



**Vom Plexiglas<sup>®</sup> zum OLED-Display**  
**Konjugierte Polymere in der curricularen Innovation**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Bergische Universität Wuppertal  
Fachbereich C – Mathematik und Naturwissenschaften

von

**Amitabh Banerji**

aus Chittaranjan (Indien)

Wuppertal, 2012

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20120912-143959-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20120912-143959-3>]

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2009 bis Juni 2012 am Lehrstuhl für Chemie und ihre Didaktik des Fachbereichs C – Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Prof. Dr. M. W. Tausch angefertigt.

 Der Dissertation liegt eine DVD mit ergänzenden Materialien und Informationen bei. Auf diese Inhalte wird anhand des nebenstehenden Symbols verwiesen. Die Dateien sind in chronologischer Reihenfolge im Ordner „*Digitale Anhänge*“ gespeichert.

**PDF** Die Dissertation ist auf der beiliegenden DVD als PDF-Dokument gespeichert. Zusätzlich enthält die DVD einen Ordner „*Literaturliste*“, in welcher der Großteil der zitierten Literatur im PDF-Format zu finden ist.

**www** Die digitalen Inhalte der DVD sind auch über das Internet unter folgende Adresse abrufbar (Zip-Datei ca. 1 GB, Passwort: oled, Stand: Juni 2012):  
[www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/mitarbeiter/amtabh/dissertation.zip](http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/mitarbeiter/amtabh/dissertation.zip)

 Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden die Abbildungen dieser Arbeit selbst angefertigt. Aus anderen Quellen entlehnte Abbildungen wurden in der Regel neu gezeichnet und enthalten im Bildtitel die Angabe der Originalquelle. Änderungen, die an entlehnten Abbildungen vorgenommen wurden, sind anhand des nebenstehenden Symbols in den Fußnoten gekennzeichnet.

Mein besonderer Dank gilt Hr. Prof. Tausch, der mich herzlich in seine Arbeitsgruppe aufnahm, mir diese interessante Themenstellung überließ und mich in allen Situationen fachlich sowie menschlich unterstützt und gefördert hat. Hr. Prof. Scherf danke ich für die materielle und finanzielle Unterstützung meiner Arbeit und dafür, dass ich immer willkommen war, sei es bei fachlichen Angelegenheiten oder bei den zahlreichen sozialen Treffen der „Makro“.

Gutachter: 1. Prof. Dr. M. W. Tausch (Bergische Universität Wuppertal)  
2. Prof. Dr. U. Scherf (Bergische Universität Wuppertal)

Eingereicht im Juni 2012



*für meine Eltern*



*„Wer Schmetterlinge lachen hört,  
der weiß, wie Wolken schmecken!“*

*(Carlo Karges)*

*„Das Unmögliche ist oft nur das  
unversucht Gebliebene.“*

*(Unbekannt)*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Konzeptionelle Grundlagen von Photoprozessen</b>	<b>3</b>
2.1.1 Strahlende und nicht strahlende Desaktivierung	4
2.1.2 Photochemische Reaktionen	5
2.1.3 Anregungsmechanismen	6
<b>2.2 Elektrisch leitfähige Polymere</b>	<b>7</b>
2.2.1 Konjugierte Polymere	7
2.2.2 Elektrische Eigenschaften konjugierter Polymere	9
2.2.3 Dotierung in konjugierten Polymeren	10
2.2.4 Der Ladungstransport in konjugierten Polymeren	11
2.2.5 Konjugierte Polyaromaten für die Elektrolumineszenz	12
2.2.6 Relevante Synthesemethoden für konjugierte Polyaromaten	13
2.2.7 Struktur-Eigenschafts-Beziehung konjugierter Polyaromaten	17
<b>2.3 Die Elektrolumineszenz in organischen Leuchtdioden</b>	<b>20</b>
2.3.1 Grundaufbau und Funktionsprinzip einer OLED	20
2.3.2 Die Anode und die Lochinjektion	21
2.3.3 Die Kathode und die Elektroneninjektion	22
2.3.4 Die Kontaktierung der Halbleiterschicht	23
2.3.5 Injektions-Schichten	24
2.3.6 Transport von Ladungsträgern und Blockier-Schichten	25
2.3.7 Rekombination und Bildung von Exzitonen	26
2.3.8 Desaktivierung - Zerfall der Exzitonen	27
2.3.9 Effizienzbetrachtungen	28
2.3.10 Degradations-Mechanismen	29
2.3.11 Stand der Forschung	31
<b>2.4 Ansteuerung von OLED-Pixeln</b>	<b>33</b>
2.4.1 Passiv-Matrix-Display	33
2.4.2 Aktiv-Matrix-Display	34
2.4.3 Vergleich von OLED- und LC-Displays	34
<b>2.5 Organische Photovoltaik</b>	<b>35</b>
2.5.1 Aufbau und Funktionsprinzip	35
2.5.2 Charakterisierung und Wirkungsgrad	37
2.5.3 Stand der Forschung	38

<b>3.</b>	<b><i>Eigene experimentelle Untersuchungen</i></b>	<b>39</b>
<b>3.1</b>	<b>Zielsetzungen für ein didaktisch prägnantes Experiment</b>	<b>39</b>
<b>3.2</b>	<b>Fachdidaktische Standortbestimmung für ein OLED-Experiment</b>	<b>39</b>
<b>3.3</b>	<b>Ergebnisse zur Eigenbau-OLED</b>	<b>40</b>
3.3.1	Optimierung der Anode (V1.1, V1.5, V1.6)	40
3.3.2	Alternative Kathodenmaterialien (V2.1 – V2.7)	41
3.3.3	Optimierung der Fassung für das Galinstan (V3.2, V3.3)	41
3.3.4	Optimierung der Kathodenzuleitung (V3.1, V3.3)	42
3.3.5	Alternative Emitter (V4.1 – V4.4)	43
3.3.6	Optimierung der Prozessierungsschritte	44
3.3.7	Variationen der Eigenbau-OLED	46
3.3.8	Betrieb der Eigenbau-OLED als OPV-Zelle und Photodiode (V6.1)	48
3.3.9	Eignung der Eigenbau-OLED für Schulexperimente	48
<b>3.4</b>	<b>Charakterisierung der Eigenbau-OLED</b>	<b>50</b>
3.4.1	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien <sup>03a</sup>	50
3.4.2	Leuchtdichten und Leistungseffizienzen <sup>03a</sup>	52
3.4.3	Lumineszenzspektren [112, S. 22-24]	54
3.4.4	Lichtmikroskopische Aufnahmen [112, S. 29-31]	55
3.4.5	AFM-Aufnahmen	56
3.4.6	Stabilitätsuntersuchungen <sup>03a</sup>	57
<b>3.5</b>	<b>Ergebnisse zum Modell-Display</b>	<b>58</b>
3.5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	59
3.5.2	Eignung des Modell-Displays für Schulexperimente	59
<b>3.6</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>60</b>
3.6.1	Experimentelle Untersuchungen zu OLEDs	62
3.6.2	Experimentelle Untersuchungen zur OPV	70
3.6.3	Experimentelle Untersuchungen zum Modell-Display	70
<b>4.</b>	<b><i>Didaktisch-konzeptionelle Erschließung</i></b>	<b>74</b>
<b>4.1</b>	<b>Didaktische Standortbestimmung</b>	<b>74</b>
4.1.1	Schulbuchinhalte zu konjugierten Polymeren und zur Elektrolumineszenz	74
4.1.2	Konjugierte Polymere und Elektrolumineszenz in der fachdidaktischen Literatur	76
<b>4.2</b>	<b>Didaktische Reduktion der Fachinhalte</b>	<b>77</b>
4.2.1	Für die Behandlung der Elektrolumineszenz in der SEK I	78
4.2.2	Für die Behandlung der Elektrolumineszenz in der SEK II	80
4.2.3	Für ein interdisziplinäres Lehr-Lern-Szenario mit Quervernetzung zur Physik und Informatik	83

<b>4.3</b>	<b>Ein multimediales Lerntool zur Elektrolumineszenz in OLEDs<sup>28</sup></b>	<b>84</b>
4.3.1	Der Start-Bildschirm	84
4.3.2	Der Baustein – Aufbau der OLED	85
4.3.3	Der Baustein – Elementarprozesse im vereinfachten Modell	85
4.3.4	Der Baustein – Elementarprozesse im detaillierten Modell	87
4.3.5	Didaktische Analyse und Evaluation des Lerntools	89
<b>4.4</b>	<b>Weitere didaktische Lehr-Lern-Materialien</b>	<b>90</b>
4.4.1	Eigenentwickelte Lern- und Anschauungsmodelle <sup>31-37</sup>	90
4.4.2	Prozess- und kompetenzbezogene Arbeitsblätter zur EL in der OLED <sup>38</sup>	92
<b>4.5</b>	<b>Didaktisches Konzept für eine Unterrichtsreihe „vom Plexiglas zur OLED“</b>	<b>94</b>
4.5.1	Phase 1: Einstieg und Reaktivierung der (klassischen) Kunststoffe	95
4.5.2	Phase 2: Das Strukturmerkmal elektrisch leitfähiger Polymere	96
4.5.3	Phase 3: Die Elektrolumineszenz in OLEDs	98
<b>4.6</b>	<b>Interdisziplinäre Erweiterung zum Modell-OLED-Display</b>	<b>102</b>
4.6.1	Phase 1: Das Schaltsystem des Modell-Displays	102
4.6.2	Phase 2: Die Algorithmische Ansteuerung des Modell-Displays	103
4.6.3	Erste Testdurchläufe im Wuppertaler Schülerlabor	105
<b>5.</b>	<b><i>Diskussion und Reflexion der eigenen Ergebnisse</i></b>	<b>108</b>
5.1	<b>Konzeptionelle Grundlagen</b>	<b>108</b>
5.2	<b>Experimente</b>	<b>108</b>
5.3	<b>Lehr- und Lernmaterialien</b>	<b>110</b>
5.4	<b>Didaktische Konzepte</b>	<b>111</b>
<b>6.</b>	<b><i>Fazit und Ausblick</i></b>	<b>114</b>
<b>7.</b>	<b><i>Abkürzungsverzeichnis</i></b>	<b>115</b>
<b>8.</b>	<b><i>Anhang</i></b>	<b>118</b>
<b>9.</b>	<b><i>Literaturverzeichnis</i></b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b><i>Danksagung</i></b>	<b>143</b>
<b>B</b>	<b><i>Liste der Publikationen</i></b>	<b>144</b>
<b>C</b>	<b><i>Curriculum Vitae</i></b>	<b>145</b>



