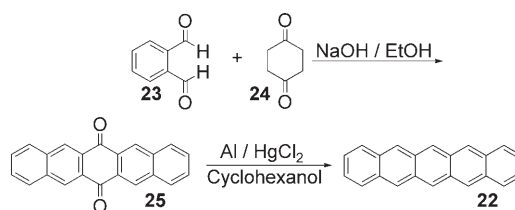


Abbildung 15. Schichtenförmige Fischgrätenmuster von Pentacen (**22**).

nungen zeigten, dass diese beiden Pentacenphasen bei einer Fischgräten-Anordnung von **22** im Kristall die energieärmsten Minima darstellen.<sup>[107]</sup> Es gibt Anzeichen dafür, dass die zweite Phase Beimengungen der zuerst genannten enthalten kann, die unter Druck aber vollständig in die zweite Phase übergehen.<sup>[108]</sup>

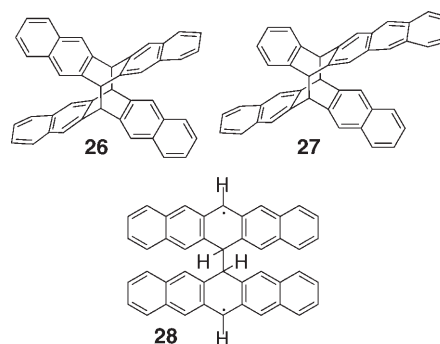
Wie **1** wird **22** nicht aus fossilen Energieträgern gewonnen. Es entsteht bei der Verbrennung kohlenstoffreicher Polymere<sup>[109]</sup> und wurde im Inneren von Meteoriten nachgewiesen.<sup>[110]</sup> **22** wird am einfachsten aus 6,13-Pentacenchinon (**25**) synthetisiert, das seinerseits glatt durch eine vierfache Aldol-Kondensation zwischen Phthalaldehyd und 1,4-Cyclohexandion zugänglich ist.<sup>[111]</sup> **22** entsteht dann durch eine einfache Reduktion aus **25** (Schema 2).<sup>[112]</sup> Pentacen ist deutlich weniger löslich und in Lösung weniger stabil als Tetracen: Beispielsweise werden stark verdünnte Lösungen von



Schema 2. Synthese von Pentacen über Pentacenchinon.

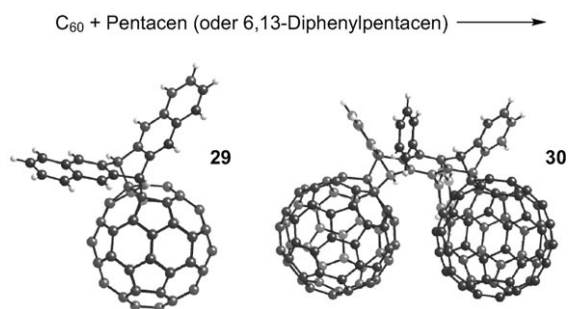
**22** in 1,2-Dichlorbenzol innerhalb von 5 Minuten entfärbt, wenn Licht und Luft nicht sorgfältig ausgeschlossen werden.<sup>[113]</sup> Ist dies aber der Fall, können hinreichend konzentrierte Lösungen von **22** in heißem 1,2,4-Trichlorbenzol für die Herstellung mäßig guter Transistoren ( $\mu = 0.45 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) erhalten werden.<sup>[114]</sup> Bei der oxidativen Zersetzung von **22**, die nach neueren theoretischen Untersuchungen entweder konzentriert mit Singulett-Sauerstoff oder radikalisch und schrittweise mit Triplett-Sauerstoff verlaufen kann, entsteht hauptsächlich 6,13-Pentacenchinon.<sup>[115]</sup> Dabei tritt zunächst ein Endoperoxid auf, das rasch in **25** übergeht.

Bei Sauerstoffausschluss reagiert gelöstes Pentacen unter Lichteinwirkung zu dem „Schmetterlingsdimer“ **26**. Im Un-



terschied zur analogen Dimerisierung von **3** ist diese Reaktion nicht leicht umkehrbar. **26** ist durch Bestrahlung von Pentacen in sauerstofffreiem 1-Chlornaphthalin mit  $\lambda > 440 \text{ nm}$  bei  $120^\circ \text{C}$  präparativ zugänglich; das Produkt fällt dabei im Verlauf mehrerer Tage als weißer Feststoff aus.<sup>[116]</sup> Bei der Bestrahlung entsteht in stark untergeordneter Menge auch das asymmetrische Dimer (**27**). Eine Kristallstrukturanalyse von **26** lieferte für die Länge der Bindungen zwischen den beiden Pentaceneinheiten einen hohen Wert von  $1.58 \text{ \AA}$ . **26** ist thermisch stabil, kann aber durch UV-Bestrahlung binnen 30 min in **22** umgewandelt werden. Diese Photolyse verläuft über das Intermediat **28**, das bei der Bestrahlung von **26** in einer PMMA-Matrix abgefangen werden konnte.

**22** verhält sich in Diels-Alder-Reaktionen als Dienkomponente, so bildet es in Lösung mit  $\text{C}_{60}$  schnell das 1:1-Addukt **29** (Schema 3). Auch wenn die reaktiven Zentren C6 und C13 funktionelle Gruppen tragen, treten noch Diels-Alder-Reaktionen ein – dann aber nicht am mittleren, sondern an den benachbarten Ringen. Mit Fulleren als Dienophil wurde das Bisaddukt **30** isoliert, das kristallographisch untersucht wurde.<sup>[117]</sup>



Schema 3. Pentacen-Fulleren-Addukte.

Auch die Stabilität von Pentacenschichten und daraus hergestellten Bauteilen gegen Röntgenstrahlung wurde ermittelt, um die Eignung für Anwendungen in der Raumfahrt zu überprüfen.<sup>[118]</sup> Wurden Transistoren, die dünne Pentacenschichten enthalten, intensiver Röntgenstrahlung ausgesetzt, nahm die Leistung nur um 14 % ab. Man wertete dies als Hinweis auf eine hohe Stabilität der Transistoren gegen Strahlenschäden.

#### 4.1. Theorie des Ladungsträgertransports in Pentacen

Lange bevor Pentacen (**22**) erstmals in Transistoren eingesetzt wurde, gaben TOF-Befunde Anlass zu der Vermutung, die Bewegung der Ladungsträger in mikrokristallinen Schichten aus dieser Verbindung folge einem Dispersionsmechanismus.<sup>[119]</sup> Bei Transistormessungen wurden später hohe Beweglichkeiten erhalten, die in Einklang mit detaillierten theoretischen Untersuchungen des Ladungstransports in **22** sind. INDO-Rechnungen (intermediate neglect of differential overlap) auf der Basis der Kristallstruktur sagen für **22** eine erhebliche Bandbreite voraus (608 meV für das Valenzband, 588 meV für das Leitungsband), was auf eine hohe Beweglichkeit hindeutet.<sup>[120]</sup> Die ähnlich starke Dispersion in beiden Bändern lässt darauf schließen, dass die Beweglichkeit der Elektronen im Pentacenkristall ebenso groß ist wie die der Löcher. Auch die niedrige vibratorische Reorganisationsenergie (die Energie, die ein Molekül haben muss, damit es nach einer Oxidation eine neue Struktur einnehmen kann) trägt zur hohen Ladungsträgerbeweglichkeit bei. Für **22** wurde experimentell eine Reorganisationsenergie von 0.059 eV bestimmt,<sup>[121]</sup> quantenchemische Rechnungen lieferten einen Wert von 0.098 eV.

An einem eindimensionalen Stapel von Pentacenmolekülen als Modell wurden auch Monte-Carlo-Untersuchungen vorgenommen, um zu ermitteln, welche Parameter die Ladungsträgerbeweglichkeit beeinflussen könnten.<sup>[122]</sup> Die Ergebnisse stützen frühere Befunde, nach denen das Ausmaß der intermolekularen Überlappung weniger wichtig ist als die Art der Überlappung; die starke Wechselwirkung zwischen HOMOs an benachbarten Molekülen wiegt schwerer als die einfache Überlappung aromatischer Ringe.<sup>[123]</sup> Bandstrukturechnungen zeigen für die vier Pentacenmodifikationen, die in dünnen Schichten auftreten, deutliche Unterschiede bezüglich der Dispersion im Valenzband.<sup>[124]</sup> Nur bei einer der Modifikationen (der 15.4-Å-Phase) tritt in der kristallogra-

phischen *ab*-Ebene eine nennenswerte Dispersion auf. Wenn die thermische Bewegung der Pentacenmoleküle im Kristall berücksichtigt wurde, waren die Fluktuationen bei den intermolekularen Transferintegralen von der gleichen Größenordnung wie die für „starre“ Kristalle berechneten Mittelwerte.<sup>[125]</sup> Der Kristall ist demnach schon bei 100 K ungeordnet, und das Modell des Bandtransports scheint für eine vollständige Beschreibung des Ladungsträgertransports in **22** ungeeignet.

#### 4.2. Dotiertes Pentacen

Im Vakuum abgeschiedene Pentacenschichten änderten ihre Struktur und elektrischen Eigenschaften bei der Dotierung mit Iod.<sup>[126]</sup> Die Leitfähigkeit nahm um den Faktor  $10^{11}$  auf  $110 \text{ Scm}^{-1}$  zu. Durch eine Kristallstrukturanalyse wurde eine Vergrößerung des Abstands der Pentacenschichten nachgewiesen, die auf die Einlagerung von Iodid-Ionen hindeutet (Abbildung 16). Eine genauere Analyse zeigte, dass es zwei Dotierungsstufen gibt: Bei der ersten liegen  $\text{I}_3^-$ -Ionen zwischen den Pentacenschichten vor, bei stärkerer Dotierung  $\text{I}_5^-$ -Ionen.<sup>[127]</sup>

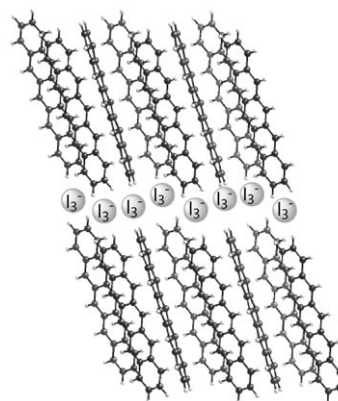


Abbildung 16. Einlagerung des Dotierungsmittels Iod als  $\text{I}_3^-$  zwischen Pentacenschichten.

Die n-Dotierung von **22** mit Alkalimetallen führte zu Komplexen mit ähnlicher Leitfähigkeit.<sup>[128]</sup> Bei einem Pentacen/Lithium-Verhältnis von etwa 1:1 betrug die Leitfähigkeit  $6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ . Untersuchungen zur elektrochemischen Wasserstoffspeicherung mit lithiumdotiertem **22** als Elektrode ergaben eine Entladungskapazität von  $238 \text{ mAh g}^{-1}$ , was einer Wasserstoffdesorptionskapazität von 0.88 Gew.-% entspricht.<sup>[129]</sup>

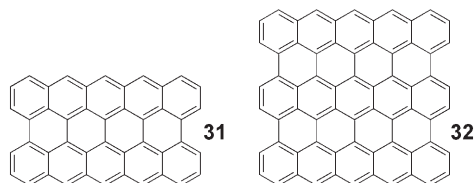
#### 4.3. Untersuchungen an Pentacen-Einkristallen

Frühe Untersuchungen an Transistoren auf der Oberfläche von Pentacen-Einkristallen lieferten niedrigere Ladungsträgerbeweglichkeiten als für Tetracen- und Rubrenbauteile. Neben Verunreinigungen beeinflusst auch die Polymorphie von Pentacen die Leistung daraus hergestellter



Einkristalltransistoren. Mit dem konfokalen Gitterphononen-Raman-Verfahren (Lattice-Phonon Confocal Raman Mapping) können Phasengrenzen im Kristall erkannt werden. Auf diese Weise wurden in Pentacen-Einkristallen Phasenheterogenitäten im Mikrometerbereich bestimmt, und es wurde nachgewiesen, dass die Phasengrenzen – die in allen untersuchten Kristallen vorhanden waren – weit ins Innere der Kristalle reichen.<sup>[130]</sup> Wegen der unterschiedlichen Bandstrukturen dieser beiden Phasen<sup>[124]</sup> bilden die Phasengrenzen wahrscheinlich flache Senken für Ladungsträger. Bei der Erforschung von Bauteilen mit Pentacen-Einkristallen wurden Erkenntnisse über die Injektion und den Transport von Ladungen gewonnen. Kürzlich wurde über Transistoren mit einer Ladungsträgerdichte von  $10^{11}$ – $10^{12}$  cm<sup>-2</sup> berichtet, die Lochbeweglichkeit betrug oberhalb 150 K unabhängig von der Temperatur ca.  $0.5$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.<sup>[131]</sup> Überdies wurden Pentacenkristall-FETs mit einer Lochbeweglichkeit von  $0.3$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> und einem Stromverhältnis  $I_{\text{on/off}}$  bis  $5 \times 10^6$  beschrieben. Eine Analyse der Transistorleistung führte zu dem Schluss, dass nur 0.4 % der Ladungsträger, die injiziert wurden, mobil sind. Daraus ergibt sich mit der erwähnten gemessenen Beweglichkeit eine „intrinsische“ Beweglichkeit von einigen Dutzend cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.<sup>[132]</sup>

Neben der Polymorphie und der Güte der Kristalle wird häufig der geringere Reinheitsgrad des (verglichen mit **1** und **3**) reaktiveren Pentacens als Grund für die mäßige Leistung von Pentacen-Einkristallen in elektronischen Bauteilen angeführt. Um herauszufinden, welche Verunreinigungen sich in pentacenhaltigen Bauteilen als Senken verhalten, wurde die Lumineszenz von Pentacen-Einkristallen untersucht.<sup>[133]</sup> Die Intensität einer Emissionsbande bei 1.49 eV nahm bei der Reinigung der Substanz ab, und Resonanz-Raman-Experimente zeigten, dass die Emission von einer Verunreinigung verursacht wird.



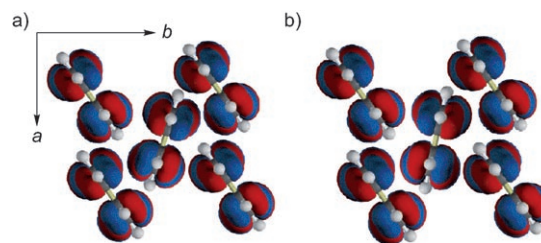
Bei der Sublimation von **22** verbleibt ein Rückstand, und reines Pentacen und eine flüchtigere Fraktion trennen sich; das Mengenverhältnis beträgt dabei etwa 1:2:1.<sup>[134]</sup> Die flüchtigere Verunreinigung enthält 6,13-Dihydropentacen und 6-Pentacenon sowie Kristalle des bekannten 2:1-Cokristalls aus Dihydropentacen und **22**.<sup>[135]</sup> Die Mengen an 6-Pentacenon und 6,13-Pentacenchinon (**25**) nehmen drastisch zu, wenn der Sauerstoffgehalt des Trägergases 2 ppm übersteigt. Im Rückstand wurden massenspektrometrisch Peripentacen (**31**) und Trisperipentacen (**32**) nachgewiesen. **31** entsteht durch Abspaltung von 5 Äquivalenten H<sub>2</sub> aus Pentacen; vermutlich ist es dieser Wasserstoff, der die Bildung erheblicher Mengen Dihydropentacen bei der Sublimation ermöglicht. Die Beweglichkeit betrug in Einkristall-FETs, die aus dem gereinigten **22** hergestellt wurden,  $2.2$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Auch nach der Reinigung enthält **22** stets etwas Chinon **25**.

Nach weiteren Untersuchungen befindet sich diese Verunreinigung bei Einkristallen hauptsächlich auf der Kristalloberfläche, daher führt die Abscheidung isolierender Schichten auf dem Pentacenkristall zu einer uneinheitlichen Grenzfläche zwischen **22** und dem Dielektrikum. Dieses Problem wurde gelöst, indem eine über 200 nm dicke Isolierschicht aus **25** selbst aufgebracht wurde. An den so erhaltenen Transistoren wurden Beweglichkeiten über  $15$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> gemessen.<sup>[136]</sup>

Statt des Reduktionsprodukts Dihydropentacen sieht die Arbeitsgruppe Palstra das Oxidationsprodukt **25** als wichtigste Verunreinigung in **22** an.<sup>[137]</sup> Durch eine Vakuumsublimation gelang es ihnen, einen Großteil des Chinons aus rohem **22** abzutrennen, bevor Einkristalle gezüchtet wurden. Für diese Kristalle wurde per HPLC ein Pentacenchinongehalt von 0.028 % bestimmt. (Der Gehalt in hochwertigen Kristallen aus nicht vorgereinigtem Pentacen betrug 0.11 %.) Der Widerstand in Pentacenkristallen ist deutlich anisotrop, wie die Werte in Richtung der drei kristallographischen Achsen zeigen:  $\rho_a = 1.3 \times 10^6$  Ω m,  $\rho_b = 4.7 \times 10^5$  Ω m und  $\rho_c = 2.1 \times 10^8$  Ω m. Eine SCLC-Untersuchung von Einkristallen aus reinem **22** lieferte Beweglichkeiten von  $35$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur und  $58$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> bei 225 K (korrigiert um die effektive Dicke des Kristalls und die Anisotropie des Widerstands), und der Übergang zu senkenfreiem SCLC trat bei einer Feldstärke von ungefähr  $2 \times 10^5$  V m<sup>-1</sup> auf. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ist in Einklang mit einem Ladungsträgertransport in Bändern.

Sowohl mit dem SCLC-Verfahren<sup>[138]</sup> als auch durch FET-Messungen<sup>[139]</sup> wurde für **22** eine Anisotropie der Beweglichkeit in der *ab*-Ebene nachgewiesen: Bei einer Drehung um 90° veränderte sich die Beweglichkeit in den FET-Messungen um den Faktor 4. Nach neueren DFT-Rechnungen zur Bandstruktur von **22** resultiert diese Anisotropie aus einem gehemmten Lochtransport entlang der *b*-Achse der Kristalle (Abbildung 17).<sup>[140]</sup>

Kürzlich wurde darüber berichtet, dass Wasserdampf bei Pentacen-Einkristallen zur Bildung diskreter Senken führt, wenn Spannung an das Bauteil angelegt wird.<sup>[141]</sup> Die elektronischen Auswirkungen dieser Senkenbildung traten erst auf, nachdem die Spannung etwa 100 Minuten angelegen hatte; dies übersteigt den Zeitrahmen typischer FET-Messungen, ist aber in Hinblick auf reale Anwendungen zu beachten. Wurde das Dielektrikum im Gatter mit einer hydro-



**Abbildung 17.** HOMOs von Pentacen im Kristall, Blickrichtung entlang der Längsachse des Moleküls. a) Bindende Wechselwirkungen, wie sie an der Unterkante des Valenzbands vorliegen. b) Partiiell antibindende Wechselwirkungen an der Oberkante des Valenzbands mit geometrischer Frustration entlang der *b*-Achse (aus Lit. [140] entnommen und modifiziert).

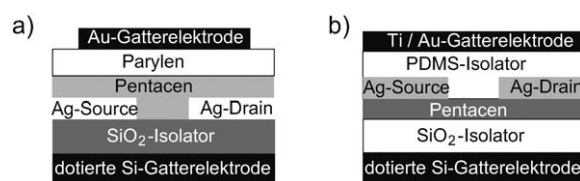
phoben Monoschicht überzogen und die Anwesenheit von Wasser an der Grenzfläche von Gatter und organischer Verbindung ausgeschlossen, bildeten sich diese Senken nicht mehr. Wie auch die Befunde von Lang und Mitarbeitern<sup>[133]</sup> deutet dies auf die Diffusion kleiner Moleküle ins Kristallgitter hin. Vor kurzem wurde dann bestätigt, dass Wasser in Pentacenkristalle eindiffundieren kann.<sup>[142]</sup>

#### 4.4. Bauteile aus dünnen Pentacenschichten und ihre Charakterisierung

Pentacen (**22**) wird hauptsächlich als Halbleiter in Dünnschichttransistoren eingesetzt<sup>[143]</sup> und wurde hier bereits zum Vergleichsmaßstab für andere organische Verbindungen.<sup>[144]</sup> Über die ersten pentacenhaltigen Transistoren berichteten Horowitz et al. zu Beginn der 1990er, die Beweglichkeit betrug bei einem Transistor mit Oberseitenkontakt  $0.002 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[145]</sup> Nach der Reinigung von **22** durch Sublimation stieg die Beweglichkeit bei einem Transistor mit Unterseitenkontakt auf  $0.038 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[146]</sup> Mit hochreinen Ausgangsstoffen ließ sich die Morphologie von Filmen durch die Selbstorganisation von Monoschichten auf der Oberfläche des Dielektrikums optimieren, und die Beweglichkeit nahm drastisch zu (auf mehr als  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei Unterseitenkontakt).<sup>[147]</sup>

Kurz danach wurde der temperaturunabhängige Ladungsträgertransport in pentacenhaltigen FETs entdeckt. Die Kenngrößen der Transistoren schwankten dabei, vermutlich wegen des Auftretens von Senken und mangelhafter Elektrodenkontakte, stark von Bauteil zu Bauteil, was für hochwertige Transistoren inakzeptabel ist.<sup>[148]</sup> Einen weiteren Fortschritt bei der Transistorherstellung brachte die lithographische Strukturierung des Pentacenfilms mit selbstorganisierten Monoschichten.<sup>[149]</sup> Für Pentacentransistoren mit einem weiteren Elektrodenpaar im Kanal wurde der Kontaktwiderstand an der Grenzfläche **22**/Elektrode bestimmt.<sup>[150]</sup> Der Abfall des Kontaktpotentials war an der Drain-Elektrode größer als an der Source-Elektrode, anscheinend verläuft die Extraktion der Ladungsträger weniger effizient als ihre Injektion. Aus Messungen bei mehreren Temperaturen wurde die Aktivierungsenergie für den Ladungsträgertransport abgeleitet. Werden am Gatter große Spannungen angelegt, sind die Widerstände am Kontakt und im Kanal nahezu identisch, unterschiedliche Kontaktwiderstände bei normalen Betriebsbedingungen sind daher wahrscheinlich auf geringe Abweichungen in der Struktur des Metall-Pentacen-Kontakts zurückzuführen. Die Aktivierungsenergien für die Wanderung der Ladungsträger in den Kontakten und im Film liegen bei 15–40 meV. Dies deutet auf einen Zusammenhang zwischen Kontaktwiderstand und Ladungsträgertransport in der Umgebung der Elektroden hin.

An einem pentacenhaltigen Transistor mit zwei Gattern (Abbildung 18) wurden die Transistoreigenschaften einer einzigen Pentacenschicht in zwei Konfigurationen, als Oberteil als Unterseitenkontakt, bestimmt.<sup>[151]</sup> Die Beweglichkeiten waren im zweiten Fall etwas größer ( $0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) als im ersten ( $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Der Grund für die geringere Beweglichkeit beim Oberseitenkontakt könnte die Rauigkeit der



**Abbildung 18.** Pentacenhaltige Mehrschichttransistoren mit Isolatoren aus a) Parylen oder b) Poly(dimethylsiloxan) (PDMS).

Oberseite des Pentacenfilms sein. Bao und Mitarbeiter gingen ähnlich vor und setzten einen flexiblen PDMS-Stempel ein,<sup>[152]</sup> der sich der rauen Oberseite des Films gut anpasste. Die Ladungsträgerbeweglichkeit war hier beim Unterseitenkontakt bis zu 37% höher als beim Kontakt an der raueren Oberseite.

Dünne Pentacenschichten wurden auch auf ihren Hall-Effekt hin untersucht. Mit einem Transistoraufbau ähnlich dem in Abbildung 10 wurden bei einer Feldstärke von 9 T Hall-Spannungen bis 0.7 mV gemessen. Die Hall-Beweglichkeit von  $(0.4 \pm 0.1) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ähnelt dem Wert, der aus den FET-Parametern dieses Transistors abgeleitet wurde.<sup>[153]</sup>

##### 4.4.1. Morphologie

Der Einfluss der Morphologie dünner Pentacenschichten auf die Transistorleistung wurde schon früh erkannt,<sup>[154]</sup> und vor kurzem erschien ein Aufsatz zu diesem Thema.<sup>[155]</sup> Der vielleicht wichtigste Aspekt ist dabei die Polymorphie von **22**. In Einkristallen sind zwar nur zwei Modifikationen nachgewiesen worden, Untersuchungen an dünnen Pentacenschichten werden aber durch das Auftreten von wenigstens vier Phasen erschwert, deren Beziehung zu den Kristallmodifikationen genau analysiert wurde.<sup>[156]</sup> Am einfachsten können diese Phasen anhand des Abstands ihrer (001)-Ebenen unterschieden werden. In Röntgenbeugungsaufnahmen dünner Schichten lassen sich die einzelnen Phasen mit (001)-Ebenenabständen von 14.1, 14.4, 15.0 und 15.4 Å erkennen. Die erste dieser Phasen entspricht derjenigen, deren Werte jüngst für Pentaceneinkristalle bestimmt wurden; sie wird häufig als Hauptphase bezeichnet. In aufgedampften Pentacenfilmen tritt häufig mehr als eine Modifikation auf, durch sorgfältige Kontrolle von Temperatur und Schichtdicke sind aber auch Schichten aus nur einer Modifikation erhältlich.<sup>[157]</sup> Modelluntersuchungen mit den Daten aus Röntgenbeugungs-(XRD)-Experimenten lieferten für die 14.1- und die 15.0-Å-Modifikation sinnvolle Strukturen.<sup>[158]</sup>

Der Einfluss der Temperatur auf das Wachstum geordneter Pentacenschichten ist seit den 1970ern bekannt.<sup>[159]</sup> Detaillierte Echtzeit-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung lieferten Erkenntnisse über den Mechanismus dieses Filmwachstums auf  $\text{SiO}_2$  und auf mit einer Alkanmonoschicht belegtem  $\text{SiO}_2$ .<sup>[160]</sup> So wird die Oberfläche zunächst vollständig mit einer Pentacenmonoschicht belegt, bevor sich eine zweite Schicht bildet.<sup>[161]</sup> Die Keimbildung für weitere Schichten setzt dann bereits ein, bevor die zweite Monoschicht vollständig ist. Dies führt zu „Inseln“ auf der Oberfläche von Pentacenschichten. Aus Kleinwinkel-Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pentacenmonoschichten ist be-

kannt, dass sich die Struktur der zuerst abgeschiedenen Schicht deutlich von derjenigen nachfolgender Schichten unterscheidet.<sup>[162]</sup> Ist die Oberfläche mit einer Alkanmonoschicht belegt, so ist die Wechselwirkung zwischen Pentacenmolekülen und dem Substrat schwächer. Pentacenmoleküle können dann aus tieferen Schichten an die Oberfläche wandern, als Keime für weitere Schichten wirken und ein Wachstum in drei Dimensionen auslösen. Die Morphologie der ersten Pentacenschicht ist entscheidend für die Transistoreigenschaften.<sup>[163]</sup> Die elektronischen Eigenschaften von Pentacenschichten hängen aber auch von der Zahl der Monoschichten ab.<sup>[164]</sup> Die Lochbeweglichkeit nimmt bei der Schichtenbildung so lange zu, bis sechs Monoschichten abgelagert wurden, und bleibt dann konstant. Die Gleichgewichtsstruktur dieser höheren Schichten nähert sich rasch derjenigen makroskopischer Proben an.<sup>[165]</sup>

Wird **22** auf oxidischen oder organischen Oberflächen abgeschieden, ordnen sich die Moleküle so an, dass die Längsachse senkrecht auf der Substratoberfläche steht, auf Metallen oder Halbleitern dagegen richten sich die Moleküle mit ihrer Längsachse parallel zur Oberfläche aus.<sup>[166]</sup> Bei der Abscheidung von **22** auf der Si(001)-Fläche von Siliciumkristallen wurde durch Mikroskopie mit niederenergetischen Elektronen die Bildung großer Pentacenkörner nachgewiesen.<sup>[167]</sup> Nach FTIR-spektroskopischen Befunden reagiert das anfangs abgeschiedene **22** chemisch mit der Silicioberfläche, dies lässt sich aber durch eine Passivierung mit Cyclohexen verhindern. Auf der Cyclohexenmonoschicht abgeschiedene Pentacenschichten sind deutlich einheitlicher und geordneter.<sup>[168]</sup>

#### 4.4.2. Dielektrika

Die Oberfläche von Dielektrika hat einen großen Einfluss auf die Morphologie darauf abgelagerter Pentacenschichten, und die Art des Dielektrikums wirkt sich auf den Spannungsbereich aus, in dem der Transistor betrieben werden kann. Sowohl mit organischen<sup>[169]</sup> als auch mit anorganischen<sup>[170]</sup> Dielektrika können Niederspannungstransistoren hergestellt werden, wenn sie glatte Oberflächen aufweisen, auf denen kristalline Schichten mit großen Korngrößen abgeschieden werden können.<sup>[171]</sup> Raue Substratoberflächen können durch Beschichtung mit einem dünnen Polystyrol-<sup>[172]</sup> oder PMMA-Film vorbereitet werden.<sup>[173]</sup> Mehrere Untersuchungen beleuchten den Zusammenhang zwischen der Art des Dielektrikums und der Morphologie und Leistung von Feldeffekttransistoren,<sup>[174]</sup> und eine aktuelle Übersicht geht genauer auf Gatterisolatoren und die Belegung ihrer Oberfläche ein.<sup>[175]</sup> Durch die Belegung oxidischer Dielektrika mit selbstorganisierten Monoschichten lassen sich auch andere Transistoreigenschaften verbessern (siehe die Übersicht in Lit. [176]). Die üblichste Substrat-Beschichtungs-Kombination ist OTS auf SiO<sub>2</sub>, ähnliche Beschichtungen auf Aluminiumoxid<sup>[177]</sup> und Zirkoniumoxid liefern aber ebenfalls gute Ergebnisse.<sup>[178]</sup> Bei Einsatz anderer Beschichtungen auf SiO<sub>2</sub>-Oberflächen ändern sich die Schwellenspannungen von maximal 26 V (durch Reaktion mit (Trichlorsilyl)fluorkohlenwasserstoffen,  $\mu = 0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) bis -12 V (durch Reaktion mit Phenyltrichlorsilan,  $\mu = 0.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Rasterkraft-

mikroskopische und XRD-Analysen der Schichten ließen keine nennenswerten morphologischen Änderungen erkennen, die Autoren vermuteten daher eine Veränderung des Oberflächenpotentials der organischen Schicht an der Grenze zum Dielektrikum durch die Dipole in der Monoschicht.<sup>[179]</sup> Bei Zusatz des Dotierungsmittels FeCl<sub>3</sub> zu **22** unter den Goldelektroden eines Transistors mit Oberseitenkontakt nahm die Schwellenspannung ab.<sup>[180]</sup> Ein polymerer Elektrolyt als dielektrische Schicht ermöglicht den Betrieb pentacenhaltiger Transistoren bei sehr niedriger Spannung: Bei einer Variation der Gatterspannung um nur 2 V ändert sich die Stromstärke um vier Größenordnungen.<sup>[181]</sup> Diesem Vorteil steht eine lange Reaktionszeit gegenüber, die durch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in der Polymerschicht begrenzt wird.<sup>[182]</sup>

#### 4.4.3. Elektrodengrenzflächen

Die Effizienz, mit der Ladungsträger in den Halbleiter übergehen oder daraus abgezogen werden, hängt stark von der Grenzfläche zwischen **22** und den Metallelektroden ab. In erster Näherung sollte die Austrittsarbeit des Metalls von ähnlicher Größe sein wie die Energie des Orbitals der organischen Substanz, das die Ladungen aufnimmt (bei Löchern das HOMO, bei Elektronen das LUMO). Der Sachverhalt ist aber wesentlich komplexer, denn die Wechselwirkung organischer Verbindungen mit abgeschlossener Elektronenschale mit der polarisierbaren Elektronenwolke an Metalloberflächen führt zu Veränderungen an der Grenzfläche.<sup>[183]</sup> Für die Abscheidung von **22** auf einer Goldoberfläche wurde durch UV- und inverse Photoemissionsspektroskopie ein starkes Dipolmoment an der Grenzfläche nachgewiesen, durch das sich die Austrittsarbeit des Metalls um 0.6 eV ändert.<sup>[184]</sup> Aus dieser Verschiebung resultieren Barrieren für die Ladungsträgeraufnahme von 0.47 eV bei Löchern und 1.17 eV für Elektronen. Unter anderen Abscheidungsbedingungen können die Verschiebungen der Austrittsarbeit des Metalls noch größer sein: Beispielsweise wurde über Dipole an der Grenzfläche **22**/Gold bis zu 0.95 eV berichtet,<sup>[185]</sup> die zu Injektionsbarrieren von 0.55 eV für Löcher und 1.3 eV für Elektronen führten.<sup>[186]</sup> Bei Transistoren mit Oberseitenkontakt wird Gold häufig auf Pentacenoberflächen abgeschieden, dieser Prozess beschädigt aber die Pentacenschicht, verringert die Zuverlässigkeit des Bauteils und die Reproduzierbarkeit<sup>[187]</sup> und induziert größere Dipolmomente an der Grenzfläche (-1.0 eV bei Gold, -0.7 eV bei Silber).<sup>[188]</sup> Wie auch bei Einkristallen lässt sich eine Beschädigung der organischen Schicht vermeiden, indem Gold, das auf PDMS-Stempel aufgedampft wurde, auf dünne Pentacenschichten laminiert wird.<sup>[189]</sup> Es könnte vermutet werden, die Wechselwirkung zwischen zwei Schichten organischer Stoffe verhindere die Entstehung von Grenzflächendipolen, bei Verwendung von Elektroden aus leitfähigen Polymeren wie Poly(ethylendioxythiophen)/Poly(styrolsulfonat) (PEDOT/PSS) ist das aber nicht der Fall, obwohl das Dipolmoment nur -0.25 eV beträgt.<sup>[190]</sup> Die Autoren schoben dies auf grundlegende elektronische Unterschiede zwischen Metallen und leitfähigen Polymeren, andere Untersuchungen deuten dagegen auf morphologische Unterschiede zwischen auf Me-

tallen und organischen Substraten abgeschiedenen Schichten als Hauptursache hin.<sup>[191]</sup>

In zahlreichen Untersuchungen zu organischen Halbleitern wird derzeit versucht, die Energie der HOMOs so anzupassen, dass sie der Austrittsarbeit der Elektroden entspricht, bessere morphologische Verhältnisse an der Elektrode könnten aber ebenso wichtig sein.<sup>[192]</sup> Morphologische Unterschiede in der Umgebung der Elektroden und die starke Abhängigkeit des Kontaktwiderstands von der Ladungsträgerbeweglichkeit in den organischen Schichten deuten auf eine eingeschränkte Diffusion der Ladungsträger in der organischen Schicht nahe der Metalloberfläche als Ursache für den hohen Kontaktwiderstand hin.<sup>[193]</sup> Die Anhäufung von Ladungen in diesen Bereichen würde schnell zu einer raumladungsbegrenzten Injektion und dem nachgewiesenen hohen Kontaktwiderstand führen.

Es wurde versucht, die Elektrodenoberfläche zu modifizieren, um so die Ladungsträgerinjektion zu erleichtern. Beispielsweise wurde die Goldoberfläche einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, woraufhin der Kontaktwiderstand der Pentacenschicht abnahm.<sup>[194]</sup> Die Anordnung der Pentacemoleküle auf der Goldoberfläche änderte sich durch die Plasmabehandlung dahingehend, dass die Moleküle sich, ähnlich wie auf Oxiden, mit ihrer Längsachse senkrecht zur Goldoberfläche ausrichten. In gleicher Weise sind die Pentacemoleküle auf Goldoberflächen angeordnet, auf die zuvor Alkanthiole aufgebracht wurden.<sup>[195]</sup> Die Energiebarriere der Injektion von Löchern an den Grenzflächen zwischen **22** und Gold (mit chemisorbiertem Chlor) oder PEDOT/PSS wurde durch UV-Photoemissionsspektroskopie untersucht.<sup>[196]</sup> In beiden Fällen wurden die Pentacemoleküle an der Elektrodenoberfläche oxidiert, und an der Oberfläche entstanden Charge-Transfer-Komplexe, die die Injektion erleichtern.

Ein vielseitiger Ansatz zur Modifizierung der Oberfläche von Goldelektroden ist die Einwirkung von Lösungen elektronenarmer Arenthiole, um die Elektrode mit einer Arenschicht zu überziehen.<sup>[197]</sup> Bei der Beschichtung von Palladiumelektroden mit 4-Nitrobenzothiol nahm die Transistorleistung zu,<sup>[198]</sup> während sich bei der Einwirkung von Arenen wie 2-Mercapto-5-nitrobenzimidazol auf Goldelektroden der Kontaktwiderstand bis auf 50 k $\Omega$  verringerte.<sup>[199]</sup>

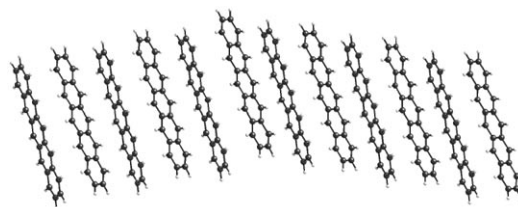
#### 4.4.4. Senken und Defekte

Die Beweglichkeit der Ladungsträger in organischen FETs wird durch Senken in der Halbleiterschicht begrenzt. Tiefe Senken gehen meist auf die Herstellung der Bauteile zurück. So können die Abscheidung des Gatterdielektrikums oder das Anbringen der Elektroden Schäden verursachen.<sup>[200]</sup> Andere Defekte entstehen, wenn die Pentacenschicht Licht oder Luft ausgesetzt wird. Als Senken für Ladungsträger werden in polykristallinen Pentacenschichten am häufigsten Korngrenzen angenommen, obwohl Untersuchungen mit Synchrotron-Röntgenstrahlung<sup>[201]</sup> sowie Analysen der FET-Leistung auf Defekte im Inneren der Körner als wichtigste Senken hindeuten.<sup>[202]</sup> Die positive Anschaltspannung dieser Transistoren wurde als Beleg für Senken angeführt, die Elektronen aufnehmen können (z.B. Pentacenchinon).