## 1. Einleitung und Zielsetzung

Berlin, 14.12.2011. Auf der Bühne des ehemaligen Umspannwerks *ewerk* stehen zwischen dem Bundespräsidenten Christian Wulff und der Moderatorin Maybrit Illner der Physiker Prof. Karl Leo sowie die Schülerin Sabrina Hempel. Es steht kurz vor der Bekanntgabe des Trägers des Deutschen Zukunftspreises 2011 für Technik und Innovation<sup>201</sup>. Prof. Leo ist mit seinem Team nominiert für seine Leistungen im Gebiet der organischen Elektronik. Sabrina Hempel gebührt die Ehre, weil sie passend zu den Forschungen von Prof. Leo zusammen mit zwei Mitschülern den „Jugend forscht“-Preis 2011 für den Bau und die Untersuchung von einfachen organischen Leuchtdioden und Kunststoff-Solarzellen erhielt. Kurz darauf überreicht der Bundespräsident den Preis an Prof. Leo und seinem Team. Die von Sabrina Hempel und ihren Mitschülern gebauten OLEDs entstanden nach einer in dieser Arbeit entwickelten Bauanleitung. Auch die Solarzellen wurden basierend auf derselben Grundlage gefertigt.

Die curriculare Innovation von Chemieunterricht verfolgt das Ziel, gesellschaftsrelevante Entwicklungen aus Wissenschaft, Forschung und Technik, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auch Einzug in die Lebenswelt der Schülerinnen und Schüler<sup>1</sup> finden werden, didaktisch prägnant und fachwissenschaftlich konsistent in die Ausbildung von Kindern und Jugendlichen aufzunehmen, um einerseits ihre persönliche Entwicklung und gesellschaftliche Integration in einer zunehmend von Technik dominierten Welt bestmöglich zu fördern und andererseits den Bedarf an naturwissenschaftlichen Fachkräften durch frühzeitige Aufklärung und Motivation langfristig zu decken. Die curriculare Innovationsforschung in der Chemiedidaktik an der Bergischen Universität Wuppertal widmet sich dabei schwerpunktmäßig dem Energieproblem, da dieses zusammen mit dem Klimawandel als das zentrale Menschheitsproblem des 21. Jahrhunderts angesehen wird. Die Beantwortung der Energiefrage ist eng verknüpft mit der Nutzung regenerativer Energiequellen sowie der Energieeinsparung durch technische Innovation. Von allen regenerativen Energieformen birgt die Solarenergie das größte Potenzial für eine nachhaltige und flächendeckende Versorgung, da bereits weniger als 0,1% des Energiegehalts der jährlichen terrestrischen Sonneneinstrahlung den Weltprimärenergiebedarf decken könnten. Eine nachhaltige Energieeinsparung wird derzeit mit steigender Tendenz im Beleuchtungs- und Displaysektor durch den Einsatz von Leuchtdioden erzielt. Sowohl Solarzellen als auch Leuchtdioden sind Gegenstand der Optoelektronik, welche die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie und vice versa behandelt. Für das theoretische Verständnis dieser Vorgänge sind Grundkenntnisse über Photoprozesse unerlässlich und sollten daher bei der curricularen Innovation von Chemieunterricht Berücksichtigung finden.

---

<sup>1</sup> Im Folgenden schließen die Bezeichnungen „Schüler“ und „Lehrer“ sowohl die feminine als auch die maskuline Form mit ein. Diese Vereinfachung dient lediglich dem Zweck der besseren Lesbarkeit der Arbeit.

Organische Leuchtdioden sind ein Gebiet der organischen Elektronik, das seit dem Ende des 20. Jahrhunderts zunehmend an Bedeutung gewonnen hat und aktuell als eines der zukunftsweisendsten Forschungsgebiete überhaupt gilt. Die organische Elektronik ist ein interdisziplinäres Themenfeld zwischen Chemie, Physik, Materialwissenschaft und Elektrotechnik und verbindet auf herausragender Weise die (opto-)elektronischen Eigenschaften herkömmlicher Metalle und Halbmetalle mit den werkstofflichen und synthetischen Vorteilen kleiner organischer Moleküle und Polymere. Dadurch können kostspielige Herstellungsverfahren wie Vakuumdeposition oder Epitaxie durch ökonomischere und ökologischere Prozesse wie Sieb- oder Tintenstrahldruck ersetzt und gleichzeitig neue Anwendungsgebiete wie transparente oder flexible, elektronische Bauteile erschlossen werden. Die Anwendungen reichen von OLEDs (organische Licht emittierende Dioden) über OPV (organische Photovoltaik) und OFETs (organische Feldeffekttransistoren) bis hin zu synthetischen Metallen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der didaktisch-experimentellen und didaktisch-konzeptionellen Erschließung konjugierter Polymere für die curriculare Innovation am Beispiel polymerer organischer Leuchtdioden (PLEDs) sowie derer interdisziplinären Verknüpfung mit den Fächern Physik und Informatik. Im Einzelnen sind die Ziele dieser Arbeit:

1. Die Darlegung des aktuellen fachwissenschaftlichen Stands zur Elektrolumineszenz in OLEDs und zum photovoltaischen Effekt in der OPV.
2.
  - a. Die Entwicklung didaktisch prägnanter und adressatengerechter Experimente zu OLEDs und die Realisierung eines Modell-OLED-Displays.
  - b. Die Untersuchung der Verwendbarkeit der Experimente im schulischen Rahmen (Unterricht, Facharbeit etc.).
3.
  - a. Die Herausarbeitung von Elementarprozessen und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die für das Grundverständnis der Elektrolumineszenz in organischen Polymeren von Relevanz sind (didaktische Reduktion).
  - b. Die Konzeption und Entwicklung von didaktischen Modellen (Bilder, Animationen etc.) und Materialien (Multimedia-Bausteine, Arbeitsblätter, etc.) zu den oben genannten Grundprinzipien für die Unterstützung des Lernprozesses.
4. Die Entwicklung eines didaktischen Konzepts zur Vermittlung der Grundprinzipien im Rahmen von Schulunterricht sowie eines Konzepts zur interdisziplinären Behandlung des Themas mit Bezug zur Physik und Informatik.

## 2. Theoretische Grundlagen<sup>2</sup>

Für die theoretische Betrachtung von Lichtemission werden zunächst deren photochemischen und –physikalischen Grundlagen dargelegt. Anschließend werden die theoretischen Konzepte und Modelle für die elektrische Leitfähigkeit in organischen Polymermolekülen und in Materialien, die aus diesen bestehen, aufgezeigt und beispielhaft einige wichtige Synthesemethoden für konjugierte Polyaromaten vorgestellt. Im Anschluss werden der Aufbau und die Funktionsweise von organischen Leuchtdioden detailliert beschrieben und das Grundprinzip eines Aktiv-Matrix-OLED-Displays aufgezeigt. Auf die theoretischen Grundlagen polymerer Photovoltaikzellen wird abschließend kurz eingegangen, indem deren Aufbau und Funktion erklärt werden.

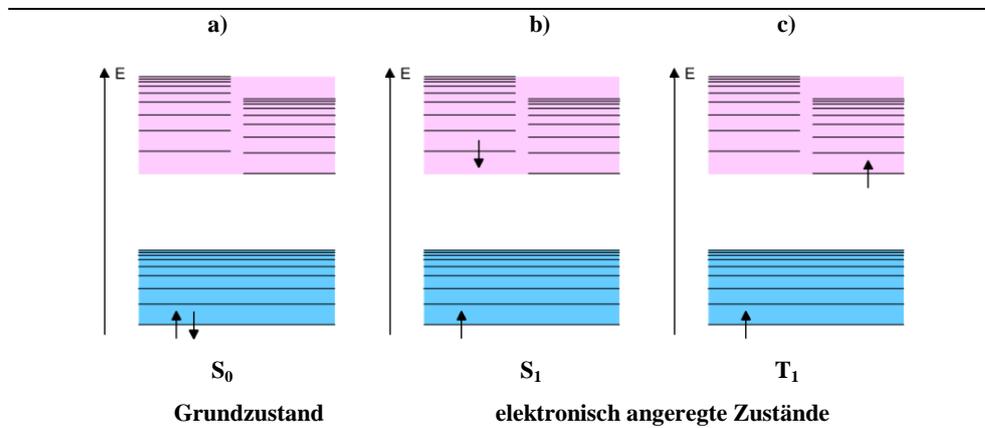
### 2.1 Konzeptionelle Grundlagen von Photoprozessen

In diesem Kapitel werden die konzeptionellen Grundlagen photochemischer und photo-physikalischer Prozesse, die für organische Leuchtdioden relevant sind, in einer *didaktisch reduzierten* Version unter Berücksichtigung der aktuell geltenden Lehrpläne in Deutschland zusammengefasst.