Durch elektrische Kraftmikroskopie wurden kürzlich in pentacenhaltigen Dünnschichttransistoren Ladungen nachgewiesen, die sich lange Zeit (um 30 s) in derselben Senke aufhalten.<sup>[203]</sup> Dabei zeigte sich, dass die Defekte ungleichmäßig in der Schicht verteilt sind, sich aber nicht an den Korngrenzen konzentrieren. Gleichwohl ist die Korngröße nicht ganz zu vernachlässigen. Das Vorliegen sehr kleiner Körner und entsprechend zahlreicher Korngrenzen beeinträchtigt die Transistorleistung,<sup>[204]</sup> die Beweglichkeit ist aber nicht proportional zur Häufigkeit der Korngrenzen. Vielmehr nimmt die Beweglichkeit rapide ab, wenn die Korngröße unter 2  $\mu\text{m}$  sinkt.<sup>[205]</sup> Bei Untersuchungen von Pentacenschichten mithilfe von Lateralkraftmikroskopie in Kombination mit Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie<sup>[206]</sup> erwiesen sich Korngrenzen als Senken für Ladungsträger, ihre Tiefe betrug aber nur 5–10 meV.

Da die Stromdichte beim Betrieb der Bauteile groß ist (hohe Ströme fließen durch sehr dünne Pentacenschichten), können sich auch dabei Senken bilden. Bei SCLC-Messungen an Pentacenkristallen wurde das Entstehen eines Defekts mit einer Senkentiefe von 380 meV nachgewiesen,<sup>[207]</sup> der aber wieder verschwand, wenn die Probe mehrere Stunden bei Raumtemperatur gelagert oder mit  $\lambda = 420\text{ nm}$  bestrahlt wurde. Kinetisch könnte dieser Vorgang als eine Atomdiffusion, vielleicht nach einer Protonierung von **22**, ablaufen. Wurde an Pentacenschichten, die auf Glas aufgedampft worden waren, über einen längeren Zeitraum eine Spannung angelegt, begannen Natriumionen in die Pentacenschicht zu diffundieren und diese zu dotieren.<sup>[208]</sup>

Ferner entstehen Senken auch durch Abweichungen in der Kristallordnung von **22**: Kleine Verschiebungen der Moleküle in Richtung ihrer Längsachse beeinträchtigen die Packungsdichte insgesamt nur wenig (Abbildung 19), bilden



**Abbildung 19.** Verschiebung der Moleküle in Pentacenschichten (aus Lit. [209] entnommen und modifiziert).

Rechnungen zufolge aber flache Senken (ca. 100 meV tief).<sup>[209]</sup> Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an hoch geordneten Pentacenschichten belegen, dass die Pentacemoleküle bis zu 1.2 Å aus der Ebene herausragen. Dadurch entstehen „Hügel“, die 20% der Gesamtfläche einnehmen können.

#### 4.4.5. Stabilität

Bei pentacenhaltigen Transistoren treten häufig spannungsbedingte Langzeiteffekte auf, die Schwellenspannung verschiebt sich also mit der Zeit. Diese Beeinträchtigung scheint von der Dicke der Pentacenschicht abzuhängen, was

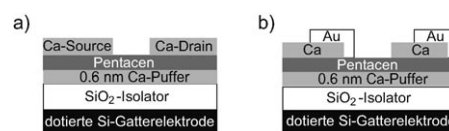


auf die Ansammlung von Ladungsträgersenken in den passiven Bereichen der Pentacenschicht als eine Ursache hindeutet.<sup>[210]</sup> Auch andere Faktoren, die die Langzeitstabilität dieser Transistoren beeinträchtigen, sind untersucht worden.<sup>[211]</sup> Bei pentacenhaltigen Transistoren mit kurzen Kanälen und großen Stromdichten nimmt die Leistung mit zunehmender Betriebsdauer am stärksten ab. Unter Sauerstoffausschluss, in einer Stickstoffatmosphäre, verläuft die Abnahme viel langsamer, ebenso bei Transistoren, deren Dielektrika für den Niederspannungsbetrieb ausgelegt sind (obwohl sie auch bei hohen Stromdichten funktionieren). Diese Befunde deuten auf eine thermisch induzierte Reaktion zwischen **22** und Sauerstoff hin.<sup>[212]</sup> Bei Raumtemperatur trat in Pentacenschichten, die Sauerstoff ausgesetzt wurden, keine wesentliche Veränderung ein, kleine Mengen an Ozon oxidierten Pentacen aber.<sup>[213]</sup> Wurden pentacenhaltige Feldeffekttransistoren im Dunkeln Sauerstoff ausgesetzt, änderte sich die Schwellenspannung  $V_{th}$  für die Injektion der Löcher nur wenig, die Einwirkung von Sauerstoff und Licht führte dagegen zu erheblichen Abweichungen von  $V_{th}$  und Drain-Strom.<sup>[214]</sup> In FETs auf Kieselgel nahmen in Gegenwart von Feuchtigkeit der Drain-Strom und die Beweglichkeit ab, weil sich Wasser an der Grenzfläche zum Dielektrikum ansammelte.<sup>[215]</sup> Bei Transistoren auf polarem Polyvinylphenol (PVP) nahm der Drain-Strom bei Kontakt mit Feuchtigkeit dagegen reversibel zu.<sup>[216]</sup>

#### 4.4.6. Pentacen als n-Halbleiter

Es wurde versucht, Pentacen (**22**) als n-Halbleiter zu nutzen und so die Vielfalt verfügbarer Halbleiterbauteile zu vergrößern. Theoretisch sollte wegen der ähnlichen Breite der HOMO- und LUMO-Bänder eine effiziente Leitung von Elektronen und Löchern möglich sein.<sup>[217]</sup> Kraftmikroskopische Untersuchungen ergaben, dass sowohl Elektronen als auch Löcher in Inseln in Pentacenmonoschichten injiziert werden können und beide Ladungsträgertypen über die Inseln delokalisiert sind.<sup>[218]</sup> Um ambipolare Transistoren zu erhalten, wurde **22** schon früher als p-Halbleiter in Doppelschichttransistoren eingesetzt, die zumeist Fullerene<sup>[219]</sup> oder Perylendiimid<sup>[220]</sup> als n-Halbleiter enthielten. Entscheidend war hierbei die hohe Beweglichkeit der Löcher (und nicht der Elektronen) in **22**.

Ein Transistor mit **22** als n-Halbleiter wurde erhalten, indem eine 0.6 nm dicke Ca-Schicht auf dem Dielektrikum abgeschieden wurde, die die Elektronensenken an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter auffüllt. Auf diese Ca-Pufferschicht wurde dann **22** als Halbleiter aufgedampft und an der Oberseite mit Ca-Elektroden versehen (Abbildung 20a). In einer Inertgasatmosphäre betrug die Elektronenbeweglichkeit  $0.19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[221]</sup> Analog wurden aus **22** ambipolare Transistoren erhalten (Abbildung 20b), deren Elektrodenanordnung es ermöglicht, die Source- und Drain-Elektroden aus unterschiedlichen Metallkontakten auszuwählen. Bei dieser Konfiguration wurden für Löcher und Elektronen Beweglichkeiten um  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ermittelt.<sup>[222]</sup> Mit einem ähnlichen Ansatz wurde auch ein pentacenhaltiger Inverterschaltkreis hergestellt.<sup>[223]</sup>



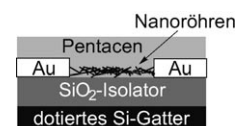
**Abbildung 20.** Pentacen als n-Halbleiter mit Ca-Elektroden und 0.6 nm dicker Ca-Pufferschicht.

Dielektrika mit Hydroxygruppen im Gatter verhindern, dass sich organische Halbleiterpolymere als n-Halbleiter verhalten.<sup>[224]</sup> Dennoch gibt es Berichte über das ambipolare Verhalten von Pentacenschichten, die auf Gattern aus Polyvinylalkohol abgeschieden wurden; die Source- und Drain-Elektroden bestanden dabei aus Gold.<sup>[225]</sup> Entscheidend war der Einsatz eines Dielektrikums mit geeigneter Morphologie an den Elektrodenoberflächen. Im Optimalfall ließ sich sogar die große Energiebarriere zwischen der Goldelektrode und dem LUMO von **22** überwinden (ca. 1.35 eV), und es wurden Transistoren mit Loch- und Elektronenbeweglichkeiten von 0.5 bzw.  $0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erhalten. Aus ambipolaren Bauteilen, die eine Pentacenschicht und einen Polyvinylacetat-Träger enthalten, wurden Inverterschaltkreise hergestellt, in denen Pentacen als einziger Halbleiter vorliegt.<sup>[226]</sup>

#### 4.4.7. Anwendungen und ungewöhnliche Konfigurationen

Dieser Aufsatz befasst sich hauptsächlich mit den Eigenschaften von Pentacen (**22**), doch auch der große Beitrag von **22** zur Entwicklung der Organoelektronik soll nicht unerwähnt bleiben. Da **22** unter milden Bedingungen abgeschieden werden kann, können Filme dieses Halbleiters auf ungewöhnlichen Substraten wie Papier<sup>[227]</sup> oder anderen flexiblen Materialien<sup>[228]</sup> appliziert werden. Transistoren aus **22** wurden auch auf webbaren<sup>[229]</sup> und optischen Fasern aufgebracht,<sup>[230]</sup> und mit Elektroden auf flexiblen Stempeln,<sup>[231]</sup> durch Mikrokontaktdruck<sup>[232]</sup> und Mustertransfer hergestellt.<sup>[233]</sup> Transistoren auf unterschiedlichen Substraten weisen dann ausgezeichnete Eigenschaften auf, wenn die Elektroden aus leitfähigen Polymeren<sup>[234]</sup> oder einwandigen Kohlenstoffnanoröhren bestehen.<sup>[235]</sup> Durch Elektronenstrahlolithographie wurden Transistoren zugänglich, die nur 10–30 nm groß sind.<sup>[236]</sup>

Die Abscheidung einwandiger Nanoröhren im Transistorkanal steigert die Beweglichkeit der Ladungsträger. Dabei wird die Konzentration an Nanoröhren begrenzt, damit sich kein durchgängiges Netzwerk bildet und um Kurzschlüsse zu vermeiden.<sup>[237]</sup> anschließend wird darauf eine Pentacenschicht abgeschieden (Abbildung 21). Die Beweglichkeiten waren bei diesem Vorgehen ungefähr dreimal so hoch wie ohne Nanoröhren.<sup>[238]</sup> Alternativ kann die Zahl der Ladungsträger im Kanal auch durch Dotierung erhöht werden. Das Aufdampfen einer dünnen Schicht des Elektronenakzeptors Tetrafluortetracyanindimethan führt zu Charge-Transfer-Wechselwirkungen, und die Zahl der Ladungsträger in der Halbleiterschicht steigt.<sup>[239]</sup> Wenn man nur



**Abbildung 21.** Transistor auf Pentacenisbasis mit einwandigen Nanoröhren.

einen Teil des Kanals mit der Akzeptorverbindung bedeckt, kann die Schwellenspannung über einen Bereich von 50 V gezielt gesteuert werden.

Pentacenschichten lassen sich durch Neutralcluster-Strahlen,<sup>[240]</sup> Überschallstrahlen<sup>[241]</sup> und UV-Laserpuls-Abscheidung erhalten.<sup>[242]</sup> Bei Molekularstrahlverfahren kann darüber hinaus die kinetische Energie der Pentacenmoleküle beim Auftreffen auf das Substrat gesteuert werden.<sup>[243]</sup> Aktuell versucht man, Materialverluste durch Minimierung des „Oversprays“ zu verringern sowie strukturierte Schichten herzustellen. Durch sorgfältiges Einstellen des Drucks und der Substrattemperatur bei der Abscheidung und die Modifizierung des Dielektrikums gelingt ein selektives Wachstum der Pentacenschicht auf den Bauteilen. Die Beweglichkeit in den erhaltenen Transistoren betrug bis zu  $1.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[244]</sup> Analog zum Tintenstrahldruck werden beim Heißdampfstrahldruck ein Trägergas und eine Düse eingesetzt, um **22** auf das Substrat aufzubringen. Zahlreiche Parameter können dabei variiert werden, um die Auflösung und die Schichtqualität zu optimieren.<sup>[245]</sup> Auf diese Weise wurden Muster mit 1000 dpi Auflösung und Beweglichkeiten bis  $0.25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erhalten.

**22** wurde in bistabilen Speichern<sup>[246]</sup> und Permanent Speichern eingesetzt<sup>[247]</sup> und eignet sich auch für Dioden und Bauteile in RFID-Etiketten,<sup>[248]</sup> Invertoren,<sup>[249]</sup> Ringoszillatoren<sup>[250]</sup> und anderen logischen Schaltkreisen.<sup>[251]</sup> Die Empfindlichkeit von Pentacenschichten für Analyte führte zu Anwendungen in Sensoren.<sup>[252]</sup> Die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit in pentacenhaltigen Bauteilen vom äußeren Druck<sup>[253]</sup> wurde zur Herstellung von Sensoren für mechanische Kräfte und Drücke<sup>[254]</sup> und für flexible Drucksensoren genutzt.<sup>[255]</sup> Schichten aus  $\text{C}_{60}$ , die auf Pentacemonoschichten abgeschieden wurden, weisen eine bessere Benetzbarkeit und Kristallinität auf, und daraus hergestellte Transistoren erreichen Elektronenbeweglichkeiten von  $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[256]</sup> Eine der interessantesten Anwendungen für Transistoren aus **22** sind Aktivmatrix-Bildschirme. Über Prototypen von Flüssigkristall-,<sup>[257]</sup> OLED-<sup>[258]</sup> und elektro-phoretischen Bildschirmen<sup>[259]</sup> wurde bereits berichtet.

#### 4.4.8. Pentacenhaltige Solarzellen

Nach photophysikalischen Untersuchungen<sup>[260]</sup> eignet sich **22** für Solarzellen.<sup>[261]</sup> Über Solarzellen mit einer Pentacen- $\text{C}_{60}$ -Grenzfläche als einzigem Heterokontakt wurde schon berichtet.<sup>[262]</sup> Der Aufbau der Zellen ähnelt dem von Tetracen-Solarzellen (Abbildung 12): Sie enthalten eine 45 nm dicke Pentacenschicht, eine 50 nm dicke  $\text{C}_{60}$ -Schicht und eine 10 nm starke Bathocuproin-Schicht. Bei Bestrahlung ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) lieferten die Zellen einen beachtlichen Kurzschlussstrom von  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ , die Spannung bei offenem Stromkreis betrug 0.363 V und der Füllfaktor 0.5. Der Gesamtwirkungsgrad der Energieumwandlung lag damit bei 2.7 %. Beim Tempern der Pentacen- $\text{C}_{60}$ -Solarzellen nehmen das Flachband(oder Built-in)-Potential geringfügig und der Photostrom (wahrscheinlich wegen einer höheren Ordnung der Moleküle in den Schichten) deutlich zu, und der Wirkungsgrad steigt.<sup>[263]</sup> Wegen der hohen Reaktivität von **22** gegenüber Fullerenen erscheint eine Donor-Akzeptor-Re-

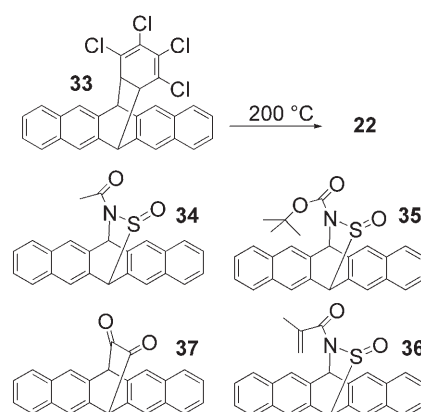
aktion an der Grenzfläche zwischen beiden Schichten möglich; dies könnte für die Lebensdauer der Bauteile kritisch sein. Daher ist die Suche nach anderen Akzeptoren, mit denen **22** kombiniert werden könnte, bereits im Gang. Wie bei ambipolaren Transistoren entsteht bei der gleichzeitigen Abscheidung von **22** und Perylendiimid in der aufgedampften Schicht ein dreidimensionales Netzwerk, das auch zur Umwandlung von Sonnenenergie genutzt werden kann. Bei Messungen während der Bestrahlung mit 1.5 AM in einer inerten Umgebung betrug der Wirkungsgrad 0.54 %.<sup>[264]</sup>

### 4.5. Funktionalisierte Pentacene

#### 4.5.1. Reversible Funktionalisierung

Gegossene Pentacenschichten weisen ähnliche elektronische Eigenschaften auf wie aufgedampfte. Dazu muss eine lösliche Vorstufe gefunden werden, die nach dem Gießprozess in **22** überführt werden kann. Idealerweise sollte die Vorstufe gut Filme bilden und eine Abgangsgruppe enthalten, die hinreichend flüchtig ist und nach der Bildung von **22** unter milden Bedingungen glatt aus der Schicht entfernt werden kann.

1996 berichteten Müllen et al. als erste über die Herstellung eines pentacenhaltigen Bauteils auf diesem Weg (Schema 4).<sup>[265]</sup> Lösungen der Vorstufe **33** bildeten nach



Schema 4. Pentacenderivate mit absplittbaren funktionellen Gruppen.

Aufschleudern auf die Oberfläche eines Feldeffekttransistors mit Unterseitenkontakt hochwertige Filme. Das Erhitzen dieser Schicht auf  $200^\circ\text{C}$  lieferte binnen fünf Sekunden die Acenschicht. Die Beweglichkeiten in den so erhaltenen Transistoren reichten bis  $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , und das An-Aus-Stromverhältnis betrug  $10^6$ . Bei anderen Ansätzen werden N-Sulfonylamidgruppen genutzt (**34–36**), was einige Vorteile hat: eine einfache Synthese der funktionalisierten Pentacene, eine einfache Abspaltung der Abgangsgruppe und die Möglichkeit, die Stoffeigenschaften durch eine Variation des Substituenten an der Amidgruppe gezielt zu verändern. **34** lieferte nach Tempern bei  $200^\circ\text{C}$  Transistoren mit Lochbeweglichkeiten bis  $0.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>[266]</sup> und Filme von **36** sind leicht photostrukturierbar.<sup>[267]</sup> **35** enthält eine ähnliche säurelabile Gruppe, die die Löslichkeit verbessert. Mit **35** und

einem Dotierungsmittel, das bei Bestrahlung eine Säure bildet, gelang die Photostrukturierung der Filme, und es entstanden Transistoren mit Beweglichkeiten bis  $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[268]</sup> Diese löslichen Pentacene wurden in Tintenstrahldruckverfahren<sup>[269]</sup> und zur Herstellung von Bildschirmträgerplatten eingesetzt.<sup>[259]</sup> Mit Licht strukturierbare Pentacenschichten lassen sich auch aus Vorstufen wie dem löslichen Diketon **37** herstellen, deren Löslichkeitssteigernde Gruppen photolytisch abspaltbar sind.<sup>[270]</sup> Bei Bestrahlung mit  $\lambda = 460 \text{ nm}$  entsteht aus **37** Pentacen, und auch Schichten aus Dibrompentacenen lassen sich so in guter Ausbeute erhalten. Die Umsetzung muss zwar unter Inertgas ausgeführt werden, um die Bildung des Endoperoxids zu verhindern, ansonsten eröffnet sie aber einen effizienten Zugang zu dünnen Pentacenschichten bei niedrigen Temperaturen. Zudem kann die Pentacenschicht strukturiert werden, wenn die Reaktion mit einem fokussierten Lichtstrahl lokal ausgelöst wird.<sup>[271]</sup>

#### 4.5.2. Arylpentacene

6,13-Diphenylpentacen (**38**) und 5,7,12,14-Tetraphenylpentacen (**44**) wurden als erste funktionalisierte Pentacene bereits in den 1940ern synthetisiert.<sup>[272]</sup> Im Allgemeinen sind 6,13-Diarylpentacene (wegen der Substituenten an den reaktivsten Kohlenstoffatomen) stabiler und besser löslich als die Stammverbindung.

Dennoch sind die Diarylpentacene reaktive Diene: **38** reagiert schnell mit  $\text{C}_{60}$ . Einige Diarylpentacene<sup>[273]</sup> sind als Dotierungsmittel für rot emittierende OLEDs eingesetzt worden.<sup>[274]</sup> Die externe Quantenausbeute der roten Emission beträgt bei Sättigung bis 1.4 % (für **43**, Abbildung 22).<sup>[274b]</sup> Diarylpentacene kamen auch in Transistoren zur Anwendung. In der Regel führen die Kante-Fläche-Wechselwirkungen in Verbindungen wie **38** (Abbildung 22) zu einer minimalen  $\pi$ -Überlappung und einer entsprechend schlechten Transistorleistung.<sup>[275]</sup> Dagegen nimmt das Dithienylpentacen **40** im Kristall eine  $\pi$ -Stapel-Anordnung ein, und es lassen sich Dünnschichttransistoren mit Beweglichkeiten von  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  herstellen.<sup>[276]</sup>

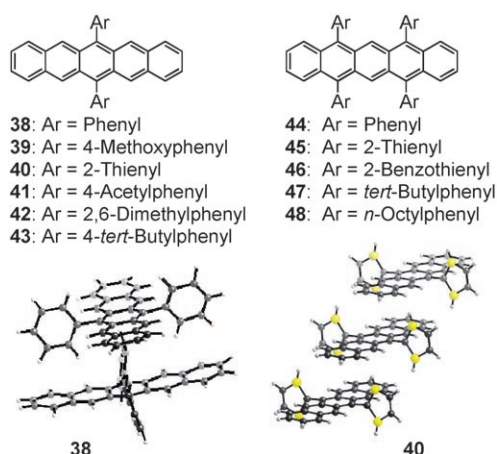
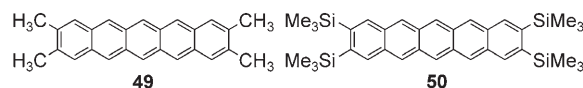


Abbildung 22. Arylsubstituierte Pentacene und die Anordnungen von **38** und **40** im Kristall. Siehe auch die Hintergrundinformationen zu Lit. [276].

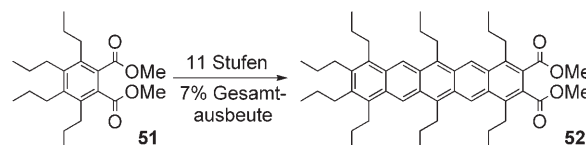
#### 4.5.3. Alkylpentacene

Bislang wurde nur über relativ wenige alkylierte Pentacene berichtet, denn tendenziell sinkt das Oxidationspotential bei der Einführung von Alkylgruppen, und die Stabilität nimmt weiter ab. 2,3,9,10-Tetramethylpentacen (**49**)<sup>[277]</sup> kristallisiert in der für Acene typischen Fischgräten-Anordnung, und nach dem Aufdampfen liefert es Transistoren mit Lochbeweglichkeiten bis  $0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und einem An-Aus-Stromverhältnis von  $6 \times 10^3$ .



2,3,9,10-Tetrakis(trimethylsilyl)pentacen (**50**) ist ein Pentacenderivat ohne Substituenten am zentralen Arenring. **50** hat ein Oxidationspotential von 725 mV (gegen SCE) und ist leicht löslich, allerdings nur wenig stabil und in einer sauerstofffreien Lösung nur eine Woche haltbar. Dies schließt die Herstellung von elektronischen Bauteilen oder eine Bestimmung der Kristallstruktur aus, die Struktur des Hauptzerfallsprodukts (des „Schmetterlingsdimers“) konnte aber ermittelt werden.<sup>[278]</sup>

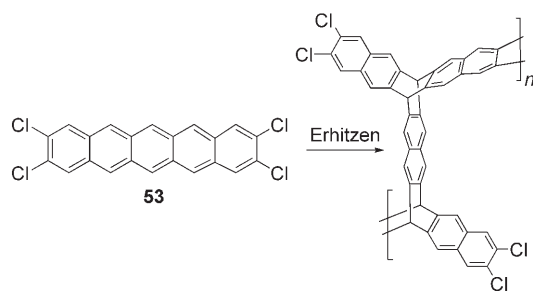
Das alkylierte Pentacen **52** wurde durch eine iterative Synthese erhalten (Schema 5). Ausgehend vom Phthalsäure-ester **51** lieferten wiederholte zirconiumvermittelte Cyclisierungen in einer elfstufigen Reaktionsfolge das Produkt. Die Verbindung **52** ist löslich und stabil genug zur Aufnahme von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, über die sonstigen Eigenschaften ist aber wenig bekannt.<sup>[279]</sup>



Schema 5. Iterative Synthese des Pentacenderivats **52**.

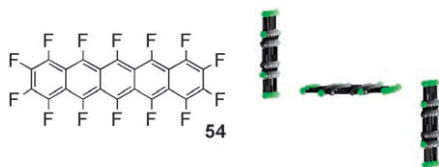
#### 4.5.4. Halogenpentacene

Bei der Suche nach neuen Materialien für organische FETs wurde das Tetrachlorpentacen **53** synthetisiert.<sup>[280]</sup> **53** ist unlöslich und nur schwer charakterisierbar, die Zusammensetzung konnte massenspektrometrisch und durch Verbrennungsanalysen aber hinreichend gesichert werden. Aus **53** wurden keine Transistoren erhalten, weil beim Verdampfen eine Polymerisation eintrat (Schema 6). Thermochemische Studien ergaben, dass **53** schrittweise  $\text{Cl}_2$  abspaltet. Dabei entstehen Dehydroaren-Zwischenstufen, die mit benachbarten Pentacenenmolekülen zu einem Ypten-Kohlenstoffnetzwerk reagieren. Beim Erhitzen über  $900^\circ\text{C}$  geht **53** in einen kohlenstoffreichen Feststoff über, dessen Leitfähigkeit größer als  $5 \text{ Scm}^{-1}$  ist.



**Schema 6.** Poly(pentacene)-Bildung bei der thermischen Zersetzung von 2,3,9,10-Tetrachlorpentacen (**53**).

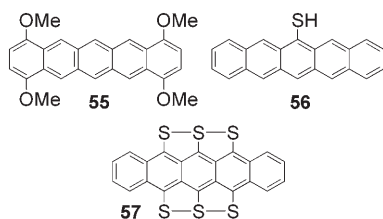
Perfluoropentacen (**54**) kristallisiert ähnlich wie **22** in einem Fischgrätenmuster, der Kante-Fläche-Winkel beträgt aber fast  $90^\circ$  (Abbildung 23; bei **22** nur  $52^\circ$ ).<sup>[281]</sup> Durch die Perfluorierung verschiebt sich das Reduktionspotential um fast 800 mV und nähert sich dem Wert von  $C_{60}$ .<sup>[282]</sup> Transistoren mit **54** verhielten sich wie n-Halbleiter, die Elektronenbeweglichkeit erreichte  $0.22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Es wurde auch über die Synthese und Charakterisierung von Perfluortetracen berichtet.<sup>[283]</sup>



**Abbildung 23.** Kante-Fläche-Wechselwirkungen bei Perfluoropentacen (**54**; CSD-Code: BEZLUO).

#### 4.5.5. Thiopentacene und Pentacenether

Das Oxidationspotential von **22** kann durch Sauerstoff- oder Schwefelsubstituenten, die  $\pi$ -Elektronendonoren sind, erheblich gesenkt werden. 1,4,8,11-Tetramethoxypentacen (**55**) ist mäßig stabil (Lösungen entfärben sich binnen einer Stunde), und im Cyclovoltammogramm treten bei 0.13 V und 0.54 V (gegen Ferrocen/Ferrocenium) zwei reversible Oxidationen auf.<sup>[284]</sup>

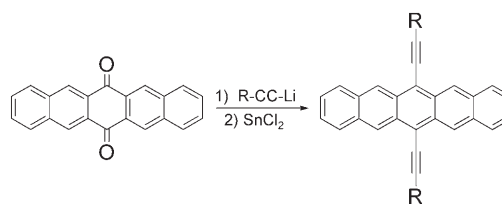


Thiole haben eine hohe Affinität zu Gold. Daher eignet sich 6-Pentacenthiothiol (**56**) zur Beschichtung der Goldelektroden nanoskaliger Dünnschichttransistoren. Auf diese Schicht wurde dann eine Schicht einer Pentacenvorstufe aufgebracht und durch Erhitzen ( $200^\circ\text{C}$ , 2 min) in Pentacen überführt.

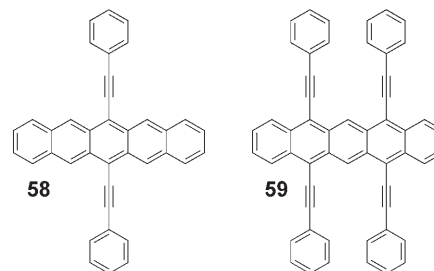
Die Beweglichkeiten innerhalb der Schichten waren in den so erhaltenen FETs um zwei Größenordnungen höher als in Transistoren, deren Elektroden nicht vorbehandelt worden waren.<sup>[285]</sup> Auch Pentacenderivate mit Alkanthiolgruppen an C6 und C13 sind synthetisiert worden, über ihre Verwendung in Bauteilen ist aber nichts bekannt.<sup>[286]</sup> Dagegen ist Hexathiapentacen **57**, das Produkt der Reaktion von **22** mit Schwefel,<sup>[287]</sup> in Transistoren getestet worden. Röntgenographische Analysen ergaben, dass im Kristall von **57** eine starke  $\pi$ -Stapelung auftritt. Die Abstände zwischen den Schwefel-Atomen benachbarter Stapel sind gering. FETs mit Oberseitenkontakt, die aufgedampfte Schichten von **57** enthielten, zeigten Beweglichkeiten bis  $0.04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und An-/Aus-Stromverhältnisse bis  $10^7$ .<sup>[288]</sup>

#### 4.5.6. Ethinylpentacene

Alkinylierte Pentacene sind leicht zugänglich. Der Zusatz von Ethynyllithium (oder einem Ethinyl-Grignard-Reagens) zu Pentacenchinon und die anschließende Umsetzung des auf diesem Wege gebildeten Diols mit Zinn(II)-chlorid liefern in guter Ausbeute das gewünschte Pentacenderivat (Schema 7).

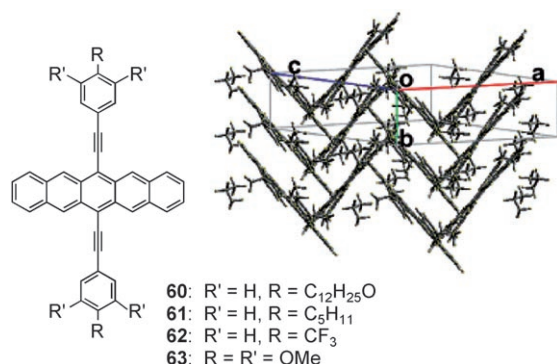


**Schema 7.** Synthese von Ethinylpentacenen.



Die Phenylethinyl-Pentacene **58** und **59** zählen zu den am längsten bekannten funktionalisierten Pentacenen. Sie sind wegen ihrer intensiven roten Fluoreszenz für Chemolumineszenzsysteme interessant.<sup>[289]</sup> Die hoch reaktiven Pentacenderivate lassen sich mit Fullerenen umsetzen, und die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Fullerenaddukte wurden untersucht.<sup>[290]</sup> Später ist auch der Einsatz von Phenylethinyl-Pentacenen in FETs geprüft worden. So wurde das lösliche Hexamethoxyderivat **63** synthetisiert (Abbildung 24), dessen elektronenreiche Gruppen am Ladungstransport beteiligt sein könnten.<sup>[291]</sup> Die Kristallstruktur von **63** ist zwar nicht bekannt, die große bathochrome Verschiebung des Absorp-

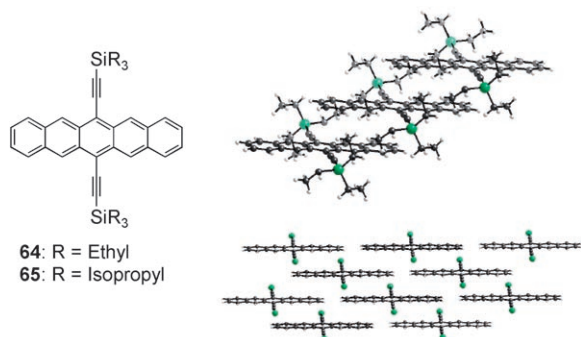




**Abbildung 24.** Auf ihre Eignung für FETs untersuchte Phenylethynylpentacene und die Anordnung von **61** im Kristall (Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [292]. Copyright American Chemical Society, 2006).

tionsmaximums für dünne Schichten (um über 30 nm verglichen mit der Lösung) deutet aber auf starke elektronische Wechselwirkungen im Festkörper hin. Durch Aufschleudern wurden stabile Filme von **63** auf Feldeffekttransistoren erhalten, an denen Beweglichkeiten bis ca.  $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  gemessen wurden. Bei der Suche nach löslichen Pentacenderivaten für FETs wurden auch die Verbindungen **60–62** synthetisiert. **60** und **62** lieferten nach dem Aufbringen als Lösungen keine homogenen Schichten, aber **61** kristallisierte gut. Strukturanalysen an Einkristallen zufolge treten im Festkörper starke  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen auf (Abbildung 24, rechts). Transistoren mit Oberseitenkontakt wiesen Beweglichkeiten bis  $0.52 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  auf.<sup>[292]</sup>

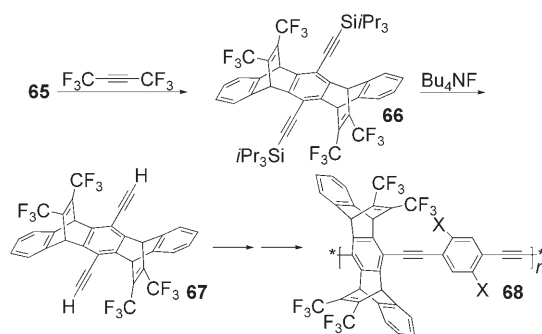
Über annähernd sphärische Trialkylsilylgruppen am Alkinrest kann die Anordnung der Pentacene im Festkörper gesteuert werden. Diese Substituenten steigern zudem die Stabilität und Löslichkeit drastisch,<sup>[293]</sup> in Lösungen und amorphen Schichten dieser Acene bilden sich aber noch immer „Schmetterlingsdimere“.<sup>[294]</sup> Die  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen hängen von der Größe der Substituenten ab. Ist der Durchmesser des Substituenten deutlich kleiner als die Breite des Acens, wie im Trimethylsilyl- und im Triethylsilylderivat (**64**), entstehen eindimensionale  $\pi$ -Stapel (Abbildung 25, oben rechts). Ist der Substituent etwa halb so groß wie das Acen breit ist (z.B. in **65**), ist eine versetzte zweidimensionale Anordnung begünstigt (Abbildung 25,



**Abbildung 25.** Silylthienylpentacene und ihre Anordnung im Kristall bei Anwesenheit kleiner (oben rechts) und großer Substituenten (unten rechts, die Alkylgruppen an den Si-Atomen sind nicht gezeigt).

unten rechts).<sup>[295]</sup> Die zweidimensionalen Strukturen erwiesen sich als optimal für FETs: die Lochbeweglichkeit in Schichten von **65**, die im Vakuum aufgedampft wurden, beträgt bis  $0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>[296]</sup> aus Lösung gewonnene Schichten (die besser kristallisiert sind) erreichen bis  $1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $I_{\text{on/off}} = 10^7$  und  $V_{\text{th}} \approx 3 \text{ V}$ ).<sup>[297]</sup> Die Beweglichkeit ist damit ähnlich groß wie in Einkristallen von **65**, die über der Source- und der Drain-Elektrode vorgefertigter Transistoren gezüchtet wurden.<sup>[298]</sup> **65** ist auch in einer Pentacen-C<sub>60</sub>-Photovoltaikzelle mit einem Wirkungsgrad von 0.52 % bei der Weißlichtumwandlung eingesetzt worden.<sup>[299]</sup> Bei tiefen Temperaturen geht **65** einen Phasenübergang ein,<sup>[300]</sup> und optischen Bestimmungen der Ladungsträgerbeweglichkeit zufolge sind die Transporteigenschaften ähnlich wie bei unsubstituiertem Pentacen,<sup>[301]</sup> sofern die Morphologie der Schicht erhalten bleibt.<sup>[302]</sup> Diese Befunde werden durch Berechnungen der Bandenstruktur gestützt, nach denen im Valenz- und im Leitungsband eine deutliche Dispersion auftritt.<sup>[303]</sup> Vor kurzem wurde gezeigt, dass thermische Bewegungen im Kristall die elektronische Kopplung zwischen den Molekülen merklich verändern. Dies erschwert eine Korrelation der Molekülordnung im Kristall mit den Transporteigenschaften.<sup>[304]</sup> Es gibt Hinweise auf langlebige Senken in photochemisch angeregtem **64**<sup>[305]</sup> und auf eine permanente Photoleitfähigkeit, die von eingefangenen Ladungsträgern herrühren könnte.<sup>[306]</sup>

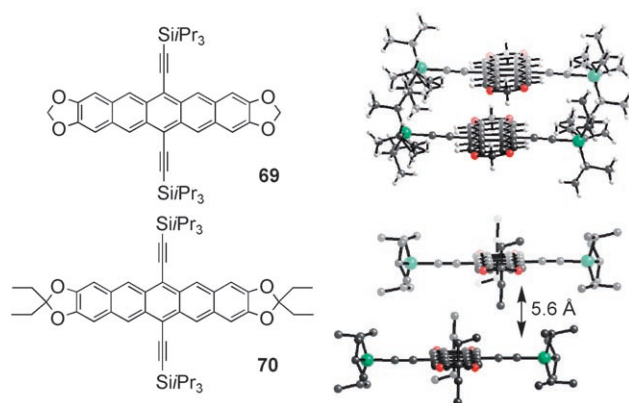
Wegen seiner Dien-Reaktivität wurde **65** als lösliche Vorstufe für die Ypticen-Polymere **68** eingesetzt, die sich gut für organische Sensoren eignen sollten und deren Funktionalisierungsmuster für den Nachweis von niedermolekularen organischen Verbindungen<sup>[307]</sup> oder Biomolekülen<sup>[308]</sup> maßgeschneidert werden kann (Schema 8).<sup>[309]</sup>



**Schema 8.** Synthese eines polymeren Pentacenderivats für den Einsatz in Sensoren. X = Alkyl, Alkoxy, Aryl usw.

#### 4.5.7. Funktionalisierte Ethynylpentacene

Werden an C2, C3, C9 und C10 von 6,13-Diethynylpentacenen weitere Alkyl-<sup>[310]</sup> oder Ethynylgruppen<sup>[311]</sup> eingeführt, ändern sich die Redox Eigenschaften und HOMO-LUMO-Abstände der Verbindungen, über daraus hergestellte FETs wurde aber nicht berichtet. Auch einige stabile Pentacenerether sind bekannt, deren Oxidationspotentiale noch geringer sind (z.T. nur 560 mV gegen SCE; Abbildung 26).<sup>[312]</sup> Das Dioxolan-Pentacen **69** weist interessante

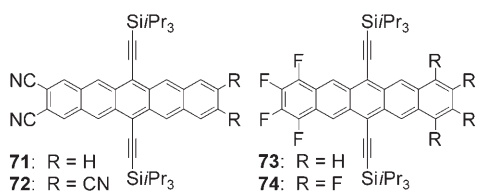


**Abbildung 26.** Pentaceneether **69** und **70** und ihre Anordnung im Kristall.

optische Eigenschaften auf: Die Absorptions- und Emissionsbanden sind gegenüber **65** zu deutlich kürzeren Wellenlängen verschoben, daher tritt die Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von 626 nm auf, die für den Einsatz in rot emittierenden OLEDs günstig ist. Durch die Dioxolan-Endgruppen erhöhte sich die Fluoreszenzquantenausbeute erheblich (60 %).<sup>[313]</sup> Der Einsatz von **69** als rot emittierendes Dotierungsmittel für Alq<sub>3</sub>-OLEDs wird allerdings durch die starken  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen erschwert, die zu einer breiteren Emissionsbande des Festkörpers führt. Alkylgruppen an den Dioxolanringen vergrößern den Abstand zwischen den Pentacenebenen im Festkörper. Aus Alq<sub>3</sub> und **70** wurden Wirt-Gast-OLEDs mit intensiver roter Emission hergestellt, die eine externe Elektrolumineszenz-Quantenausbeute von 3.3 % aufwiesen. Dieser Wert liegt sehr nahe beim theoretischen Maximum<sup>[314]</sup> und der Bestmarke von 3.6 %<sup>[315]</sup> für rote Leuchtdioden mit niedermolekularen organischen Verbindungen.