Die Lichtemission in Leuchtdioden beruht auf den Übergängen von Elektronen aus einem *elektronisch angeregten Zustand* in den *Grundzustand*. Zur energetischen Beschreibung dieser Zustände eignet sich das *Energiestufenmodell*, welches als vereinfachtes Orbitalmodell ebenfalls von der Quantelung von Energie ausgeht. Demnach besetzen Elektronen in einem Teilchen nur diskrete Energiestufen und können nur durch Aufnahme oder Abgabe entsprechender Energiequanten die Energiestufe wechseln. Innerhalb einer Energiestufe können die Elektronen in Abhängigkeit der inneren Freiheitsgrade des Teilchens verschiedene *Schwingungsstufen* belegen, die sich in ihrer Energie unterscheiden. Den energieärmsten Zustand – den Grundzustand  $S_0$  – nimmt ein Molekül ein, wenn die höchste besetzte Energiestufe (HBE) und alle darunter liegenden (inneren) Stufen lückenlos mit Elektronenpaaren, d.h. je zwei Elektronen mit gepaartem Spin, besetzt sind und das Molekül sich im Schwingungsgrundzustand  $v = 0$  befindet (Abb. 1a) [1]. Der erste elektronisch angeregte Singulett-Zustand  $S_1$  zeichnet sich dadurch aus, dass ein Elektron auf der HBE „fehlt“, dort also ein Defektelektron – kurz Loch – vorliegt und sich stattdessen ein Elektron mit antiparallelem Spin auf der ehemals niedrigsten unbesetzten Energiestufe (NUE) befindet (Abb. 1b). Weist dieses Elektron einen zum ungepaarten Elektron auf der HBE parallelen Spin auf, so befindet sich das Teilchen im ersten elektronisch angeregten Triplett-Zustand  $T_1$  (Abb. 1c). Da bei der Spinumkehr

<sup>2</sup> Einige in diesem Kapitel verwendete Abbildungen sind mit einem \* gekennzeichnet. Diese Abbildungen wurden im Rahmen dieser Arbeit als didaktische Modelle entwickelt und werden im fachdidaktischen Teil (Kapitel 4.4.1, S. 90) gesondert behandelt. Im nachfolgenden Kapitel dienen diese Abbildungen lediglich der Illustration.

die Spinpaarungsenergie frei wird, ist die Energielücke zwischen HBE und NUE<sup>3</sup> im T<sub>1</sub> Zustand in der Regel kleiner als die Energielücke im S<sub>1</sub> Zustand (auf ein und dasselbe Teilchen bezogen). Beide angeregten Zustände sind durch die Ausbildung eines *Elektron-Loch-Paares* (*Exziton*) gekennzeichnet.



**Abb. 1: Das Energiestufenmodell.** des a) elektronischen Grundzustandes S<sub>0</sub>, b) des ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustandes S<sub>1</sub> und c) des ersten elektronisch angeregten Triplett-Zustandes T<sub>1</sub>. Blaue Fläche: höchste besetzte Energiestufe (HBE); Rosa Fläche: niedrigste unbesetzte Energiestufe (NUE); waagerechte Linien: Schwingungsstufen; Die Elektronen befinden sich jeweils im Schwingungsgrundzustand ( $v = 0$ ) der jeweiligen Energiestufe.

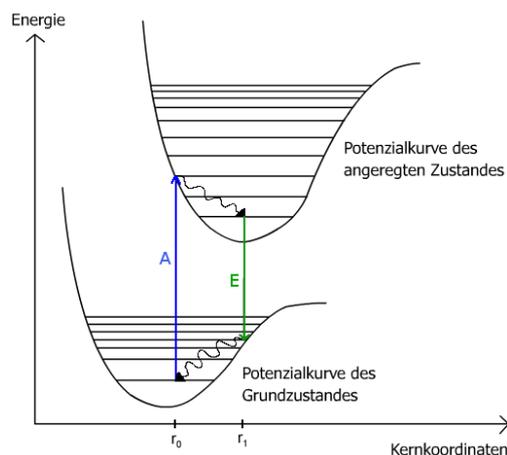
### 2.1.1 Strahlende und nicht strahlende Desaktivierung

Angeregte Zustände sind kurzlebig; das Elektron-Loch-Paar stellt einen stark gebundenen Zustand mit hoher Tendenz zur Desaktivierung dar. Dabei kehrt das System aus dem elektronisch angeregten Zustand unter Energieabgabe in den Grundzustand zurück. Dies kann dabei ohne (strahlungslose Desaktivierung) oder unter Lichtemission (strahlende Desaktivierung) erfolgen. Bei der strahlenden Desaktivierung unterscheidet man die *Fluoreszenz*, die beim Übergang S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> auftritt, von der *Phosphoreszenz*, die beim Übergang T<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> auftritt. Aufgrund der unterschiedlichen Energielücken von S<sub>1</sub> und T<sub>1</sub> ist bei ein und demselben Luminophor<sup>4</sup> die Phosphoreszenzstrahlung stets langwelliger als die Fluoreszenzstrahlung. Die Lebensdauer des S<sub>1</sub> Zustandes liegt in der Größenordnung von 10<sup>-9</sup> s, während der T<sub>1</sub> Zustand aufgrund des spinverbotenen Übergangs in den S<sub>0</sub> Zustand bis zu 10 s erhalten bleiben kann. Dies führt zum bekannten „Nachleuchten“ von phosphoreszierenden Stoffen.

Bei der strahlenden Desaktivierung nach einer Photoanregung ist die Energie des emittierten Photons in der Regel kleiner als die des absorbierten Photons. Erklären lässt sich dieses als *Stokes-Shift* bezeichnete Phänomen mit Hilfe der Betrachtung von Potenzialkurven und dem *Franck-Condon-Prinzip*.

<sup>3</sup> Streng genommen sind die Termini NUE und HBE nur für den Grundzustand gültig. Der Einfachheit und Eindeutigkeit halber werden die Termini aber auch für die angeregten Zustände verwendet.

<sup>4</sup> Bezeichnung für ein System, das aus dem elektronisch angeregten Zustand durch Lichtemission desaktiviert.



**Abb. 2: Das Franck-Condon-Prinzip [2]<sup>5</sup>.** Der Wechsel A und E zwischen den Potenzialkurven erfolgt vertikal. Die waagerechten Linien stellen Schwingungszustände dar.

Abb. 2 zeigt die Potenzialkurven des elektronischen Grundzustandes (untere Kurve) und des ersten elektronisch angeregten Zustandes (obere Kurve) eines fiktiven, zweiatomigen Moleküls. Bei einem Kern-Kern-Abstand von  $r_0$  weist das Molekül im Grundzustand die geringstmögliche Energie auf. Die Kerne sind nicht ruhend, sondern führen mindestens die Nullpunktschwingung (unterste waagerechte Linie) aus. Das Energieminimum des elektronisch angeregten Zustandes befindet sich bei  $r_1$ . Wechselt das System vom Grundzustand in den angeregten Zustand, z.B. durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung, geschieht das so schnell (binnen  $10^{-15}$  s), dass die Kernanordnung praktisch unverändert bleibt (*Franck-Condon-Prinzip*). Die „alte“ Kernanordnung entspricht im elektronisch angeregten Zustand meist einem schwingungsangeregten Zustand. Das System relaxiert thermisch in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes. Von dort kehrt das Molekül unter Lichtemission in den elektronischen Grundzustand zurück, wobei der Übergang zwischen den Potenzialkurven wieder „vertikal“ erfolgt (Abb. 2, E). Das System „landet“ dabei auf einem schwingungsangeregten Zustand des Grundzustandes und relaxiert thermisch in den Schwingungsgrundzustand. Die Wellenlänge der Emission ist somit größer als die der Absorption (*Stokes-Shift*).

### 2.1.2 Photochemische Reaktionen

Der elektronisch angeregte Zustand eines Moleküls unterscheidet sich meist dramatisch von seinem Grundzustand. Die Unterschiede können u.a. im Dipolmoment, in der Elektro- bzw. Nukleophilie, in der Basizität bzw. Azidität oder auch in den Bindungslängen liegen [3]. Somit scheint es angebracht, den elektronisch angeregten Zustand als ein Elektronenisomer anzusehen [4]. Aus diesem Zustand heraus kann ein Molekül u.a. auch Reaktionen eingehen, die unter denselben äußeren Bedingungen im Grundzustand nicht ablaufen würden. Solche

<sup>5</sup> Nur ein Pfeil für Absorption und ein Pfeil für Emission; Beschriftungen der Kurven und  $r_0$  und  $r_1$  eingefügt.

*photochemischen Reaktionen* spielen stets eine Rolle, wenn Moleküle bei Prozessen vorübergehend auch im elektronisch angeregten Zustand existieren. Abb. 3 zeigt ein fiktives Beispiel für eine photochemische Reaktion und wie diese die Produktpalette der rein thermischen Reaktion erweitern kann. Ausgehend vom Edukt E ist das Produkt  $P^2$  thermisch (entlang der Potenzialfläche des Grundzustandes) nicht zugänglich, da  $TS^1$  immer vor  $TS^2$  erreicht wird und zum Produkt  $P^1$  führt. Im elektronisch angeregten Zustand  $E^*$  seien die Verhältnisse genau umgekehrt. Der dort günstigere Weg verläuft entlang der Potenzialfläche des angeregten Zustandes in Richtung  $P^2$  zum lokalen Minimum, während die Richtung zum absoluten Minimum oberhalb von  $P^1$  durch einen Energieberg blockiert ist. Vom lokalen Minimum aus kehrt das System anschließend unter Energieabgabe in den Grundzustand zurück und bildet  $P^2$ .  $P^1$  ist also das thermisch zugängliche und das aufgrund der kinetischen Kontrolle gebildete Produkt, während  $P^2$  ausschließlich photochemisch gebildet werden kann.

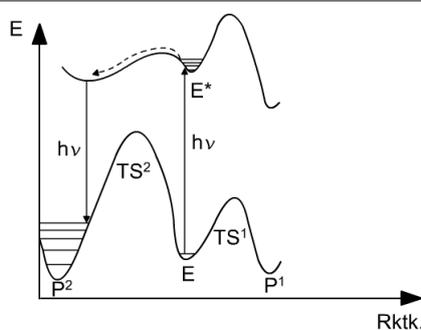


Abb. 3: Beispiel für eine photochemische Reaktion [3].