#### 4.5.8. Elektronenarme Ethinylpentacene

Auf der Suche nach löslichen n-halbleitenden Pentacenen für komplementäre logische Schaltkreise wurde das Ethinylpentacene **71** mit weiteren elektronenziehenden Gruppen funktionalisiert. Die Reduktionspotentiale der nitrilsubstituierten Pentacene **71** und **72** sind deutlich kleiner als bei der Stammverbindung (bis  $-0.49$  V gegen SCE). Wegen der geringen Löslichkeit ließen sich aber keine einheitlichen Schichten aus diesen Verbindungen herstellen, die für die Untersuchung in Transistoren erforderlich wären. Die Löslichkeit der fluorierten Derivate **73** und **74** ist ähnlich niedrig, durch Vakuumabscheidung konnten aber Schichten erhalten werden. Da die Transistoren in Luft vermessen wurden, trat kein n-Halbleiter-Verhalten auf, die Lochbeweglichkeit war



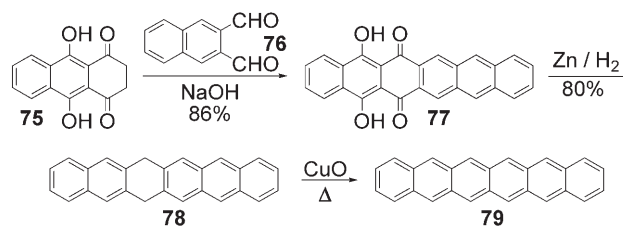
aber proportional zur Zahl der Fluoratome.<sup>[316]</sup> Diese Zunahme resultiert aus dem geringeren Abstand der fluorierten Pentacene-Moleküle im Kristall.

## 5. Höhere Acene

Anders als Naphthalin und Anthracen kommen höhere Acene wie Hexacen und Heptacen nicht in fossilen Energieträgern und auch nicht in Dieselabgasen oder Grillgut vor (wie Tetracen (**1**) und Pentacen), es gibt aber Hinweise auf das Auftreten dieser Verbindungen in Vulkanasche<sup>[317]</sup> und in interstellarem Staub.<sup>[318]</sup> Der Einsatz von höheren Acenen als Pentacen in elektronischen Bauteilen erscheint aussichtsreich: Rechnungen sagen eine Abnahme der Bandlücke und der Umorganisationsenergien sowie eine steigende Zustandsdichte mit zunehmender Länge des Acens voraus. Die Beweglichkeit der Ladungsträger sollte daher zunehmen.<sup>[7]</sup> Höhere Acene als Hexacen sind nicht bekannt, ihre Eigenschaften sind aber vorhergesagt worden, ebenso die elektronischen Charakteristika von Acenpolymeren. Demnach könnte schon Heptacen einen diradikalischen Singulettgrundzustand haben.<sup>[319]</sup> Der HOMO-LUMO-Abstand von Polyacen ist derzeit dagegen weniger präzise fassbar, die Vermutungen reichen von einem potenziellen Supraleiter<sup>[320]</sup> bis zu einem Halbleiter mit relativ großer Bandlücke (0.4 eV).<sup>[321]</sup> Die theoretischen Untersuchungen zur Aromatizität und zu den elektronischen Eigenschaften höherer Acene und dem entsprechenden Polymer wurden kürzlich in einer Übersicht zusammengefasst.<sup>[33]</sup>

### 5.1. Hexacen

Die Synthese, Charakterisierung und Anwendung höherer Acene als Pentacen in elektronischen Bauteilen werden erschwert durch die geringe Löslichkeit, die unzureichende Beständigkeit gegen Licht und Sauerstoff und die extrem aufwändige Synthese. Hexacen wurde erstmals durch eine langwierige Sequenz von Diels-Alder-Reaktionen erhalten, in deren letztem Schritt nicht weniger als 9 Äquivalente H<sub>2</sub> abgespalten wurden.<sup>[322]</sup> Eine neuere Synthese geht vom reduzierten Chinizarin **75** aus, das in guter Ausbeute mit Naphthalin-2,3-dicarboxaldehyd zu Dihydroxyhexacenchinon **77** kondensiert wurde. Eine Reduktion mit Zn/H<sub>2</sub> lieferte Dihydrohexacen **78** und eine Dehydrierung über CuO bei hoher Temperatur im Vakuum dann Hexacen (**79**; Schema 9).<sup>[323]</sup>



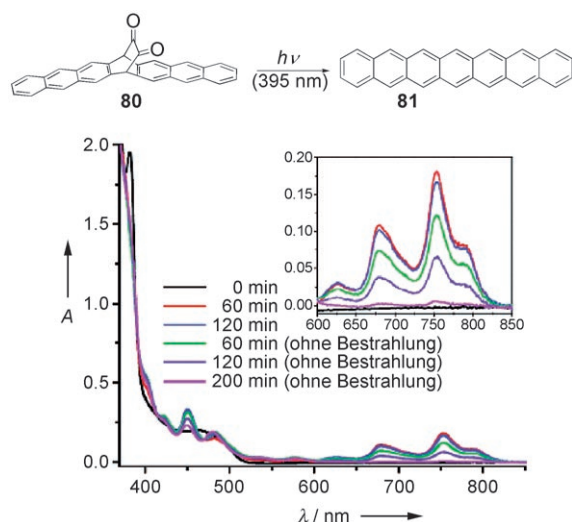
**Schema 9.** Synthese von Hexacen (**79**).

Einkristalle von **79** wurden röntgenographisch untersucht, die erhaltenen Daten ließen aber nur die Aussage zu, dass die Molekülordnung derjenigen von **22** und **1** ähnelt.<sup>[324]</sup> **79** ist ausreichend löslich für die Aufnahme von Absorptionsspektren (von Grund- und angeregtem Triplettzustand), und auch die Spektren des Radikalkations und -anions sowie des Dikations und Dianions wurden gemessen.<sup>[325]</sup> Genauere Untersuchungen wurden durch die geringe Löslichkeit von **79** erschwert, und der Extinktionskoeffizient konnte nicht bestimmt werden. Ein Absorptionsspektrum zwischen 200 und 700 nm wurde in entgastem Siliconöl als Lösungsmittel bei 300 °C erhalten. Blitzphotolytisch wurde **79** in den intermediären Triplettzustand angeregt, dessen Absorption bei 550 nm gemessen wurde. Die Ergebnisse führten zu einer Triplettenergie von ungefähr 50 kJ mol<sup>-1</sup>. Aus einer Auftragung der Triplettenergien gegen die Singulett-Anregungsenergien der Acene von Benzol bis **79** wurde für Nonacen ein Triplett-Grundzustand extrapoliert.

100 nm dicke, durch Vakuumsublimation erhaltene Schichten von Hexacen wurden mit Alkalimetallen und mit Halogenen dotiert. Der Zusatz von I<sub>2</sub> steigerte die Leitfähigkeit bis auf 0.03 Scm<sup>-1</sup>,<sup>[326]</sup> mit Kalium oder Rubidium dotiertes **79** wies dagegen nur Leitfähigkeiten um 10<sup>-5</sup> Scm<sup>-1</sup> auf. Messungen der thermoelektrischen Kraft belegen, dass es sich bei rubidiumdotiertem **79** um einen n-Halbleiter handelt.<sup>[327]</sup>

## 5.2. Heptacen

Höhere Acene als **79** konnten bisher nicht isoliert werden. Zwar berichteten Clar<sup>[328]</sup> und Marshall<sup>[329]</sup> in den 1940ern sowie Bailey und Liao in den 1950ern über Synthesen,<sup>[330]</sup> die ermittelten Daten reichten für einen zweifelsfreien Nachweis aber nicht aus, und keines der Verfahren konnte reproduziert werden. Das Scheitern der Syntheseveruche von Heptacen



**Abbildung 27.** Bildung von Heptacen (**81**) durch Photolyse von **80** in einer dünnen Polymermatrix (oben) und die Absorptionsspektren von **81** in diesen Schichten (unten; Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [333a]. Copyright American Chemical Society, 2006).

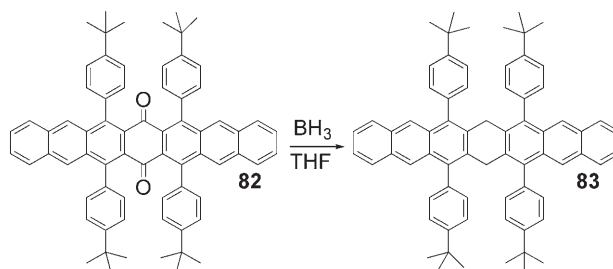
(**81**) in den vergangenen 60 Jahren lässt darauf schließen, dass die Stammverbindungen der höheren Acene wahrscheinlich nicht in reiner Form isoliert werden können.<sup>[331]</sup>

Kürzlich gelang immerhin die Isolierung von photochemisch erzeugtem **81** in einer Polymermatrix. Neckers et al. setzten das Verfahren ein, mit dem auch die Löslichkeit von Pentacen für Transistoranwendungen gesteigert wurde.<sup>[270]</sup> Sie bestrahlten eine Dispersion der Vorstufe **80** (3 mM) in einer PMMA-Matrix mit  $\lambda = 395$  nm (Abbildung 27).<sup>[332]</sup> Die Lebensdauer von **81** in der Matrix betrug weniger als vier Stunden, was die große Reaktivität der Verbindung belegt. Wurde die Bestrahlung in Toluol statt in einer Matrix vorgenommen, ließ sich **81** nicht isolieren. Absorptionsspektren der heptacenhaltigen PMMA-Matrix weisen eine langwellige Absorption bei 760 nm auf. Dieser Wert unterscheidet sich deutlich von Clars Angabe (836 nm),<sup>[328]</sup> passt aber besser zu dem Wert, der aus der Reihe Naphthalin–Hexacen extrapoliert werden kann.

## 5.3. Funktionalisierte höhere Acene

### 5.3.1. Hydroheptacene

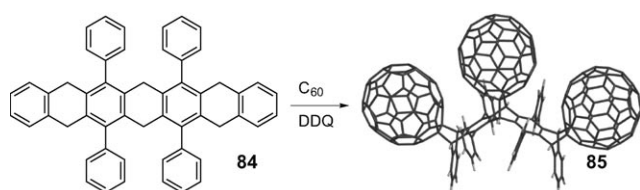
Die niedrige Löslichkeit und Stabilität von **79** und **81** schließen den Einsatz in elektronischen Bauteilen aus, wenn diese Verbindungen nicht durch Einführung funktioneller Gruppen stabilisiert und löslicher gemacht werden. Die erste Hürde ist die Ausarbeitung geeigneter Syntheseverfahren für funktionalisierte Hexacene und Heptacene. Analog zu den Hexacensynthesen durch Dehydrierung wurden einige Hydroheptacene hergestellt, isolierbare Heptacenderivate wurden aber nicht erhalten. Die Reduktion von Heptacenchinon **82** (Schema 10) lieferte Dihydroheptacen **83**, das zwei



**Schema 10.** Reduktion von Tetra(*tert*-butylphenyl)heptacenchinon zum Dihydroheptacenderivat **83**, das intensives blaues Licht emittiert.

elektronisch isolierte Anthraceneinheiten enthält. Derartige Verbindungen emittieren auf Anregung hin effizient blaues Licht und könnten in OLEDs zum Einsatz kommen. Aus ähnlichen Dihydro- und Tetrahydroheptacenen wurden Ypticen-Produkte hergestellt.<sup>[333]</sup>

Fullerene reagieren schnell mit Acenen. Es wurde daher versucht, ein phenyliertes Heptacen zu erzeugen und mit C<sub>60</sub> abzufangen (Schema 11).<sup>[334]</sup> Nach der Umsetzung von Hexahydroheptacenderivat **84** mit DDQ in Gegenwart eines Überschusses an C<sub>60</sub> wurde das Addukt **85** in 20 % Ausbeute isoliert. Es ist zwar möglich, dass in der Lösung zunächst das

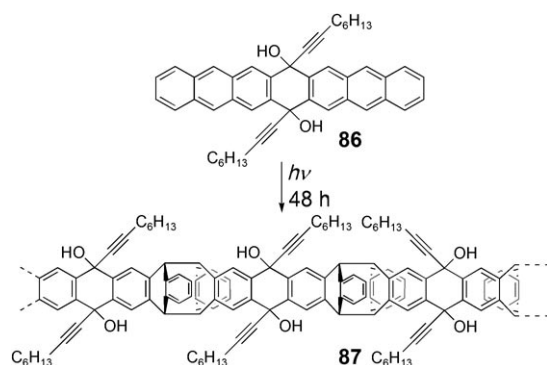


**Schema 11.** Synthese von Tetraphenylheptacen-Tris(fulleren)-Addukt **85**. DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon.

Heptacenderivat entsteht und dieses dann mit dem Fulleren reagiert, wahrscheinlich verlaufen Dehydrierung und Reaktion mit  $C_{60}$  aber schrittweise.

### 5.3.2. Acenchinone

Da die Synthese von **22** und **1** aus den entsprechenden Chinonen gelang, wurden auch höhere Acenchinone als aussichtsreiche Vorstufen angesehen. Zahlreiche bekannte Chinone eignen sich als Vorstufen für Polymere oder IR-Farbstoffe.<sup>[335]</sup> Die Überführung in Heptacen (**81**) oder höhere Acene gelang aber in keinem Fall. Aus den Alkinaddukten **86** von Heptacenchinon wurden durch Bestrahlung einzigartige Polymere wie **87** erhalten (Schema 12).<sup>[336]</sup>

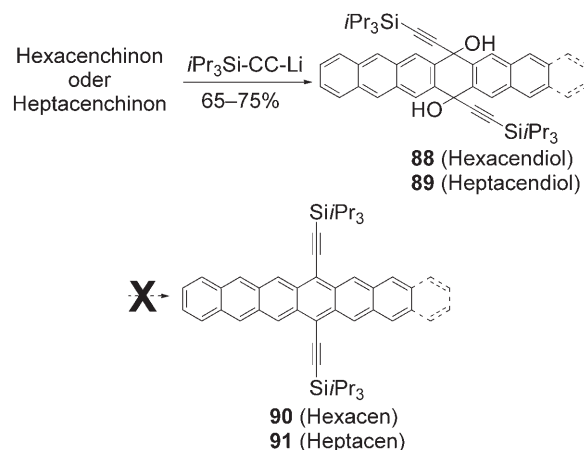


**Schema 12.** Synthese des Leiterpolymers **87** aus dem Monomer **86**, das durch Addition von Alkynyllithium an Heptacenchinon zugänglich ist.

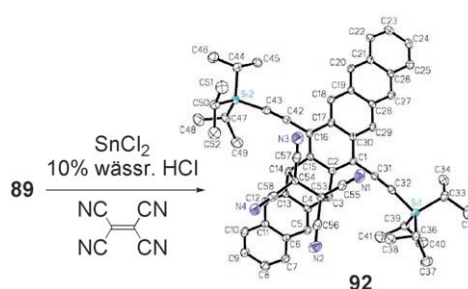
### 5.3.3. Silylethynylheptacene

Silylethynylpentacene sind wesentlich stabiler als die Stammverbindung. Daher wurde dieser Ansatz auf höhere Acene übertragen. Der Zusatz von Lithiumtriisopropylsilylacetylid zu 6,15-Hexacenchinon und 7,16-Heptacenchinon lieferte die erwarteten Diole **88** bzw. **89** in guten Ausbeuten (Schema 13). Alle Versuche, diese Verbindungen in die Acene zu überführen, schlugen aber fehl.<sup>[337]</sup>

Um zu prüfen, ob Heptacen unter den Reaktionsbedingungen entsteht, wurde versucht, aus **89** mit Zinn(II)-chlorid den Sauerstoff abzuspalten (Schema 14). Ein großer Überschuss an Tetracyanethen (TCNE) wurde zugesetzt, um das Heptacen abzufangen. Als Hauptprodukt der Reaktion entstand das TCNE-Addukt **92**.<sup>[338]</sup> Die Position, an der das Dienophil angelagert wurde (der C-Ring von Heptacen), gibt einen klaren Hinweis auf die intermediäre Bildung von



**Schema 13.** Versuch zur Synthese höherer Acene aus Acenchinonen.



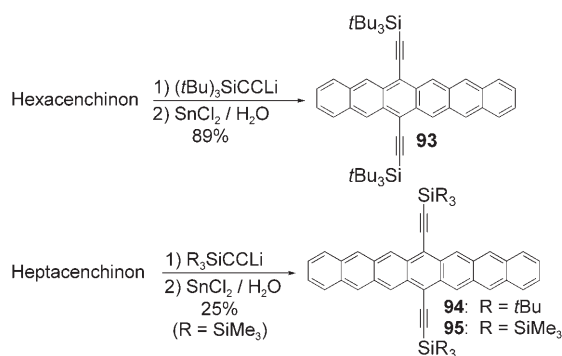
**Schema 14.** Abfangen eines kurzlebigen Heptacenderivats als Tetracyanethen(TCNE)-Addukt **92**.

Heptacen. Hätte TCNE mit den Anthracenchromophoren des Ausgangsstoffs reagiert, so hätte es bevorzugt an deren zentralem Ring addiert,<sup>[339]</sup> und am B-Ring substituiertes Heptacen wäre entstanden.