### 2.1.3 Anregungsmechanismen

Ein Luminophor kann den elektronisch angeregten Zustand auf verschiedenen Wegen erreichen. Je nach Art der Anregungsenergie unterscheidet man (u.a.) zwischen:

1. *Photolumineszenz*: Emission von Licht nach Anregung mit z.B. UV-Strahlung,
2. *Chemolumineszenz*: Emission von Licht nach einer chemischen Reaktion,
3. *Elektrolumineszenz*: Emission von Licht nach elektrischer Anregung.

Bei der Photolumineszenz werden im Luminophorteilchen Elektronen durch Absorption von energiereicher Strahlung (i.d.R. UV-Strahlung) aus der HBE in die NUE überführt. Bei der Chemolumineszenz befinden sich die Produkt-Teilchen bei ihrer Bildung aus einer stark exergonischen, chemischen Reaktion im elektronisch angeregten Zustand. Auf die genauen Mechanismen dieser beiden Anregungsarten wird hier nicht näher eingegangen. Bei der Elektrolumineszenz wird im Gegensatz zur Photolumineszenz der elektronisch angeregte Zustand nicht durch Energieabsorption erreicht, sondern durch getrennte Injektion von Elektronen und Defektelektronen (Löchern) in verschiedene Energieniveaus eines Luminophors. Die Ladungsträger wandern dann im elektrischen Feld aufeinander zu und bilden Elektron-Loch-

Paare aus, die unter Lichtemission desaktivieren. Die Elektrolumineszenz ist die Grundlage für die Lichtemission sowohl in anorganischen als auch in organischen Leuchtdioden. Ihre einzelnen Elementarprozesse werden im Kapitel 2.3 (S. 20) näher erläutert. Zuvor wird auf die theoretischen Grundlagen *konjugierter Polymere* und *organischer Halbleiter* eingegangen, welche Schlüsselmaterialien in organischen Leuchtdioden sind.

## 2.2 Elektrisch leitfähige Polymere

### 2.2.1 Konjugierte Polymere

Moleküle, welche über die gesamte Moleküllänge eine Bindungsalternanz zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen aufweisen, bezeichnet man als *konjugierte Moleküle*. In solchen Molekülen sind alle entlang des Konjugationssystems beteiligten Kohlenstoffatome (ggf. auch Heteroatome)  $sp^2$ - oder  $sp$ -hybridisiert. Die senkrecht zur Molekülebene stehenden  $p_z$ -Orbitale kombinieren linear zu bindenden und antibindenden  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Molekülorbitalen, welche delokalisiert sind. Abb. 4 zeigt am Beispiel des kleinsten konjugierten Moleküls, dem 1,3-Butadien, wie die Orbitalenergien von der Linearkombination abhängig sind. Stark vereinfacht betrachtet, ist das gebildete Molekülorbital energetisch umso niedriger, je mehr gleichphasige Orbitallappen miteinander verschmelzen. Das energetisch niedrigste Molekülorbital ist immer jenes, welches durch die gleichphasige Überlappung aller beteiligten  $p_z$ -Orbitale gebildet wird und die Elektronendichte zwischen allen Kernen erhöht (im Beispiel  $\pi_1$ ). Das energetisch höchste Molekülorbital hingegen entsteht stets durch die ausschließliche Kombination ungleichphasiger Orbitallappen und führt zu einer Verringerung der Elektronendichte zwischen

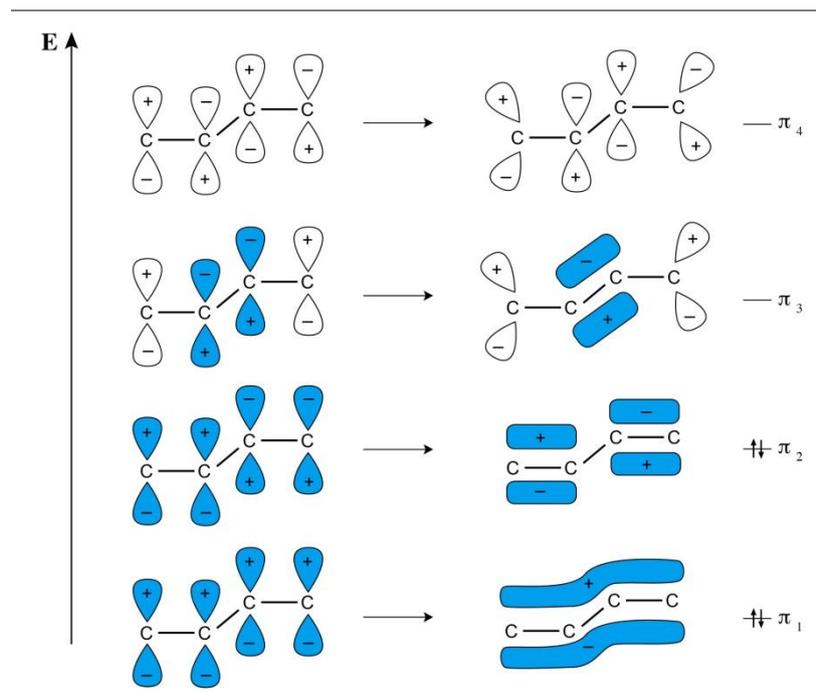
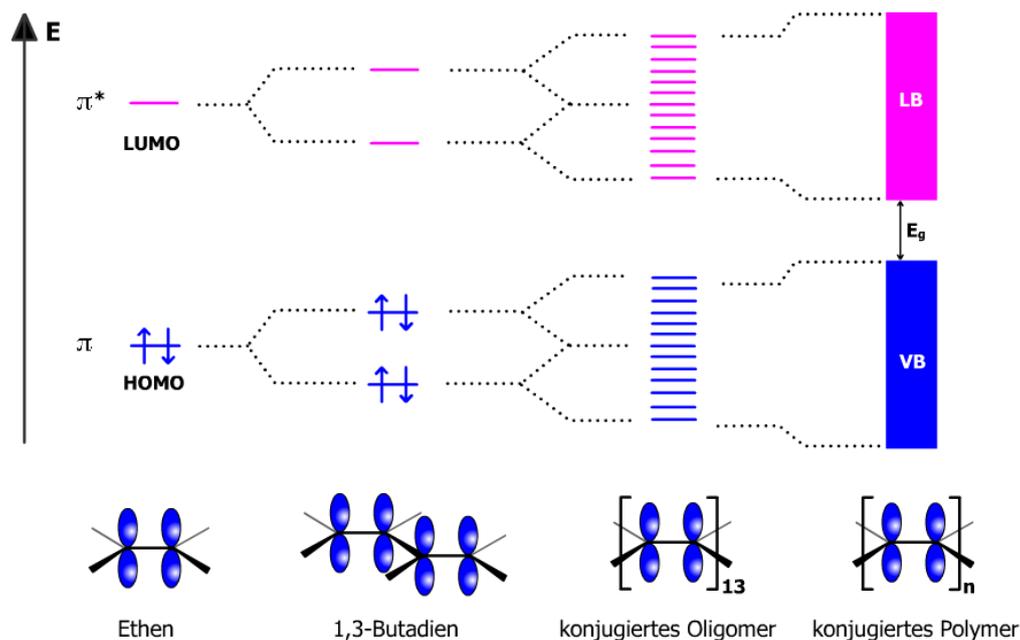


Abb. 4: Linearkombination der  $p_z$ -Orbitale im 1,3-Butadien-Molekül [5]. Die Wasserstoffatome sind in der Darstellung vernachlässigt.

allen Kernen (im Beispiel  $\pi_4$ ). Alle anderen Molekülorbitale liegen energetisch dazwischen, da in ihnen die Elektronendichte zwischen einigen Kernen zwar erhöht, zwischen anderen allerdings verringert ist. Nach dem Pauli-Prinzip und unter Beachtung der Hundschen Regel sind nun die Molekülorbitale mit den Elektronen der ehemaligen  $p_z$ -Atomorbitale besetzt [5]. Für den Grundzustand bedeutet dies, dass von den  $n$  Molekülorbitalen die unteren  $n/2$  Molekülorbitale paarweise mit Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt sind, während die oberen  $n/2$  Molekülorbitale unbesetzt bleiben.



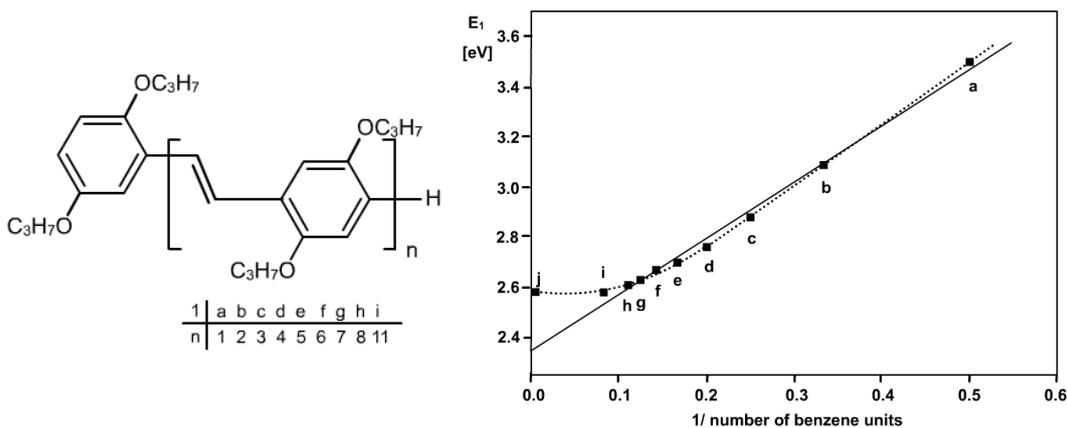
**Abb. 5: Ausbildung einer Bandstruktur in konjugierten Polymeren [10]<sup>6</sup>.** Dargestellt sind die relativen Orbitalenergien der bindenden  $\pi$ -Molekülorbitale und antibindenden  $\pi^*$ -Molekülorbitale. In konjugierten Polymeren verschmelzen die Energieniveaus zu Energiebändern und die Bandlücke rückt in den Bereich typischer elektrischer Halbleiter.

Mit zunehmender Anzahl wechselwirkender  $p_z$ -Orbitale – also mit steigender Konjugationslänge – spalten sich die Molekülorbitale immer weiter auf, da zunehmende Möglichkeiten der Linearkombination zu immer weiteren energetischen Zwischenzuständen führen (Abb. 5). Dabei verschmelzen die einzelnen Energieniveaus der bindenden und antibindenden Molekülorbitale in konjugierten Polymeren zu Bändern und der Energieabstand  $E_g$  zwischen dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) und dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) wird kleiner. In Anlehnung an das *Bändermodell* für Metalle und Halbmetalle bezeichnet man das Band aus bindenden  $\pi$ -Molekülorbitalen als *Valenzband*, das Band aus antibindenden  $\pi^*$ -Molekülorbitalen als *Leitungsband* und die Energielücke zwischen den beiden Bändern als *Bandlücke*  $E_g$ .

<sup>6</sup> ✎ Beschriftungen (HOMO, LUMO,  $\pi$ ,  $\pi^*$ ,  $E_g$ , VB, LB) ergänzt; Die Darstellungen und Bezeichnungen der unteren Moleküle und ihrer Atomorbitale wurden verändert; Energieniveaus wurden farblich neu gestaltet.

### 2.2.2 Elektrische Eigenschaften konjugierter Polymere

Die Bandlücke in konjugierten Polymeren ist in erster Linie vom Ausmaß des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems abhängig, kann aber durch weitere Faktoren wie Substituenten mit mesomeren Effekten beeinflusst werden (*bandgap engineering*) [6]. Der Einfluss der Konjugationslänge auf die Bandlücke ist jedoch nicht linear, sondern weist eine Sättigung auf (Abb. 6). Dies wurde u.a. von *Meier et al.* experimentell aufgezeigt [7]. In ihren Untersuchungen stellten sie einen Zusammenhang zwischen der Kettenlänge von verschiedenen  $\pi$ -konjugierten Oligomeren und ihren zugehörigen Absorptionsmaxima auf (Abb. 6 zeigt dies beispielhaft). So konnte für alle untersuchten Oligomere dargelegt werden, dass ihre korrespondierenden Polymere eine *effektive Konjugationslänge* von typischer Weise 5 – 15 Wiederholungseinheiten aufweisen [7]. Die Konjugation kann aber auch durch weitere Faktoren wie extrinsischen Defekten (z.B. Elimination von  $\pi$ -Bindungen) oder intrinsischen Defekten (Knicke, Verdrehungen, cross-links zu Nachbarketten, etc.) gestört werden [8].

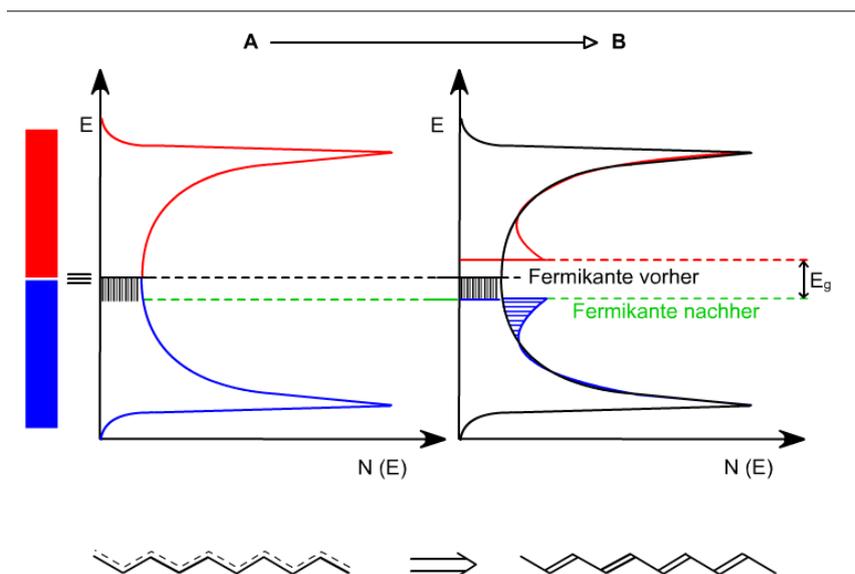


**Abb. 6:** Grundstruktur des untersuchten Dialkoxy substituierten Phenylenvinylens (links). Korrelation zwischen dem Absorptionsmaximum  $E_1$  und der reziproken Anzahl an Wiederholungseinheiten  $n$  (rechts) [7]. Mit wachsender Anzahl an Wiederholungseinheiten sinkt die Bandlücke im Molekül zunächst annähernd linear. Ab  $n > 8$  tritt eine Sättigung auf, so dass eine Erhöhung der Kettenlänge keinen nennenswerten Einfluss mehr auf die Bandlücke hat. Die effektive Konjugationslänge liegt im untersuchten Polymer bei etwa  $n = 11$ .

Kopplungen der Wellenfunktionen der  $\pi$ -Elektronen mit Gitterschwingungsmoden des Molekülgitters, den *Phononen*, führen in konjugierten Polymeren zu einer Bindungsalternanz. Diese für eindimensionale Metalle auftretende Instabilität wird als *Peiers-Instabilität* bezeichnet [9a]. Abb. 7 zeigt, wie diese Kopplungen den Verlust der Konjugationsenergie überkompensieren können. Die  $\pi$ -Elektronen des senkrecht schraffierten Bereichs im delokalisierten Teilabschnitt (A) belegen nach Aufhebung der Delokalisation (B) im waagrecht schraffierten Bereich energetisch niedrigere Zustände, die durch die Elektron-Phonon-Kopplung gebildet werden. Die *Fermikante*<sup>7</sup> wird dadurch herabgesetzt, was zur Vergrößerung der

<sup>7</sup> (Auch Fermi-Niveau) bezeichnet (typischer Weise für Metalle) das bei RT höchste mit Elektronen besetzte Energieniveau.

Bandlücke  $E_g$  führt. Das einfachste konjugierte Polymer, das Polyacetylen, weist eine Bandlücke von 0,56 eV (*trans*-PA) bzw. 0,93 eV (*cis*-PA) auf und ist ein mäßiger Halbleiter [9b].

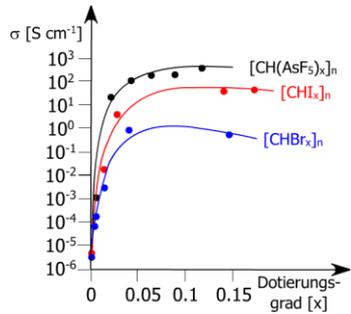


**Abb. 7: Auswirkung der Elektron-Phonon-Kopplung in konjugierten Polymeren [10].** Aufgetragen ist die Elektronenenergie  $E$  gegen die Zustandsdichte  $N(E)$  für ein konjugiertes Polymer mit delokalisierten (A) bzw. lokalisierten (B) Elektronen.

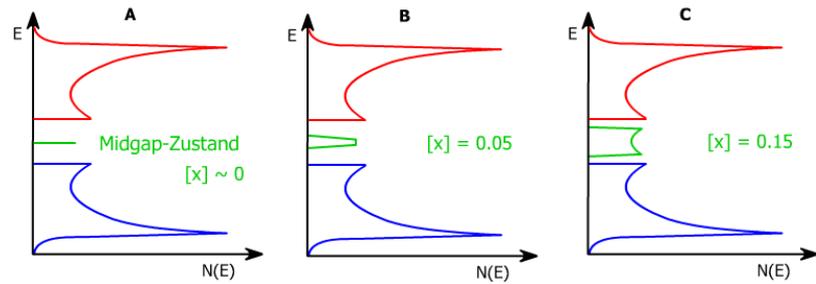
### 2.2.3 Dotierung in konjugierten Polymeren

Werden zu konjugierten Polymeren Oxidations- oder Reduktionsmittel zugesetzt (Abb. 8), werden Elektronenfehlstellen bzw. -überschussstellen in der Molekülstruktur erzeugt, was in Anlehnung an die Dotierung von Halbmetallen als chemische Dotierung bezeichnet wird. Diese als *Polaronen*<sup>8</sup> bezeichneten Fehl- bzw. Überschussstellen führen unter Stabilisierung der eingeführten Ladungen zu einer verminderten Bindungsalternanz. In der Bandstruktur des konjugierten Polymers werden neue Energieniveaus innerhalb der Bandlücke, sogenannte *midgap-Zustände*, generiert (Abb. 9). Diese sind im Falle der p-Dotierung (Erzeugung positiver Polaronen durch Oxidation) leer. Im Falle einer n-Dotierung (Erzeugung negativer Polaronen durch Reduktion) sind die midgap-Zustände mit Elektronen gefüllt. Die Erzeugung der midgap-Zustände führt zu einer Verkleinerung der Bandlücke und zu veränderten Festkörpereigenschaften. Je nach Dotierungsgrad konnte die elektrische Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren zwischen halbleitend und nahezu metallisch leitend eingestellt werden [10]. In organischen Leuchtdioden werden in der Regel undotierte, halbleitende Polyaromaten eingesetzt. Auf diese wird in Kapitel 2.2.5 (S. 12) gesondert eingegangen.

<sup>8</sup> Eine Ausnahme bildet Polyacetylen, hier werden die erzeugten Fehlstellen als Solitonen bezeichnet. Sowohl Solitonen als auch Polaronen sind Begriffe aus der Festkörperphysik und bezeichnen Quasiteilchen. Im Rahmen dieser Arbeit soll dieser Sachverhalt aber nicht weiter vertieft werden.