Die große Reaktionsfähigkeit gegenüber Dienen ist ein wesentlicher Grund für die Instabilität höherer Acene. Um Diels-Alder-Reaktionen zwischen Alkinen und Dienen wie Cyclopentadienon zu verhindern, wurden Triisopropylsilylgruppen eingeführt,<sup>[340]</sup> zum Schutz der sehr reaktiven höheren Acene sind vermutlich aber noch sperrigere Substituenten erforderlich. Diese Annahme wird durch neuere Berichte über Diels-Alder-Reaktionen zwischen Triisopropylsilyl-Alkinen und Heteroheptacenderivaten gestützt worden.<sup>[341]</sup> Mit den größeren Tri-*tert*-butylsilyl-Gruppen als Substituenten am Alkin wurde das stabile lösliche Hexacenderivat **93** erhalten (Schema 15). Der Versuch, das gleiche Alkin zur Synthese von Heptacen **94** einzusetzen, führte zur Bildung einer instabilen Verbindung, die nur UV/Vis-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden konnte. Aus dem Alkin mit den noch größeren Tris(trimethylsilyl)silyl-Resten schließlich entstand das stabile lösliche Heptacenderivat **95**. Das Hexacen **93** bildet tiefgrüne quaderförmige Kristalle, die an der Luft mehrere Monate stabil sind, Heptacen **95** dagegen schwach gelbgrüne Plättchen, die sich nach Wochen langsam zersetzen.<sup>[337]</sup>

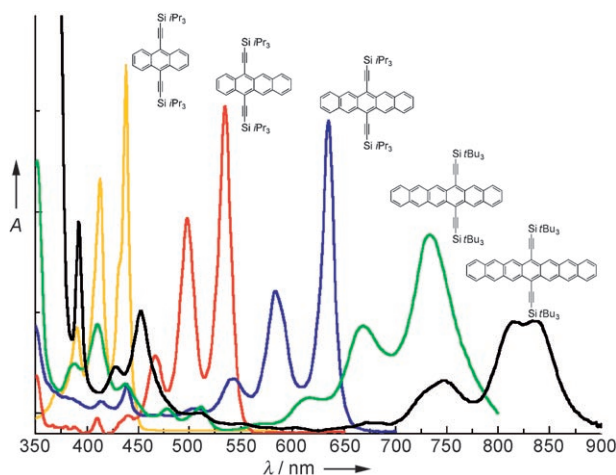
Die langwelligen Absorptionsbanden der Acene **93–95** weisen die charakteristische Feinstruktur auf. Bei den beiden





**Schema 15.** Synthese stabiler und löslicher Hexacen- und Heptacen-derivate.

Heptacenderivaten sind diese Banden allerdings verbreitert, offensichtlich überlappen die Banden zweier Übergänge im Bereich zwischen 800 und 850 nm (zum Beispiel im Absorptionsspektrum von **94**, schwarze Kurve in Abbildung 28). Ein ähnliches Phänomen tritt auch im UV/Vis-Spektrum der vor



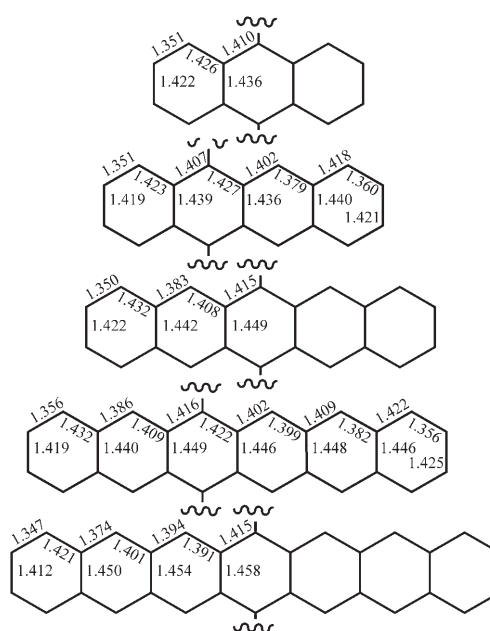
**Abbildung 28.** Absorptionsspektren funktionalisierter Acene.<sup>[337]</sup>

kurzem nachgewiesenen Stammverbindung **81** auf (Abbildung 27). Dieser Verlust der Feinstruktur rührt vermutlich von einer Peierls-Verzerrung des langgestreckten aromatischen Systems her.<sup>[342]</sup> Alternativ könnte auch die große Oberfläche des aromatischen Systems der Heptacene zu einer starken Aggregation der Moleküle führen, und die Absorptionen wären diesen Aggregaten zuzuschreiben. Ähnliches wurde auch für heptacyclische Bis(dioxolano)-Pentacene nachgewiesen.<sup>[312]</sup> Wahrscheinlich führt ein Wechselspiel beider Effekte zur Verbreiterung der Banden, dies wird aber erst nach der Synthese und Charakterisierung weiterer Heptacenderivate aufgeklärt werden können.

Die Absorptionsspektren der homologen Reihe funktionalisierter Acene korrelieren gut mit denen der Stammverbindungen. Die Maxima der längstwelligen Absorptionsbanden der Silylethynyl-Derivate von Anthracen bis Heptacen ( $\lambda_{\text{max}} = 438, 535, 635, 733$  und  $835$  nm) sind gegenüber den Banden der Stammkohlenwasserstoffe um ca. 60 nm zu grö-

ßeren Wellenlängen verschoben ( $\lambda_{\text{max}} = 376, 474, 578$  und  $676$  nm). Der Unterschied zwischen **94** und **81** ( $\lambda_{\text{max}} = 760$  nm) ist etwas größer – wahrscheinlich, weil das Absorptionsspektrum von **81** in einer Polymermatrix aufgenommen wurde. In beiden Verbindungsreihen führt die Anellierung weiterer aromatischer Ringe an den Acenkern zu einer bemerkenswert konstanten bathochromen Verschiebung (100 nm).

Für Hexacen **93** und Heptacen **95** wurden Kristallstrukturanalysen erhalten, die Daten sprechen für das Vorliegen ausgedehnter  $\pi$ -Systeme. Da nun genaue kristallographische Daten für eine homologe Reihe von Acenen vorlagen, konnte der Einfluss der Moleküllänge auf die Bindungslängenalternanz untersucht werden. In Abbildung 29 sind die um die



**Abbildung 29.** Um die Libration korrigierte Bindungslängen (in Å) für die funktionalisierten Acene Anthracen–Heptacen. Bei allen chemisch äquivalenten Bindungen wurden die Mittelwerte der gebildet.

Libration korrigierten Bindungslängen<sup>[343]</sup> von Silylethynyl-substituiertem Anthracen,<sup>[344]</sup> Tetracen,<sup>[86]</sup> Pentacen,<sup>[295]</sup> Hexacen und Heptacen<sup>[337]</sup> wiedergegeben. Die Daten lassen einige Gemeinsamkeiten erkennen. So ist die Bindungslängenalternanz in den äußersten Ringen der Acene am größten. Bei Heptacen sind einige Bindungen fast so kurz wie typische konjugierte Doppelbindungen in nichtaromatischen Verbindungen ( $1.34$  Å). Die Alternanz ist in den zentralen Ringen der Acene am wenigsten ausgeprägt; diese Bindungen sind die längsten in den Molekülen, was häufig als Indiz für eine geringe Aromatizität gewertet wird.<sup>[345]</sup>

In mehreren theoretischen Untersuchungen wurden Acene und Polyacene als zwei miteinander verknüpfte Polyacetylenketten angesehen. Die Rechnungen besagen, dass die Länge der Bindungen zwischen den beiden Ketten mit zunehmender Länge des Acens zunehmen und schließlich einen Wert von  $1.46$  Å erreichen sollte.<sup>[346]</sup> Diese Befunde werden

durch kristallographische Daten gestützt (Abbildung 29): Die Länge der „senkrechten“ Bindung des zentralen Arenrings nimmt von 1.436 (Anthracen) über 1.449 (Pentacen) auf 1.458 Å zu (Heptacen). Auch die Annahme, die Bindungslängenunterschiede glichen sich zum Zentrum der Acenmoleküle hin an, scheint mit den kristallographischen Daten in Einklang zu sein.<sup>[347]</sup> Da funktionelle Gruppen die Ionisierungsenergie, den Singulett-Triplett-Abstand<sup>[293]</sup> und den HOMO-LUMO-Abstand beeinflussen, können Voraussagen zu den elektronischen Verhältnissen nicht ohne weiteres auf die Stammverbindungen übertragen werden. Die verfügbaren Daten sollten aber Voraussagen über höhere und polymere Acene ermöglichen.<sup>[348]</sup>

## 6. Schlussfolgerungen und Ausblick

In den vergangenen 60 Jahren wurden bahnbrechende Fortschritte beim Verständnis elektronischer Vorgänge in organischen Verbindungen erzielt. Dabei wurde auch das Potenzial organischer Halbleiter deutlich, und es wurden Erkenntnisse über den Ladungsträgertransport in organischen Kristallen und über deren photophysikalische Eigenschaften gewonnen. Schon die Arbeiten von Karl und Mitarbeitern verdeutlichten die hohen Anforderungen an die Reinheit, wenn die Eigenschaften der Halbleiter bestimmt werden sollten (gleiches gilt für Silicium-Halbleiter). Damals wurden niedere Acene weitgehend charakterisiert, aber erst die Gewinnung hochreiner Acene und die thermische Aufdampfung geeigneter Schichten ermöglichten einen Einsatz in Transistoren oder Solarzellen. Die Herstellungsverfahren wurden weiter verfeinert und auf die Eigenschaften organischer Halbleiter abgestimmt. Es wurden Gasphasentransportverfahren entwickelt, um große hochwertige Kristalle zu erhalten; damit gelangen auch die Herstellung von Transistoren auf der Oberfläche von Einkristallen und die Bestimmung der Ladungstransports in organischen Halbleiter. Die meisten Probleme in Bezug auf organoelektronische Bauteile bereiten Wechselwirkungen an den Grenzflächen: Hier ist auf eine geeignete Morphologie der organischen Schicht auf einer anorganischen Oberfläche und einen leichten Ladungstransfer zwischen dem organischen Halbleiter und den Metallelektroden zu achten. Deutliche Fortschritte bei der Anwendung organischer Stoffe für elektronische Bauteile bedürfen daher einer intensiven interdisziplinären Forschung.

Je stärker sich die Leistungsfähigkeit elektronischer Bauteile auf Acenbasis derjenigen von amorphem Silicium annäherte, desto mehr rückten die Herstellungskosten in den Blickpunkt. Zahlreiche Methoden zur Verbesserung der Löslichkeit der Acene wurden entwickelt: Es wurden Abgangsgruppen eingeführt, die eine Abscheidung aus einer Lösung ermöglichen und anschließend abgespalten werden können, und die Löslichkeit, Stabilität, Schichtenmorphologie oder Anordnung im Kristall wurden durch im Molekül verbleibende funktionelle Gruppen verändert. Beide Ansätze liefern leistungsfähige Transistoren, und weil sie von gegossenen dünnen Schichten ausgehen, ist die Herstellung im Großmaßstab mit billigen Verfahren wie Sieb- oder Tintenstrahldruck denkbar.

Durch Einführung funktioneller Gruppen wurde die Verarbeitbarkeit von Pentacen verbessert. Dieses Verfahren wurde auf die Synthese höherer Acene wie Heptacen (**81**) übertragen, dessen Existenz nach den widersprüchlichen Berichten von Clar und Marschalk in den 1940ern unklar war. Binnen eines Jahres wurden kürzlich sowohl permanente als auch abspaltbare funktionelle Gruppen in Vorstufen eingeführt. Schließlich wurde Heptacen erhalten, und ein lösliches kristallines Derivat konnte synthetisiert werden. Damit wurden Untersuchungen der Struktur und der elektronischen Eigenschaften dieser Arene möglich.

Höhere Acene sind immer noch wenig erforscht, fortschrittliche Syntheseverfahren ermöglichen aber die Charakterisierung weiterer Derivate. Was die elektronischen Eigenschaften betrifft, stehen höhere Acene wie Pentacen an der Schwelle zur Kommerzialisierung, andere Probleme müssen allerdings noch gelöst werden, bevor Acene amorphes Silicium ersetzen können: Der Einsatz abspaltbarer funktioneller Gruppen erfordert häufig ein Tempern bei hohen Temperaturen, und bei Verbindungen mit permanenten funktionellen Gruppen muss vor der Herstellung großflächiger Bauteile die Homogenität der Schicht sichergestellt sein. Heptacen wurde nun synthetisiert und charakterisiert, Theoretiker erwarten die interessantesten Eigenschaften aber für Nonacen, dessen Synthese die nächste Herausforderung ist. Die beeindruckenden Charakteristika höherer Acene gaben der Arenchemie neue Impulse, die zu besseren Synthesemethoden, neuartigen Verfahren zur Reinigung und zum Züchten von Kristallen und einem besseren Verständnis dieser einzigartigen Verbindungsklasse führen werden.

## 7. Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie
Alq <sub>3</sub>	Tris(chinolin-8-olato)aluminium(III)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
FET	Feldeffekttransistor
FTIR	Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
LCD	Flüssigkristallanzeige
LEFET	Lichtemittierender Feldeffekttransistor
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
OLED	organische Leuchtdiode
OTS	Octadecyltrichlorsilan
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PEDOT/PSS	Poly(ethylenedioxythiophen)/Poly(styrol-sulfonat)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylphenol
RFID	Radiofrequenzidentifizierung
SAM	selbstorganisierte Monoschicht
SCE	Standardkalomelektrode
SCLC	raumladungsbegrenzter Strom
STM	Rastertunnelmikroskopie
TCNE	Tetracyanethen
TES	Triethysilyl
TFT	Dünnschichttransistor

THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TOF	Flugzeit
TTBS	Tri-tert-butylsilyl
TTMSS	Tris(trimethylsilyl)silyl
XRD	Röntgenbeugung

## 8. Addendum (8. November 2007)

Seit dem Verfassen dieses Manuskripts wurden einige Fortschritte in der Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Acenen erzielt: Neue Rubrenderivate wurden synthetisiert und in Bauteilen getestet,<sup>[349]</sup> und neue Synthesen für 2,6,9,13-substituierte Pentacene wurden beschrieben.<sup>[350]</sup> Funktionalisierte Pentacene wie **65** wurden in das Rückgrat konjugierter Polymere integriert<sup>[351]</sup> und durch gesättigte Brücken miteinander verbunden.<sup>[352]</sup> Rechnungen zeigen das Potenzial von stickstoff-<sup>[353]</sup> und nitrilsubstituierten<sup>[354]</sup> Pentacenen als n-Halbleiter. Schließlich wurden die Probleme bei der Synthese arylsubstituierter Hexacene beschrieben, ebenso wie die Isolierung von Hexacen in einer Polymermatrix.<sup>[355]</sup>

*Diese Arbeit wurde durch das Office of Naval Research und das Advanced Carbon Nanotechnology Program der University of Kentucky gefördert. Der Autor dankt Prof. Tom Jackson, Pennsylvania State University, für die Grafiken auf dem Vortitelbild und Dr. Sean Parkin, University of Kentucky, für hilfreiche Diskussionen zur Polymorphie des Pentacens.*

Eingegangen am 2. Oktober 2006

Online veröffentlicht am 28. November 2007

Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Seeheim-Jugenheim

- [1] Y. Ruiz-Morales, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 11283.
- [2] N. Karl in *Crystals, Growth, Properties, and Applications*, Bd. 4 (Hrsg.: H. C. Freyhardt), Springer, Berlin, **1980**.
- [3] W. Warta, N. Karl, *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 1172.
- [4] N. Karl, *Chem. Scr.* **1981**, 17, 201.
- [5] Eine neuere Übersicht zu Ladungstransportmessungen: N. Karl, *Synth. Met.* **2003**, 133, 649.
- [6] W.-Q. Deng, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8614.
- [7] a) Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 3764; b) K. Hannewald, P. A. Bobbert, *AIP Conf. Proc.* **2005**, 772, 1101.
- [8] G. Brocks, J. van den Bring, A. Morpurgo, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 146405.
- [9] K. Hummer, C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 081202; siehe auch J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4971.
- [10] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Bd. 1, Academic Press, New York, **1964**.
- [11] J. H. Schön, C. Kloc, A. Dodabalapur, B. Batlogg, *Science* **2000**, 289, 599.
- [12] J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Nature* **2000**, 406, 702.
- [13] J. H. Schön, S. Berg, C. Kloc, B. Batlogg, *Science* **2000**, 287, 1022.
- [14] M. R. Beasley, S. Datta, H. Kogelnik, H. Kroemer, D. Monroe. *Report of the Investigation Committee on the Possibility of Scientific Misconduct in the Work of Hendrik Schön and Co-authors*. [http://publish.aps.org/reports/\(DOI: 10.1103/aps.reports.lucent\)](http://publish.aps.org/reports/(DOI: 10.1103/aps.reports.lucent).). Lucent Technologies/American Physical Society, September 2002.
- [15] Beispiele für zurückgezogene Beiträge: a) *Science* **2002**, 298, 961; b) *Nature* **2003**, 422, 93.
- [16] Eine aktuelle Übersicht zu diesem Thema: *Printed Organic and Molecular Electronics* (Hrsg.: D. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, J. Zhang), Springer, Berlin, **2005**.
- [17] H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2411.
- [18] Eine aktuelle Übersicht: A. Facchetti, *Mater. Today* **2007**, 10, 28; siehe auch: a) F. Würthner, R. Schmidt, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 793; b) G. Witte, C. Wöll, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1889; c) C. Ziegler, D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Hrsg.: D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 183–282.
- [19] Eine Übersicht mit zahlreichen Vorschlägen für Anwendungen der Organoelektronik: a) T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muires, D. Haase, D. E. Vogel, S. D. Theiss, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4413; b) H. E. Katz, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4748; c) S. R. Forrest, *Nature* **2004**, 428, 911.
- [20] F. Liao, C. Chen, V. Subramanian, *Sens. Actuators B* **2005**, 107, 849.
- [21] G. Li, V. Shrotriya, I. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864.
- [22] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913; eine Übersicht: N. K. Patel, S. Cina, J. H. Burroughes, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2002**, 8, 346.
- [23] Mikrowellenuntersuchungen über Pentacen: A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 023703; eine Übersicht zu dieser Technik: J. M. Warman, M. P. de Haas, G. Dicker, F. G. Grozema, J. Piris, M. G. Debijs, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4600.
- [24] M. C. Beard, G. M. Turner, C. A. Schmuttenmaer, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 15764.
- [25] W. Warta, R. Stehle, N. Karl, *Appl. Phys. A* **1985**, 36, 163.
- [26] D. C. Hoesterey, G. M. Letson, *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, 24, 1609.
- [27] M. Campos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1972**, 18, 105.
- [28] a) A. Geurst, *Phys. Status Solidi* **1966**, 15, 107; R. Zuleeg, P. Knoll, *Appl. Phys. Lett.* **1967**, 11, 183; b) O. D. Jurchescu, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 122101.
- [29] M. A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids* (Hrsg.: H. G. Booker, N. DeClaris), Academic Press, New York, **1970**.
- [30] a) P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D* **1970**, 3, 151; b) P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, J. J. M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 3308; c) S. Nespurek, J. Sworakowski, *J. Appl. Phys.* **1980**, 51, 2098; d) F. Schauer, S. Nespurek, H. Valerian, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 880.
- [31] R. W. I. de Boer, M. Jochemsen, T. M. Klapwijk, A. F. Morpurgo, J. Niemax, A. K. Tripathi, J. Pflaum, *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 1196.
- [32] J. R. Sheats, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1974.
- [33] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4891.
- [34] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5028.
- [35] K. Wiberg, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5720.
- [36] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, **1970**.
- [37] S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4245.
- [38] J. M. Robertson, V. C. Sinclair, J. Trotter, *Acta Cryst.* **1961**, 14, 697.52.
- [39] P. B. Maciejczyk, J. H. Offenberger, J. Clemente, M. Blaustein, G. D. Thurston, L. C. Chen, *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 5283.
- [40] Y. A. Elhassaneen, *Nutrition Res.* **2004**, 24, 435.
- [41] a) J. Fritzche, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1867**, 69, 1035; b) H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639.