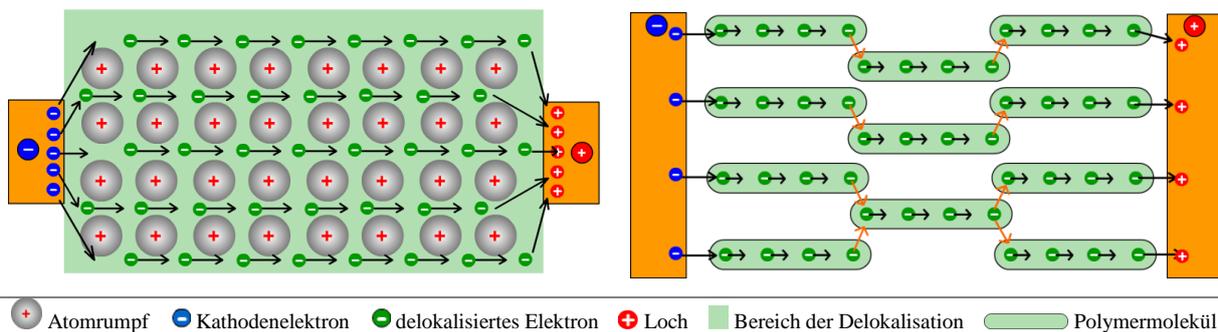
**Abb. 8: Leitfähigkeitserhöhung durch Dotierung von Polyacetylen [10].** Aufgetragen ist die elektrische Leitfähigkeit gegen den Dotierungsgrad  $[x]$  für verschiedene Oxidationsmittel.



**Abb. 9: Auswirkung von chemischer Dotierung auf die Bandstruktur konjugierter Polymere [10].** Aufgetragen ist jeweils die Elektronenenergie  $E$  gegen die Zustandsdichte  $N(E)$  für ein konjugiertes Polymer mit keinem (A), niedrigem (B) und hohem (C) Dotierungsgrad. Mit steigendem Dotierungsgrad  $[x]$  verbreitern sich die midgap-Zustände und schließen im Extremfall die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband.

### 2.2.4 Der Ladungstransport in konjugierten Polymeren

Während die Elektronen in Metallen praktisch über das gesamte Metallgitter delokalisiert sind, ist die Delokalisation der Elektronen in konjugierten Polymeren meist unvollständig (\*Abb. 10). Zwischen den Molekülen herrschen Energiebarrieren, welche den Stromfluss durch die Stoffportion erschweren. Für einen effektiven Stromfluss müssen die Elektronen diese Energiebarrieren überwinden und von Molekül zu Molekül hüpfen (*Hopping*). Je weniger dieser Hüpfprozesse für die Übertragung der Elektronen zwischen den Elektroden notwendig sind und je leichter ein solcher Hüpfprozess erfolgt, desto höher ist die Leitfähigkeit des Materials [11]. Auch müssen die organischen Schichten äußerst rein sein, um eine maximale Leitfähigkeit zu gewährleisten. Verunreinigungen behindern die ohnehin energetisch gehemmten Hüpfprozesse, während Fehlstellen in der konjugierten Struktur den Ladungstransport durch Aufhebung der Delokalisation herabsetzen.



**\*Abb. 10: a) Modell des Stromflusses in einer Metallportion [11].** Zwischen den positiv geladenen Atomrümpfen können sich die Elektronen frei durch die gesamte Stoffportion bewegen. Die grüne Fläche zeigt den Bereich der Delokalisation an. Das Metall benötigt lediglich einen kleinen Kontakt zu den Elektroden, um Ladungen durch die gesamte Stoffportion zu leiten.

**b) Modell des Stromflusses in einem konjugierten Polymer [11].** Nur Innerhalb der Moleküle sind Elektronen delokalisiert. Zwischen den Molekülen müssen Elektronen über Hüpfprozesse Energiebarrieren überwinden (orangene Pfeile). Aufgrund dieser Widerstände erfolgt der Ladungstransport ausschließlich in dem Bereich der Stoffportion, der direkt zwischen Kathode und Anode liegt.

Für die Anwendung in elektronischen Bauteilen ist es weiterhin wichtig zu beachten, dass Metalle wie auch Halbmetalle aufgrund ihrer dreidimensionalen Gitterstruktur mit punktuellen Elektrodenkontakten auskommen. Filme aus konjugierten Polymeren zeigen aufgrund der zwischenmolekularen Energiebarrieren eine viel geringere elektrische Leitfähigkeit, so dass das elektrische Feld nur im Überlappungsbereich zwischen Kathode und Anode aufgebaut wird. Aus diesem Grund sind hier flächige Elektrodenkontakte vonnöten (\*Abb. 10).

### 2.2.5 Konjugierte Polyaromaten für die Elektrolumineszenz

Bislang wurde ausführlich diskutiert, wie es zum Transport von Elektronen in konjugierten Polymermolekülen kommt. Dabei wurde oft der Vergleich zu den Metallen gezogen. Metalle sind unipolare Leiter, d.h. elektrischer Strom wird durch eine Sorte von Ladungsträgern, den Elektronen, geleitet. Für die Lichterzeugung in LEDs werden Halbleiter mit einer definierten Bandlücke im sichtbaren Bereich benötigt, die den Strom bipolar über zwei Arten von Ladungsträgern, Elektronen und Löcher, leiten.

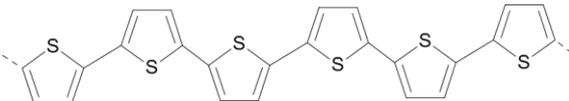
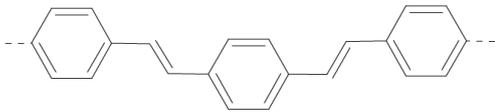
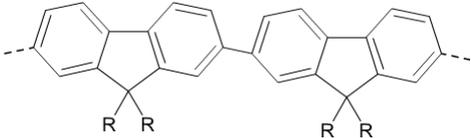
Struktur	Name	$\sim \Delta E$
	Polythiophen (PT)	1,8 eV (Rot)
	Poly( <i>para</i> -phenylvinylene) (PPV)	2,4 eV (Grün)
	Polyfluoren (PF)	3,0 eV (Blau)

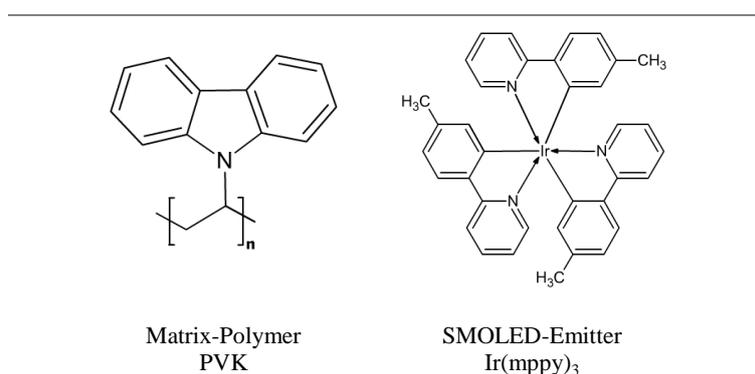
Abb. 11: Grundstrukturen und Bandlücken<sup>9</sup> einiger konjugierter Polyaromaten für die Lichtemission.

Burroughes, Friend *et al.* berichteten 1990 erstmals von einer OLED auf Basis *konjugierter Polyaromaten*<sup>10</sup> [12]. Sie verwendeten als Emittor Poly(*para*-phenylvinylene) (PPV), der bis heute am besten untersuchte Polyaromat für Elektrolumineszenz [8]. Die Einführung aromatischer Ringe in das Polymer-Rückgrat bringt einige Vorteile mit sich. Aromatische  $\pi$ -Systeme sind gegenüber chemischen Angriffen stabiler als nichtaromatische Systeme. Die Ringstruktur forciert eine planare Ausrichtung der Hauptkette, was zu einer besseren Überlappung der beteiligten  $\pi$ -Molekülorbitale und einer weitläufigen Delokalisation der Elektronen führt. Abb. 11 zeigt die Grundstrukturen einiger typischer konjugierter Polyaromaten mit ihren zugehörigen Bandlücken, die für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen Verwendung finden.

<sup>9</sup> Es handelt sich hierbei um Richtwerte, da die genauen Bandlücken von der Derivatisierung der Moleküle abhängen.

<sup>10</sup> Bezeichnung für ein konjugiertes Polymer mit einem aromatischen System in der Repeatingeinheit.

Etwa zeitgleich mit den konjugierten Polyaromaten wurden bereits in den Anfängen auch Metallkomplexe mit „kleinen“ organischen Liganden als OLED-Emitter eingesetzt [13]. Um beide Typen von OLEDs voneinander zu unterscheiden, haben sich die Abkürzungen PLED für Polymer-OLED und SMOLED für die auf kleine Moleküle (*small molecules*) basierenden OLEDs durchgesetzt. SMOLEDs benötigen in der Regel eine Matrix aus einem (elektrisch leitfähigen) Polymer, um die Ladungen effizient zu den halbleitenden Metallkomplexen zu transportieren. Eines der meist verwendeten Matrix-Polymere (*phosphorescent host material*) ist das Poly(N-vinylcarbazol) (PVK), dessen Struktur zusammen mit dem hoch effizienten SMOLED-Emitter Ir(mppy)<sub>3</sub> in Abb. 12 dargestellt ist.



**Abb. 12:** (l) Struktur des Matrix-Polymers Poly(N-vinylcarbazol) (PVK) und (r) Struktur des SMOLED-Emitters Tris(2-(4-tolyl)phenylpyridine)iridium [Ir(mppy)<sub>3</sub>].

Die Emitter auf Basis von Schwermetallkomplexen werden auch als Triplett- oder Phosphoreszenzemitter bezeichnet, da sie im Gegensatz zu den polymeren Fluoreszenzemittern aus dem Triplettzustand strahlend rekombinieren, was bei den Leuchtdioden zu einer Effizienzsteigerung um bis zu 75% führt. Auf diesen Sachverhalt wird im Kapitel 2.3.7 (S. 26) genauer eingegangen. Diese Arbeit wird sich im weiteren Verlauf auf PPV basierte PLEDs konzentrieren, da diese experimentell wie auch fachdidaktisch intensiv untersucht wurden.

## 2.2.6 Relevante Synthesemethoden für konjugierte Polyaromaten

Nach der Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit in dotiertem Polyacetylen durch Shirakawa<sup>11</sup> et al. [14] im Jahre 1977 erfuhr die Synthesechemie der Halbleiterpolymere einen Aufschwung in den 1980er Jahren. Mit dem Ziel, durch passgenaues Design der Polymerstruktur die Bandlücke exakt zu definieren, wurden verschiedene Syntheseverfahren entwickelt. Sie reichen von einfachen Direktsynthesen über Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen bis hin zu sogenannten lebenden Polymerisationen, bei denen der Kettenabbruch durch die Zugabe eines Abbruchreagenzes exakt gesteuert wird. Mit Fokus auf PPV basierte

<sup>11</sup> Für ihre Verdienste um die Entdeckung und Entwicklung von leitfähigen Polymeren wurden die drei Wissenschaftler H. Shirakawa, A. G. McDiarmid und A. J. Heeger im Jahre 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Halbleiterpolymere sollen nachfolgend beispielhaft einige wichtige Syntheseverfahren in Anlehnung an *Grimsdale* [15] aufgezeigt werden.

### PPVs via Polymerisation

Die nachfolgend beschriebene Synthese ist ein Beispiel für eine Precursor-Route, bei der zunächst ein lösliches Derivat des Polymers synthetisiert und dieses im letzten Schritt thermisch zum Zielpolymer umgesetzt wird.

#### 1) Wessling-Zimmerman als Precursor-Route [16]

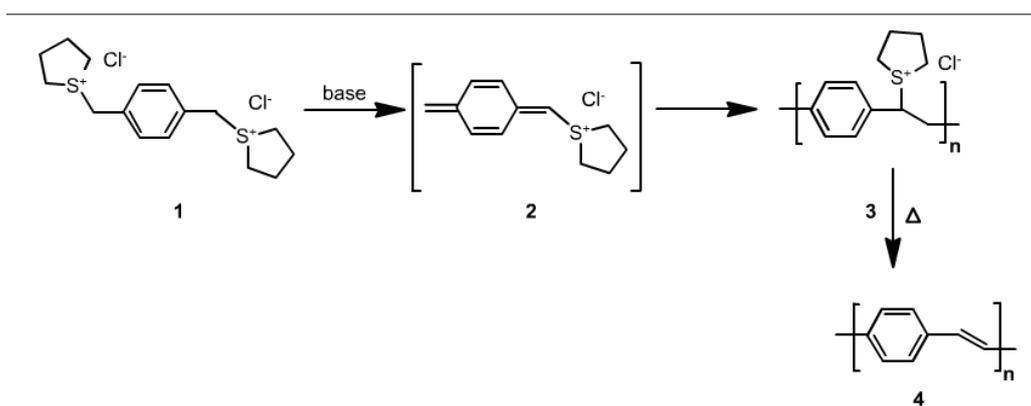


Abb. 13: Wessling-Zimmerman Route zur PPV Synthese [15, S. 217].

Ausgangspunkt der Synthese (Abb. 13) ist ein p-Xylol-bis-Sulfoniumsalz **1**, welches unter Baseneinwirkung das intermediäre Chinodimethan **2** bildet. Dieses polymerisiert zum wasserlöslichen Precursor **3**, welches zu dünnen Filmen verarbeitet werden kann und anschließend durch thermische Behandlung im Vakuum zum PPV **4** übergeht.

#### 2) Die Gilch-Synthese [17]

Die Gilch-Synthese (Abb. 14) ist ein Standardverfahren für die Darstellung von PPVs. Ausgangspunkt bilden Chlor-funktionalisierte p-Dimethylbenzol Monomere **1**. Unter Baseneinwirkung eliminieren diese zu den Chinodimethan-Intermediaten mit diradikalischem Charakter **2**. Unter einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung (head-to-tail-coupling) dieser Bausteine entsteht zunächst das Prepolymer **3**, welches schließlich unter HCl-Abspaltung zum PPV **4** umgesetzt wird. Problematisch dabei ist die nicht vollständig regioreguläre Kupplung der Intermediate, verdeutlicht in Abb. 14. Während die Schwanz-Schwanz-Verknüpfung (tail-to-tail coupling) zu Ethandefekten **5** in der Kette führt, erzeugt die Kopf-Kopf-Verknüpfung (head-to-head coupling) Ethin-Defekte **6** und **7**, welche ebenfalls die elektronischen Eigenschaften des Zielpolymers beeinflussen.

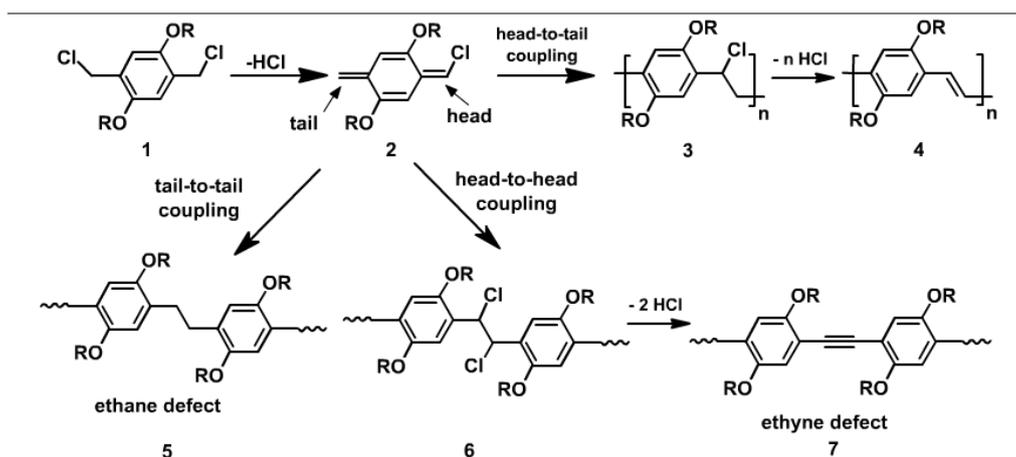


Abb. 14: Gilch-Synthese für PPV [15, S. 219]<sup>12</sup>.

### PPVs und PPPs via Palladium-katalysierter Kreuzkupplung (Polykondensation)

Palladiumkomplexe sind sehr potente Katalysatoren für Kreuzkupplungen in der organischen Chemie. Insbesondere das *Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)*  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  findet große Anwendung bei der Synthese von konjugierten Polyaromaten. Allgemein verlaufen die Pd-katalysierten Kreuzkupplungen über die gleichen fundamentalen Teilschritte: a) oxidative Addition, b) Transmetallierung und c) reduktive Eliminierung [18].

### 3) Heck-Kupplung

Bei der nach dem Nobelpreisträger R. F. Heck<sup>13</sup> benannte Reaktion handelt es sich um eine Kreuzkupplung, bei der zwischen einer Halogenkomponente und einer Vinylkomponente unter Palladium-Katalyse eine C-C-Verknüpfung erzeugt wird. In Abb. 16 ist der Katalysezyklus beispielhaft dargestellt. Die Heck-Reaktion verläuft transselektiv bezüglich der Kupplung an die Vinylgruppe, wobei die Regioselektivität sterisch in Richtung des geringer substituierten Kohlenstoffatoms kontrolliert ist [19]. Bei Verwendung von bifunktionalisierten Monomeren (Abb. 15-1) sind durch die Heck-Kupplung PPV-Homopolymere (Abb. 15-2) wie auch Copolymere (nicht abgebildet) durch Direktsynthese zugänglich.