- [42] a) J. J. Schneider, D. Wolf, C. W. Lehmann, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 625; b) T. Murahashi, M. Fujimoto, M.-a. Oka, Y. Hashimoto, T. Uemura, Y. Tatsumi, Y. Nakao, A. Ikeda, S. Sakaki, H. Kurosawa, *Science* **2006**, 313, 1104.
- [43] T. Takenobu, T. Takano, M. Shiraishi, Y. Murakami, M. Ata, H. Kataura, Y. Achiba, Y. Iwasa, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 683.
- [44] Z. Rang, A. Haraldsson, D. M. Kim, P. P. Ruden, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2731.
- [45] I. Shirovani, Y. Kamura, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1974**, 28, 345.
- [46] A. M. Pivovar, J. E. Curtis, J. B. Leao, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, *Chem. Phys.* **2006**, 325, 138.
- [47] J. Kalinowski, J. Godlewski, R. Jankowiak, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 43, 127.
- [48] E. Venuti, R. G. Della Valle, L. Farina, A. Brillante, M. Masino, A. Girlando, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 104106.
- [49] Ein aktueller Überblick über Einkristalluntersuchungen: C. Reese, Z. Bao, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 329.
- [50] N. Karl, *Crystals, Growth, Properties and Applications*, Bd. 4 (Hrsg.: H. C. Freyhardt), Springer, Berlin, **1980**, S. 1–100.
- [51] a) C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth* **1997**, 182, 416; b) R. A. Laudise, C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, *J. Cryst. Growth* **1998**, 187, 449.
- [52] Eine detaillierte Übersicht zum Kristallwachstum und zu elektronischen Bauteilen: R. W. I. de Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, V. Podzorov, *Phys. Status Solidi A* **2004**, 201, 1302.
- [53] G. Goldmann, S. Haas, C. Krellner, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 2080.
- [54] J. Pflaum, J. Niemax, A. K. Tripathy, *Chem. Phys.* **2006**, 325, 152.
- [55] N. Karl, K.-H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle, H.-M. Uhde, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, 17, 2318.
- [56] R. W. I. de Boer, M. Jochemsen, T. M. Klapwijk, A. F. Morpurgo, J. Niemax, A. K. Tripathy, J. Pflaum, *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 1196.
- [57] a) R. W. I. de Boer, A. F. Morpurgo, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 073207; b) J. Reynaert, K. Poot, V. Arkhipov, G. Borghs, P. Heremans, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 063711.
- [58] a) J. Reynaert, V. I. Arkhipov, G. Borghs, P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 603; b) V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, H. Bassler, *J. Appl. Phys.* **1998**, 84, 848.
- [59] U. Sondermann, A. Kutoglu, H. Bässler, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1735.
- [60] V. Podzorov, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1739.
- [61] V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 3504.
- [62] a) R. W. I. de Boer, T. M. Klapwijk, A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 4345; b) C. R. Newman, R. J. Chesterfield, J. A. Merlo, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 422.
- [63] D. J. Gundlach, L.-L. Jia, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* **2001**, 22, 571.
- [64] J. Takeya, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Kobayashi, Y. Iwasa, T. Mitani, C. Goldmann, C. Krellner, B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5078.
- [65] a) A. R. Völkel, R. A. Street, D. Knipp, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 195336; b) K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid, G. Schitter, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 6431; c) K. P. Pernstich, C. Goldmann, C. Krellner, D. Oberhoff, D. J. Gundlach, B. Batlogg, *Synth. Met.* **2004**, 146, 325.
- [66] a) M. J. Panzer, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 203504; b) J. Takeya, K. Yamada, K. Hara, K. Shiget, K. Tsukagoshi, S. Ikehata, Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 112102.
- [67] R. Zeis, C. Besnard, T. Siegrist, C. Schlockerman, Z. Chi, C. Kloc, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 244.
- [68] D. A. da Silva Filho, E.-G. Kim, J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1072.
- [69] a) V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 086602; b) E. Menard, V. Podzorov, S.-H. Hur, A. Gaur, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 2097.
- [70] a) D. E. Henn, W. G. Williams, *J. Appl. Crystallogr.* **1971**, 4, 256; b) W. H. Taylor, *Z. Kristallogr.* **1936**, 93, 151; c) S. A. Akopyan, R. L. Avoyan, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **1962**, 3, 602.
- [71] O. D. Jurchescu, A. Meetsma, T. T. M. Palstra, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2006**, 62, 330.
- [72] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science* **2004**, 303, 1644.
- [73] V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers, M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 226601.
- [74] J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, Y. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 1393.
- [75] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 033505.
- [76] C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, J. M. Shaw, *Science* **1999**, 283, 822.
- [77] G. Horowitz, X.-Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *Synth. Met.* **1992**, 51, 419.
- [78] D. J. Gundlach, J. A. Nichols, L. Zhou, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2925.
- [79] C. Ciccoira, F. Santato, F. Dinelli, R. Biscarini, M. Zamboni, M. Muccini, P. Heremans, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 375.
- [80] G. H. Sarova, M. N. Berban-Santos, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 397, 402.
- [81] S. Taillemitte, D. Fichou, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4981.
- [82] C.-W. Chu, Y. Shao, V. Shrotriya, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 243506.
- [83] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 157406.
- [84] S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2. Aufl., Dekker, New York, **1993**.
- [85] R. W. T. Higgins, A. P. Monkman, H.-G. Nothofer, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 857.
- [86] S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4245.
- [87] J. Reichwagen, H. Hopf, A. Del Guerso, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1899.
- [88] a) J. Reichwagen, H. Hopf, A. Del Guerso, C. Belin, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, *Org. Lett.* **2005**, 7, 971; b) A. Del Guerso, A. G. L. Olive, J. Reichwagen, H. Hopf, J.-P. Desvergne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17984.
- [89] a) J. Reichwagen, H. Hopf, J.-P. Desvergne, A. Del Guerso, H. Bouas-Laurent, *Synthesis* **2005**, 3505; b) J.-P. Desvergne, A. Del Guerso, H. Bouas-Laurent, C. Belin, J. Reichwagen, H. Hopf, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 707.
- [90] G. S. Tulevski, Q. Miao, M. Fukuto, R. Abram, B. Ocko, R. Pindak, M. L. Steigerwald, C. R. Kagan, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15048.
- [91] H. Moon, R. Zeis, E.-J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15322.
- [92] Z. Chen, P. Müller, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2006**, 8, 273.
- [93] Q. Miao, M. Lefenfeld, T.-Q. Nguyen, T. Siegrist, C. Kloc, C. Nuckolls, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 407.
- [94] A. M. Müller, Y. S. Avlasevich, K. Müllen, C. J. Bardeen, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 421, 518.
- [95] a) J. A. Merlo, C. R. Newman, C. P. Gerlach, T. W. Kelley, D. V. Muires, S. Fritz, M. F. Toney, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3997; b) M. Roth, M. Rehahn, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, 871E, 16.29.1-6. Siehe auch: M. Rehahn, M. Roth, H. von



- Seggern, R. Schmechel, M. Ahles, Patent WO/2007/000268, **2007**.
- [96] a) S. Kowarik, A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, J. Pflaum, L. Cavalcanti, O. Konovalov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1834; b) D. Käfer, L. Ruppel, G. Witte, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 166602.
- [97] N. Stingelin-Stutzmann, E. Smits, H. Wondergem, C. Tanase, P. Plom, P. Smith, D. De Leeuw, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 601.
- [98] A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, M. M. Ling, S. Liu, R. J. Tseng, C. Reese, M. E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl, Z. Bao, *Nature* **2006**, *444*, 913.
- [99] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- [100] N. Niiegorodov, D. P. Winkoup, *Spectrochim. Acta Part A* **1997**, *53*, 2013.
- [101] H.-H. Perkampus, I. Sandeman, C. J. Timmons, *DMS UV Atlas of Organic Compounds*, Verlag Chemie, Weinheim, **1971**.
- [102] a) W. E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 2535; b) M. Orrit, J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 2716; c) W. P. Ambrose, W. E. Moerner, *Nature* **1991**, *349*, 225.
- [103] a) Y. Durand, A. Bloëß, A. M. van Oijen, J. Köhler, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 232; b) J. Köhler, J. A. J. M. Disselhorst, M. C. J. M. Donckers, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, W. E. Moerner, *Nature* **1993**, *363*, 242; c) J.-L. Ong, D. J. Sloop, T.-S. Lin, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7833.
- [104] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 705.
- [105] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 289.
- [106] a) D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3399; b) C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, A. Meetsma, J. L. de Boer, T. T. M. Palstra, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2001**, *57*, 939.
- [107] a) E. Venuti, R. G. Della Valle, A. Brillante, M. Masino, A. Girlando, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2128; b) R. G. Della Valle, E. Venuti, A. Brillante, A. Girlando, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 807.
- [108] a) L. Farina, A. Brillante, R. G. Della Valle, E. Venuti, M. Amboage, K. Syassen, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 490; b) R. G. Della Valle, A. Brillante, L. Farina, E. Venuti, M. Masino, A. Girlando, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *416*, 145.
- [109] R. A. Hawley-Fedder, M. L. Parsons, F. W. Karasek, *J. Chromat.* **1987**, *387*, 207.
- [110] M. S. De Vries, K. Reihs, H. R. Wendt, W. G. Golden, H. E. Hunziker, R. Fleming, E. Peterson, S. Chang, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 933.
- [111] W. Reid, F. Anthöfer, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 604.
- [112] E. P. Goodings, D. A. Mitchard, G. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 1310.
- [113] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 664.
- [114] T. Minakata, Y. Natsume, *Synth. Met.* **2005**, *153*, 1.
- [115] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179.
- [116] O. Berg, E. L. Chronister, T. Yamashita, G. W. Scott, R. M. Sweet, J. Calabrese, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2451.
- [117] G. P. Miller, J. Briggs, J. Mack, P. A. Lord, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4199.
- [118] R. A. B. Devine, M.-M. Ling, A. B. Mallik, M. Roberts, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 151907.
- [119] V. I. Arkhipov, V. A. Kolesnikov, A. I. Rudenko, *J. Phys. D* **1984**, *17*, 1241.
- [120] J. Cornil, J. P. Calbert, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1250.
- [121] N. E. Gruhn, D. A. da Silva Filho, T. G. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7918.
- [122] Y. Olivier, V. Lemaure, J. L. Brédas, J. Cornil, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6356.
- [123] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5804.
- [124] A. Troisi, G. Orlandi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1849.
- [125] A. Troisi, G. Orlandi, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4065.
- [126] T. Minakata, I. Nagoya, M. Ozaki, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 7354.
- [127] T. Ito, T. Mitani, T. Takenobu, Y. Iwasa, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 609.
- [128] B. Fang, H. Zhou, I. Honma, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 261909.
- [129] a) B. Fang, H. Zhou, I. Honma, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 204718; b) B. Fang, H. Zhou, I. Honma, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 023102.
- [130] A. Brillante, J. Bilotti, R. G. Della Valle, E. Venuti, M. Masino, A. Girlando, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2549.
- [131] J. Takeya, C. Goldmann, S. Haas, K. P. Pernstich, B. Ketterer, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 5800.
- [132] V. Y. Butko, X. Chi, D. V. Lang, A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 4773.
- [133] R. He, X. Chi, A. Pinczuk, D. V. Lang, A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 211117.
- [134] L. B. Roberson, J. Kowalik, L. M. Tolbert, C. Kloc, R. Zeis, X. Chi, R. Fleming, C. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3069.
- [135] C. C. Mattheus, J. Baas, A. Meersma, J. L. de Boer, C. Kloc, T. Siegrist, T. T. M. Palstra, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, *58*, 1229.
- [136] O. D. Jurchescu, M. Popinciuc, B. J. van Wees, T. T. M. Palstra, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 688.
- [137] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061.
- [138] O. D. Jurchescu, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 122101.
- [139] J. Y. Lee, S. Roth, Y. W. Park, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 252106.
- [140] G. A. de Wijs, C. C. Mattheus, R. A. de Groot, T. T. M. Palstra, *Synth. Met.* **2003**, *139*, 109.
- [141] C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 063501.
- [142] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 052102.
- [143] Eine aktuelle Übersicht zu organischen Transistoren und Bauteilen: a) G. Horowitz, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1946; b) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436; c) Z. Bao, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 227.
- [144] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.
- [145] a) G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, F. Garnier, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 1127; b) G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *Synth. Met.* **1992**, *51*, 419.
- [146] a) C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 2501; b) Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *Ann. Dev. Res. Conf. Dig.* **1996**, 80.
- [147] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Trans. Electron Devices* **1997**, *44*, 1325.
- [148] S. F. Nelson, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1854.
- [149] I. Kymissis, C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, *IEEE Trans. Electron Devices* **2001**, *48*, 1060.
- [150] P. V. Pesavento, R. J. Chesterfield, C. R. Newman, C. D. Frisbie, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 7312.
- [151] C. R. Newman, R. J. Chesterfield, M. J. Panzer, C. D. Frisbie, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 084506.
- [152] M.-M. Ling, Z. Bao, D. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 033502.
- [153] T. Sekitani, Y. Takamatsu, S. Nakano, T. Sakurai, T. Someya, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 253508.

- [154] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2542.
- [155] R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K.-C. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4497.
- [156] a) I. P. M. Bouchoms, W. A. Schoonveld, J. Vrijmoeth, T. M. Klapwijk, *Synth. Met.* **1999**, *104*, 175; b) C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, G. T. Oostergetel, A. Meetsma, J. L. de Boer, T. T. M. Palstra, *Synth. Met.* **2003**, *138*, 475.
- [157] D. J. Gundlach, T. N. Jackson, D. G. Schlom, S. F. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3302.
- [158] C. C. Mattheus, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, T. T. M. Palstra, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6323.
- [159] a) K. O. Lee, T. T. Gan, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *51*, 120; b) R. Eiermann, G. M. Parkinson, H. Baessler, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 544.
- [160] A. C. Mayer, R. Ruiz, H. Zhou, R. L. Headrick, A. Kazimirov, G. G. Malliaras, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 205307.
- [161] A. C. Mayer, R. Ruiz, R. L. Headrick, A. Kasimirov, G. G. Malliaras, *Org. Electron.* **2004**, *5*, 257.
- [162] S. E. Fritz, S. M. Martin, C. D. Frisbie, M. D. Ward, M. F. Toney, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4084.
- [163] H. Yang, T. J. Shin, M.-M. Ling, K. Cho, C. Y. Ryu, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11542.
- [164] a) R. Ruiz, A. Papadimitratos, A. C. Mayer, G. G. Malliaras, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1795; b) S. Jung, Z. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 083505.
- [165] L. F. Drummy, P. K. Miska, D. Alberts, N. Lee, D. C. Martin, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6066.
- [166] a) J. H. Kang, X.-Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3248; b) G. E. Thayer, J. T. Sadowski, F.-J. Meyer zu Heringdorf, T. Sakurai, R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 256106.
- [167] F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuter, R. M. Tromp, *Nature* **2001**, *412*, 517.
- [168] K. P. Weidkamp, C. A. Hacker, M. P. Schwartz, X. Cao, R. M. Tromp, R. J. Hamers, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11142.
- [169] Beispiele: M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schuetz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, F. Stellacci, *Nature* **2004**, *431*, 963.
- [170] a) C. D. Dimitrakopoulos, I. Kyymissis, S. Purushothaman, D. A. Neumayer, P. R. Duncombe, R. B. Laibowitz, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1372; b) C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kyymissis, A. Callegari, J. M. Shaw, *Science* **1999**, *283*, 822.
- [171] S. Steudel, S. De Vusser, S. De Jonge, D. Janssen, S. Verlaak, J. Genoe, P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4400.
- [172] S. Fritz, T. W. Kelly, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10574.
- [173] Y. Jin, Z. Rang, M. I. Nathan, P. P. Ruden, C. R. Newman, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4406.
- [174] a) D. Knipp, R. A. Street, A. Völkel, J. Ho, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 347; b) S. Y. Yang, K. Shin, C. E. Park, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1806.
- [175] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, D. de Leeuw, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4543.
- [176] K. Shankar, T. N. Jackson, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 2003.
- [177] a) L. A. Majewski, R. Schroeder, M. Grell, P. A. Glarvey, M. L. Turner, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 5781; b) G. Horowitz, P. Lang, M. Mottaghi, H. Aubin, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1069.
- [178] J.-M. Kim, J.-W. Lee, J.-K. Kim, B.-K. Ju, J.-S. Kim, Y.-H. Lee, M.-H. Oh, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 6368.
- [179] K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid, G. Schitter, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 6431.
- [180] R. Schroeder, J. A. Majewski, M. Grell, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1004.
- [181] M. J. Panzer, C. R. Newman, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 103503.
- [182] M. J. Panzer, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6960.
- [183] Ein Überblick: H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 605.
- [184] F. Amy, C. Chan, A. Kahn, *Org. Electron.* **2005**, *6*, 85.
- [185] P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Park, B. A. Parkinson, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 3010.
- [186] P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Park, B. A. Parkinson, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2253.
- [187] J. Reynaert, V. I. Arkhipov, G. Borghs, P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 603.
- [188] N. J. Watkins, L. Yan, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4384.
- [189] J. Zaumseil, K. W. Baldwin, J. A. Rogers, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 6117.
- [190] N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson, A. Elschner, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 70.
- [191] N. Koch, A. Elschner, J. Schwartz, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2281.
- [192] D. J. Gundlach, L. Zhou, J. A. Nichols, T. N. Jackson, P. V. Necliudov, M. S. Shur, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 024509.
- [193] P. V. Pesavento, K. P. Puntambekar, C. D. Frisbie, J. C. McKeen, P. P. Ruden, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 094504.
- [194] W.-K. Kim, J.-L. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 262102.
- [195] W. S. Hu, Y. T. Tao, Y. J. Hsu, D. H. Wei, Y. S. Wu, *Langmuir* **2005**, *21*, 2260.
- [196] a) N. Koch, A. Elschner, R. L. Johnson, J. P. Rabe, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *244*, 593; b) N. Koch, A. Elschner, J. P. Rabe, R. L. Johnson, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 330.
- [197] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [198] D. J. Gundlach, L. Jia, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* **2001**, *22*, 571.
- [199] K. S. Pyo, C. K. Song, *Thin Solid Films* **2005**, *485*, 230.
- [200] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sergeant, A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 086802.
- [201] B. Nickel, R. Barabash, R. Ruiz, N. Koch, A. Kahn, L. C. Feldman, R. F. Haglund, G. Scoles, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 125401.
- [202] a) R. A. Street, D. Knipp, A. R. Völkel, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1658; b) A. R. Völkel, R. A. Street, D. Knipp, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 195336.
- [203] E. M. Muller, J. A. Marohn, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1410.
- [204] G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1046.
- [205] A. Di Carlo, F. Placenza, A. Bolognesi, B. Stadlober, H. Maresch, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 263501.
- [206] K. Puntambekar, J. Dong, G. Haugstad, C. D. Frisbie, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 879.
- [207] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sergeant, A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 076601.
- [208] D. B. A. Rep, A. F. Morpurgo, W. G. Sloof, T. M. Klapwijk, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 2082.
- [209] J. H. Kang, D. da Silva Filho, J.-L. Brédas, X.-Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 152115.
- [210] J. B. Chang, V. Subramanian, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 233513.
- [211] C. Pannemann, T. Dieckmann, U. Hilleringmann, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1999.
- [212] C. R. Kagan, A. Afzali, T. O. Graham, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 193505.
- [213] A. Vollmer, O. D. Jurchescu, I. Arfaoui, I. Salzmänn, T. T. M. Palstra, P. Rudolf, J. Niemax, J. Pflaum, J. P. Rabe, N. Koch, *Eur. Phys. J. E* **2005**, *17*, 339.
- [214] S. Ogawa, T. Naijo, Y. Kimura, H. Ishii, M. Niwano, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 252104.
- [215] D. Li, E.-J. Borkant, R. Nortrup, H. Moon, H. Katz, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 042105.
- [216] T. Jung, A. Dodabalapur, R. Wenz, S. Mohapatra, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 182109.
- [217] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3764.

- [218] T. Heim, K. Lmimouni, D. Vuillaume, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2145.
- [219] E. Kuwahara, Y. Kubozono, T. Hosokawa, T. Nagano, K. Masunari, A. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4765.
- [220] a) T. Jung, B. Yoo, L. Wang, A. Dodabalapur, B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 183102; b) K. N. N. Unni, A. K. Pandey, S. Alem, J.-M. Nunzi, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 554.
- [221] M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4499.
- [222] R. Schmechel, M. Ahles, H. von Seggern, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 084511.
- [223] M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 113505.
- [224] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Nature* **2005**, *434*, 194.
- [225] T. B. Singh, F. Meghdadi, S. Günes, N. Marjanovic, G. Horowitz, P. Lang, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2315.
- [226] T. B. Singh, P. Senkarabacak, N. S. Sariciftci, A. Tanda, C. Lackner, R. Hagelauer, G. Horowitz, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 033512.
- [227] F. Eder, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2673.
- [228] T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, Y. Noguchi, T. Someya, T. Sakurai, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 173502.
- [229] J. B. Lee, V. Subramanian, *IEEE Trans. Electron Devices* **2005**, *52*, 269.
- [230] J. Granstrom, H. E. Katz, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 3540.
- [231] J. Zaumseil, T. Someya, Z. Bao, Y.-L. Loo, R. Cirelli, J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 793.
- [232] R. Parashkov, E. Becker, T. Riedl, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1523.
- [233] S. Y. Park, T. Kwon, H. H. Lee, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1861.
- [234] a) M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1717; b) K. S. Lee, G. B. Blanchet, F. Gao, Y.-L. Loo, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 074102.
- [235] Q. Cao, Z.-T. Zhu, M. G. Lemaitre, M.-G. Xia, M. Shim, J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 113511.
- [236] a) Y. Zhang, J. R. Petta, S. Ambily, Y. Shen, D. C. Ralph, G. G. Malliaras, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1632; b) J. B. Lee, P. C. Chang, A. J. Liddle, V. Subramanian, *IEEE Trans. Electron Devices* **2005**, *52*, 1874; c) L. Wang, D. Fine, T. Jung, D. Basu, H. von Seggern, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1772.
- [237] X.-Z. Bo, N. G. Tassi, C. Y. Lee, M. S. Strano, C. Nuckolls, G. B. Blanchet, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 203510.
- [238] G. B. Blanchet, X.-Z. Bo, C. Y. Lee, M. S. Strano, C. Nuckolls, *Solid State Commun.* **2005**, *135*, 638.
- [239] Y. Abe, T. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Yamada, Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 153506.
- [240] P. S. Abthagir, Y.-G. Ha, E.-A. You, S.-H. Jeong, H.-S. Seo, J.-H. Choi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23918.
- [241] T. Toccoli, A. Pallaoro, N. Coppede, S. Ianotta, F. De Angelis, L. Mariucci, G. Fortunato, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 132106.
- [242] G. B. Blanchet, C. R. Fincher, I. Malajovich, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6181.
- [243] a) T. Toccoli, A. Pallaoro, N. Coppede, S. Iannotta, F. De Angelis, L. Mariucci, G. Fortunato, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 132106; b) C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 2501; c) L. Casalis, M. F. Danisman, B. Nickel, G. Bracco, T. Toccoli, S. Ianotta, G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 206101.
- [244] H. Y. Choi, S. H. Kim, J. Jang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 732.
- [245] a) M. Shtein, P. Peumans, J. B. Banziger, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 4500; b) M. Shtein, P. Peumans, J. B. Banziger, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1615.
- [246] D. Tondelier, K. Lmimouni, D. Vuillaume, C. Fery, G. Haas, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5763.
- [247] K. N. Narayanan Unni, R. de Bettignies, S. Dabos-Seignon, J.-M. Nunzi, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1823.
- [248] a) S. Steudel, S. De Vusser, K. Myny, M. Lenes, J. Genoe, P. Heremans, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 114519; b) P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelley, D. V. Muires, S. D. Theiss, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3964; c) S. Steudel, K. Myny, V. Arkhipov, C. Deibel, S. De Vusser, J. Genoe, P. Heremans, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 597; d) S. De Vusser, S. Steudel, K. Myny, J. Genoe, P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 162116; e) R. Rotzoll, S. Mohapatra, V. Olariu, R. Wenz, M. Grigas, K. Dimmler, O. Shchekin, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 123502.
- [249] D. J. Gundlach, K. P. Pernstich, G. Wilckens, M. Gruter, S. Haas, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 064502.
- [250] a) H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4175; b) B. Yoo, T. Jung, D. Basu, A. Dodabalapur, B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 082104.
- [251] a) E. Kuwahara, H. Kusai, T. Nagano, T. Takayanagi, Y. Kubozono, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 379; b) C. H. Mueller, N. Theofylaktos, F. A. Miranda, A. T. Johnson, N. J. Pinto, *Thin Solid Films* **2006**, *496*, 494.
- [252] a) Z.-T. Zhu, J. T. Mason, R. Dieckmann, G. G. Malliaras, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 4643; b) M. C. Tanese, D. Fine, A. Dodabalapur, L. Torsi, *Biosens. Bioelectron.* **2005**, *21*, 782; c) L. Wang, D. Fine, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 6386.
- [253] Z. Rang, M. I. Nathan, P. P. Ruden, R. Chesterfield, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5760.
- [254] G. Darlinski, U. Bottger, R. Waser, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 093708.
- [255] T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi, T. Sakurai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 12321, zit. Lit.
- [256] K. Itaka, M. Yamashiro, J. Yamaguchi, M. Haemori, S. Yaginuma, Y. Matsumoto, M. Kondo, H. Koinuma, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1713.
- [257] a) Y.-W. Wang, H.-L. Cheng, Y.-K. Wang, T.-H. Hu, J.-C. Ho, C.-C. Lee, T.-F. Lei, C.-F. Yeh, *Thin Solid Films* **2005**, *491*, 305; b) C. D. Sheraw, L. Zhou, J. R. Huang, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, M. G. Kane, I. G. Hill, M. S. Hammond, J. Campi, B. K. Greening, J. Franci, J. West, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1088.
- [258] a) C.-W. Chu, C.-W. Chen, S.-H. Li, S. H.-E. Wu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 253503; b) M. Kitamura, T. Imada, Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3410; c) L. Zhou, A. Wanga, S.-C. Wu, J. Sun, S. Park, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 083502; d) G.-S. Ryu, K.-B. Choe, C.-K. Song, *Thin Solid Films* **2006**, *514*, 302.
- [259] G. H. Gelinck, H. E. A. Huitema, E. van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J. B. P. H. van der Putten, T. C. T. Geuns, M. Beenhakkers, J. B. Giesbers, B.-H. Huisman, E. J. Meijer, E. M. Benito, F. J. Touwslager, A. W. Marsman, B. J. E. van Rens, D. M. de Leeuw, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 106.
- [260] A. Corval, C. Kryschi, S. Astilean, H. P. Trommsdorff, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7376.
- [261] a) J. Lee, S. S. Kim, K. Kim, J. H. Kim, S. Im, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1701; b) L. Sebastian, G. Weiser, H. Baessler, *Chem. Phys.* **1981**, *61*, 125.
- [262] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5427.
- [263] A. C. Mayer, M. T. Lloyd, D. J. Herman, T. G. Kasen, G. G. Malliaras, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 6272.
- [264] A. K. Pandey, K. N. N. Unni, J.-M. Nunzi, *Thin Solid Films* **2006**, *511*, 529.



- [265] a) A. R. Brown, A. Pomp, D. M. de Leeuw, D. B. M. Klaassen, E. E. Havina, P. Herwig, K. Müllen, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2136; b) P. T. Herwig, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 480.
- [266] A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. L. Breen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8812.
- [267] A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. O. Graham, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2066.
- [268] K. P. Weidkamp, A. Afzali, R. M. Tromp, R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12740.
- [269] S. K. Volkman, S. Moles, B. Matis, P. C. Chang, V. Subramanian, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, *771*, 391.
- [270] H. Uno, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, H. Yamada, T. Okujima, T. Ogawa, N. Ono, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1981.
- [271] H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6212.
- [272] C. F. H. Allen, A. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1253.
- [273] a) N. Vets, M. Smet, W. Dehaen, *Synlett* **2005**, 217; b) N. Vets, H. Diliën, S. Toppet, W. Dehaen, *Synlett* **2006**, 1359.
- [274] a) L. C. Picciolo, H. Murata, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2378; b) M. A. Wolak, B.-B. Jang, L. C. Palilis, Z. Kafafi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5492; c) E.-J. Hwang, Y.-E. Kim, C.-J. Lee, J.-W. Park, *Thin Solid Films* **2006**, *499*, 185; d) B.-B. Jang, S.-H. Lee, Z. H. Kafafi, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 449; e) L. C. Picciolo, H. Murata, A. Gondarenko, T. Noda, Y. Shirota, D. L. Eaton, J. E. Anthony, Z. H. Kafafi, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2002**, *4464*, 383.
- [275] N. Vets, M. Smet, W. Dehaen, *Synlett* **2005**, 217.
- [276] Q. Miao, X. Chi, S. Xiao, R. Zeis, M. Lefenfeld, T. Siegrist, M. L. Steigerwald, C. J. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1340.
- [277] H. Meng, M. Bendikov, G. Mitchell, R. Helgeson, F. Wudl, Z. Bao, T. Siegrist, C. Kloc, C.-H. Chen, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1090.
- [278] S. H. Chan, H. K. Lee, Y. M. Wang, N. Y. Fu, X. M. Chen, Z. W. Cai, H. N. C. Wong, *Chem. Commun.* **2005**, 66.
- [279] T. Takahashi, M. Kitamura, B. Shen, K. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12876.
- [280] D. F. Perepichka, M. Bendikov, H. Meng, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10190.
- [281] a) Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138; b) Y. Inoue, Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, S. Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 3663.
- [282] P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1051.
- [283] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Inoue, S. Tokito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *444*, 225.
- [284] A. R. Wartini, H. A. Staab, F. A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1161.
- [285] G. S. Tulevski, Q. Miao, A. Afzali, T. O. Graham, C. R. Kagan, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1788.
- [286] K. Kobayashi, R. Shimaoka, M. Kawahata, M. Yamanaka, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2385.
- [287] E. P. Goodings, D. A. Mitchard, G. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 1310.
- [288] A. L. Briseno, Q. Miao, M.-M. Ling, C. Reese, H. Meng, Z. Bao, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15576.
- [289] a) M. M. Rauhut, B. G. Roberts, D. R. Maulding, W. Bergmark, R. Coleman, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 330; b) P. J. Hanhela, D. B. Paul, *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 1710; c) D. R. Maulding, B. G. Roberts, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1734.
- [290] G. P. Miller, J. Mack, J. Briggs, *Proc. Electrochem. Soc.* **2001**, *11*, 2001.
- [291] R. Schmidt, S. Göttling, D. Leusser, D. Stalke, A.-M. Krause, F. Würthner, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3708.
- [292] Y. Li, Y. Wu, P. Liu, Z. Prostran, S. Gardner, B. S. Ong, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 418.
- [293] A. Maliakal, K. Raghavachari, H. E. Katz, E. Chandross, T. Siegrist, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4980.
- [294] P. Coppo, S. G. Yeates, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 3001.
- [295] a) J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482; b) J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 15.
- [296] C. D. Sheraw, T. N. Jackson, D. L. Eaton, J. E. Anthony, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2009.
- [297] S. K. Park, T. N. Jackson, J. E. Anthony, D. A. Mourey, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 063514.
- [298] D. H. Kim, D. Y. Lee, H. S. Lee, W. H. Lee, Y. H. Kim, J. I. Han, K. Cho, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 678.
- [299] M. T. Lloyd, A. C. Mayer, A. S. Tayi, A. M. Bowen, T. G. Kasen, D. J. Herman, D. A. Mourey, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *Org. Electron.* **2006**, *7*, 243.
- [300] D. C. Martin, J. H. Chen, J. Y. Yang, L. F. Drummy, C. J. Kubel, *J. Polym. Sci. Part B* **2005**, *43*, 1749.
- [301] a) F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, K. P. H. Lui, J. E. Bullock, J. E. Anthony, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 227403; b) O. Ostroverkhova, D. G. Cooke, S. Scherbyna, R. Egerton, R. R. Tykwinski, J. E. Anthony, F. A. Hegmann, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035204.
- [302] a) O. Ostroverkhova, S. Scherbyna, D. G. Cooke, R. F. Egerton, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Phys. Rev. B* **2005**, *98*, 033701; b) O. Ostroverkhova, D. G. Cooke, F. A. Hegmann, J. E. Anthony, V. Podzorov, M. E. Gershenson, O. D. Jurchescu, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 162101.
- [303] R. C. Haddon, X. Chi, M. E. Itkis, J. E. Anthony, D. L. Eaton, T. Siegrist, C. C. Mattheus, T. T. M. Palstra, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8288.
- [304] A. Troisi, G. Orlandi, J. E. Anthony, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5024.
- [305] T. Tokumoto, J. S. Brooks, R. Clinite, X. Wei, J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5208.
- [306] J. S. Brooks, T. Tokumoto, E.-S. Choi, D. Graf, N. Biskup, D. L. Eaton, J. E. Anthony, S. A. Odom, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 3312.
- [307] D. Zhao, T. M. Swager, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9377.
- [308] Y. Kim, T. M. Swager, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5177.
- [309] Y. Kim, J. Whitten, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12122.
- [310] J. E. Anthony, C. R. Swartz, C. A. Landis, S. R. Parkin, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2005**, *5940*, 2.
- [311] a) J. Jiang, B. R. Kaafarani, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2155; b) J. Jiang, Dissertation, Center for Photochemical Sciences, Bowling Green State University, **2006**.
- [312] M. M. Payne, J. H. Delcamp, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1609.
- [313] a) M. A. Wolak, J. S. Melinger, P. A. Lane, L. C. Palilis, C. A. Landis, J. Delcamp, J. E. Anthony, Z. H. Kafafi, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7928; b) M. A. Wolak, J. S. Melinger, P. A. Lane, L. C. Palilis, C. A. Landis, J. E. Anthony, Z. H. Kafafi, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10606.
- [314] M. A. Wolak, J. Delcamp, C. A. Landis, P. A. Lane, J. E. Anthony, Z. H. Kafafi, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1943.
- [315] C. L. Chiang, M.-F. Wu, C.-C. Dai, Y.-S. When, J.-K. Wang, C.-T. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 231.
- [316] C. R. Swartz, S. R. Parkin, J. E. Bullock, J. E. Anthony, A. C. Mayer, G. G. Malliaras, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3163.
- [317] R. W. Kramer, E. B. Kujawinski, P. G. Hatcher, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3387.
- [318] a) A. L. Mattioda, D. M. Hudgins, L. J. Allamandola, *Astrophys. J.* **2005**, *629*, 1188; b) J. L. Weisman, A. Mattioda, T. J. Lee, D. M. Hudgins, L. J. Allamandola, C. W. Bauschlicher, M.



- Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 109; c) D. L. Kokkin, T. W. Schmidt, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6173.
- [319] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7416; eine Korrektur zu diesem Beitrag: M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10493.
- [320] S. Kivelson, O. L. Chapman, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 7236.
- [321] M. Kertesz, Y. S. Lee, J. J. P. Stewart, *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, 35, 305.
- [322] a) C. Marschall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1939**, 6, 1112; b) E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1939**, 72, 2137; c) W. J. Bailey, C.-W. Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 992.
- [323] M. P. Satchell, B. E. Stacey, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 468.
- [324] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 289.
- [325] H. Angliker, E. Rommel, J. Wirz, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 87, 208.
- [326] T. Minakata, H. Imai, M. Ozaki, *Polym. Adv. Technol.* **1995**, 6, 602.
- [327] T. Minakata, M. Ozaki, H. Imai, *J. Appl. Phys.* **1993**, 74, 1079.
- [328] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1942**, 75, 1330.
- [329] C. Marschall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1943**, 10, 511.
- [330] W. J. Bailey, C.-W. Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 992.
- [331] Einen Überblick über die Kontroverse zur Synthese von Heptacen gibt Lit. [33].
- [332] R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9612.
- [333] a) R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4085; b) J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4833.
- [334] a) J. B. Briggs, G. P. Miller, *C. R. Chim.* **2006**, 9, 916; b) G. P. Miller, J. Briggs, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4203.
- [335] a) A. D. Thomas, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4160, 4169; b) S. F. Rak, T. H. Jozefiak, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4794; c) T. Chiba, P. W. Kenny, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4327; d) J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1341.
- [336] V. R. Sastri, R. Schulman, D. C. Roberts, *Macromolecules* **1982**, 15, 939.
- [337] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8028.
- [338] M. M. Payne, Dissertation, University of Kentucky, **2005**.
- [339] K. E. Kob, *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 955.
- [340] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1675; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1604.
- [341] M. M. Payne, S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3325.
- [342] F. Würthner, R. Schmidt, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 793.
- [343] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 63.
- [344] C. A. Landis, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 3921.
- [345] a) T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1385; b) P. Bultinck, M. Rafat, R. Ponc, B. Van Gheluwe, R. Carbó-Dorca, P. Popelier, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 7642.
- [346] K. N. Houk, P. S. Lee, M. Nendel, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5517.
- [347] E. S. Kadantsev, M. J. Stott, A. Rubio, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 134901.
- [348] *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [349] S. Haas, A. F. Stassen, G. Schuck, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach, B. Batlogg, U. Berens, H.-J. Kirner, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 115203.
- [350] C. P. Benard, Z. Geng, M. A. Heuft, K. VanCrey, A. G. Fallis, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7229.
- [351] T. Okamoto, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10308.
- [352] D. Lehnher, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4583.
- [353] M. Winkler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1805.
- [354] M.-Y. Kuo, H.-Y. Chen, I. Chao, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4750.
- [355] R. Mondal, R. M. Adhikari, B. K. Shah, D. C. Neckers, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2505.