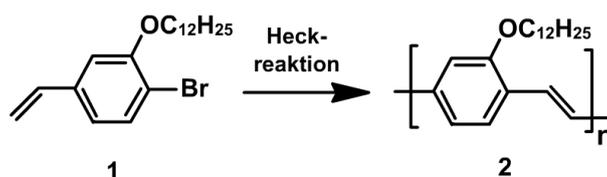
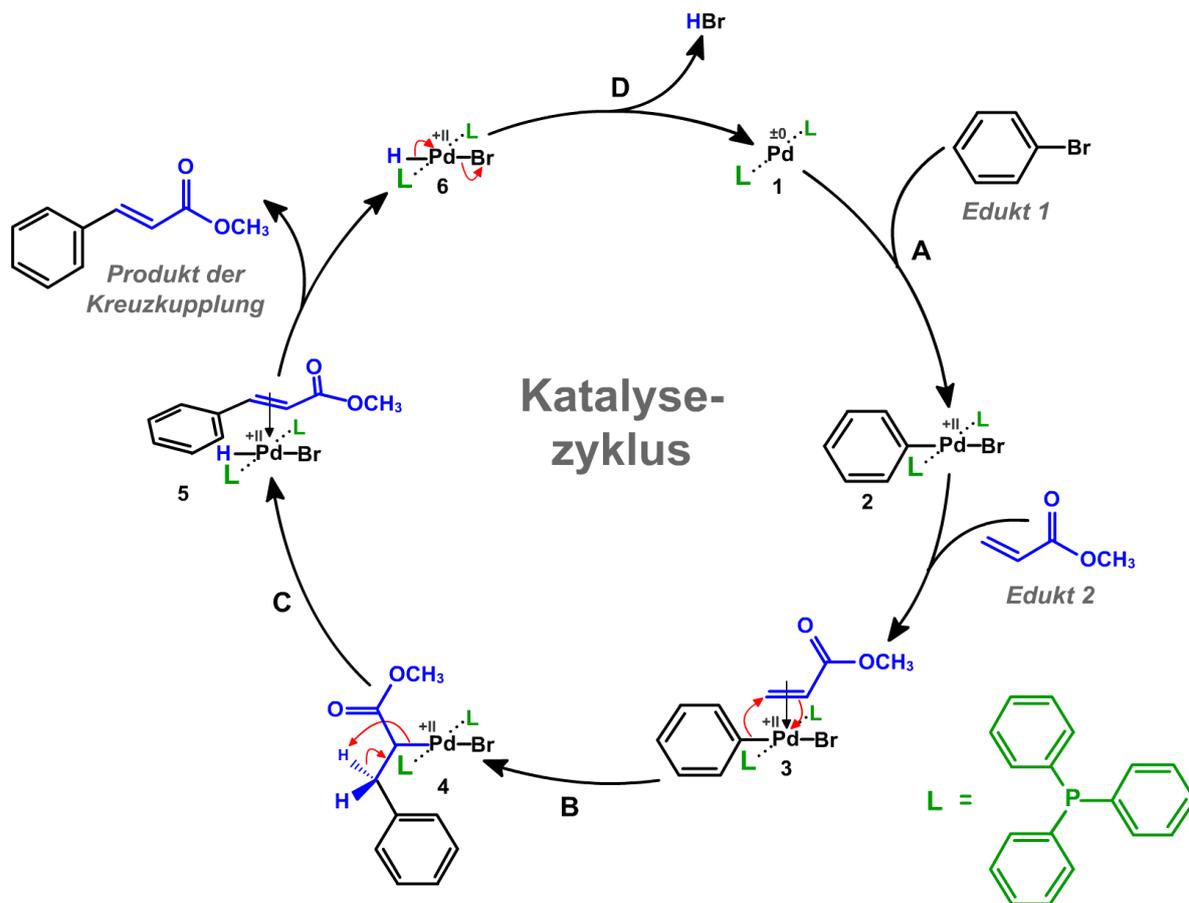


Abb. 15: PPV Derivate aus Heck-Reaktionen [15, S.221]<sup>14</sup>.

<sup>12</sup> Die Abbildung wurde um den rechten Reaktionspfeil und die Struktur 4 ergänzt.

<sup>13</sup> R. F. Heck erhielt 2010 zusammen mit E.-I. Negishi und A. Suzuki den Nobelpreis für Chemie für „Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen in organischer Synthese“.

<sup>14</sup> Die Abbildung wurde um die Reaktionspfeile erweitert und die Struktur 4 wurde herausgenommen.



**Abb. 16: Vereinfachter Katalysezyklus der Heck-Reaktion [20]<sup>15</sup>.** A) Im ersten Schritt addiert die aktive Palladiumkomponente Bis(triphenylphosphin)palladium(0) **1**, welches in situ aus  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  entsteht, oxidativ<sup>16</sup> eine Halogenarylkompone (Edukt 1) zum  $\sigma$ -Arylpalladium(II)-Komplex **2**. B) Im nächsten Schritt erfolgt die syn-Insertion der Vinylkomponente (Edukt 2) in den  $\sigma$ -Komplex **3**. Dabei geht die  $\pi$ -Bindung in zwei  $\sigma$ -Bindungen über, wobei eine den Arylrest und eine den Palladiumkomplex bindet **4**. Dieser Schritt wird auch als *Transmetallierung* bezeichnet. C) Nach Rotation des Moleküls erfolgt die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung unter Gewinnung der gekoppelten Vinylkomponente (Produkt), welche den eliminierten Palladiumhydridkomplex koordiniert **5**. D) Der Katalysator wird unter reduktiver<sup>17</sup> HX-Eliminierung **6** in Gegenwart einer Base zurückgewonnen.

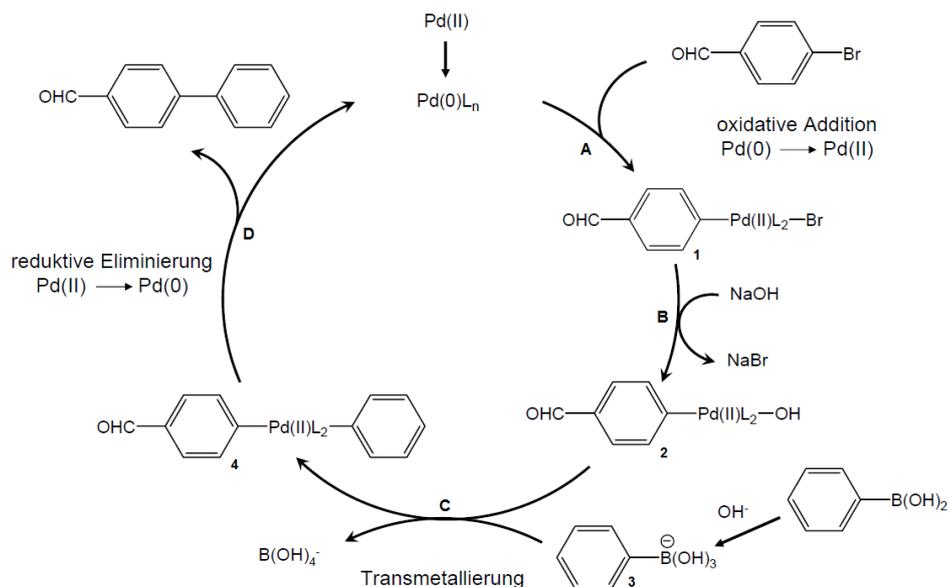
#### 4) Suzuki-Kupplung

Die Suzuki-Kupplung hat sich in der Synthese von Polyaromaten als ein Standardverfahren behauptet. Sie geht von mit Brom- und Boronsäure-funktionalisierten Aromaten aus, die unter der Katalyse von Palladium-Komplexen regioselektiv polykondensiert werden (Abb. 17). Wie in Abb. 18 illustriert, führen Monomere mit beiden Funktionalitäten in einem Molekül **1** zum Homopolymer **2**, während die Kondensation einer bifunktionellen Boronsäurekomponente **3** mit einer bifunktionellen Bromkomponente **4** ein alternierendes Copolymer **5** liefert. Insbesondere für die Synthese von Poly-(*para*-phenylen) (PPP) Derivaten ist die Suzuki-Kupplung von Bedeutung.

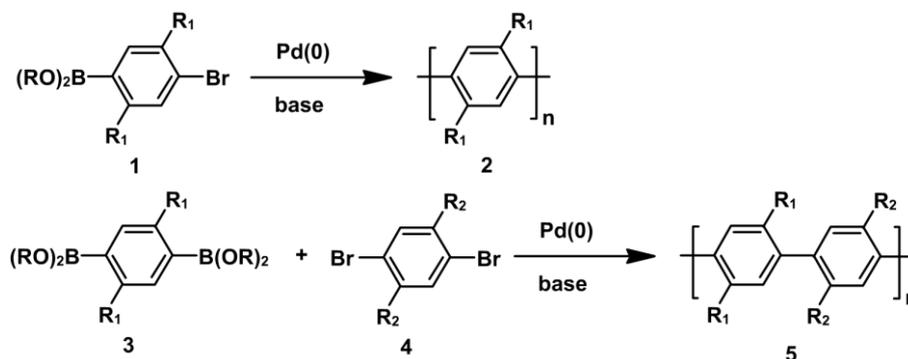
<sup>15</sup> ✎ Beschriftungen (Edukt 1, Edukt 2, Katalysezyklus, Produkt der Kreuzkupplung) ergänzt.

<sup>16</sup> Palladium ändert seine Oxidationsstufen von 0 auf +II.

<sup>17</sup> Palladium ändert seine Oxidationsstufe zurück auf 0.



**Abb. 17: Vereinfachtes Prinzip der Suzuki-Kupplung [21].** **A)** Analog zur Heck-Kupplung erfolgt im ersten Schritt die oxidative Addition der Halogenarylkomponente zum Katalysator unter Ausbildung des  $\sigma$ -Arylpalladium(II)-Komplexes **1**. **B)** Im nächsten Schritt wird das Halogenid unter Basenzugabe im  $\sigma$ -Komplex gegen einen basischen Rest substituiert **2**, wodurch das Palladiumatom stärker positiv polarisiert und die folgende Transmetallierung erleichtert wird. **C)** Im Transmetallierungsschritt wird anschließend die Base gegen den organischen Rest der Lewis-Boronsäure **3** substituiert, was zum Organopalladium-Produkt **4** führt. **D)** Im letzten Schritt regeneriert der Palladiumkomplex unter reduktiver Eliminierung und der Kreuzkupplung beider organischer Reste zur gewünschten Biphenylkomponente.



**Abb. 18: Suzuki-Kupplung zur PPP-Synthese [15].** Das obere Reaktionsschema zeigt, wie durch Monomere mit einer Boronsäure- und Halogengruppe am selben Molekül über die Suzuki-Reaktion PPP-Homopolymere zugänglich sind. Das untere Reaktionsschema verdeutlicht, wie durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen bifunktionellen Monomeren (eine di-Boronsäure- und eine di-Bromkomponente) alternierende PPP-Copolymere zugänglich sind.

### 2.2.7 Struktur-Eigenschafts-Beziehung konjugierter Polyaromaten

Die Qualität eines Halbleiterpolymers für die Elektrolumineszenz ist abhängig von zahlreichen strukturellen Merkmalen. So wird die Bandlücke primär durch den Grad der Konjugation entlang des Rückgrats bestimmt, während Substituenten vor allem Eigenschaften wie Löslichkeit und Aggregation beeinflussen. Nachfolgend sind die wichtigsten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen konjugierter Polyaromaten in Anlehnung an [15] zusammengefasst. Alle referierten Strukturen sind in Abb. 19 dargestellt.

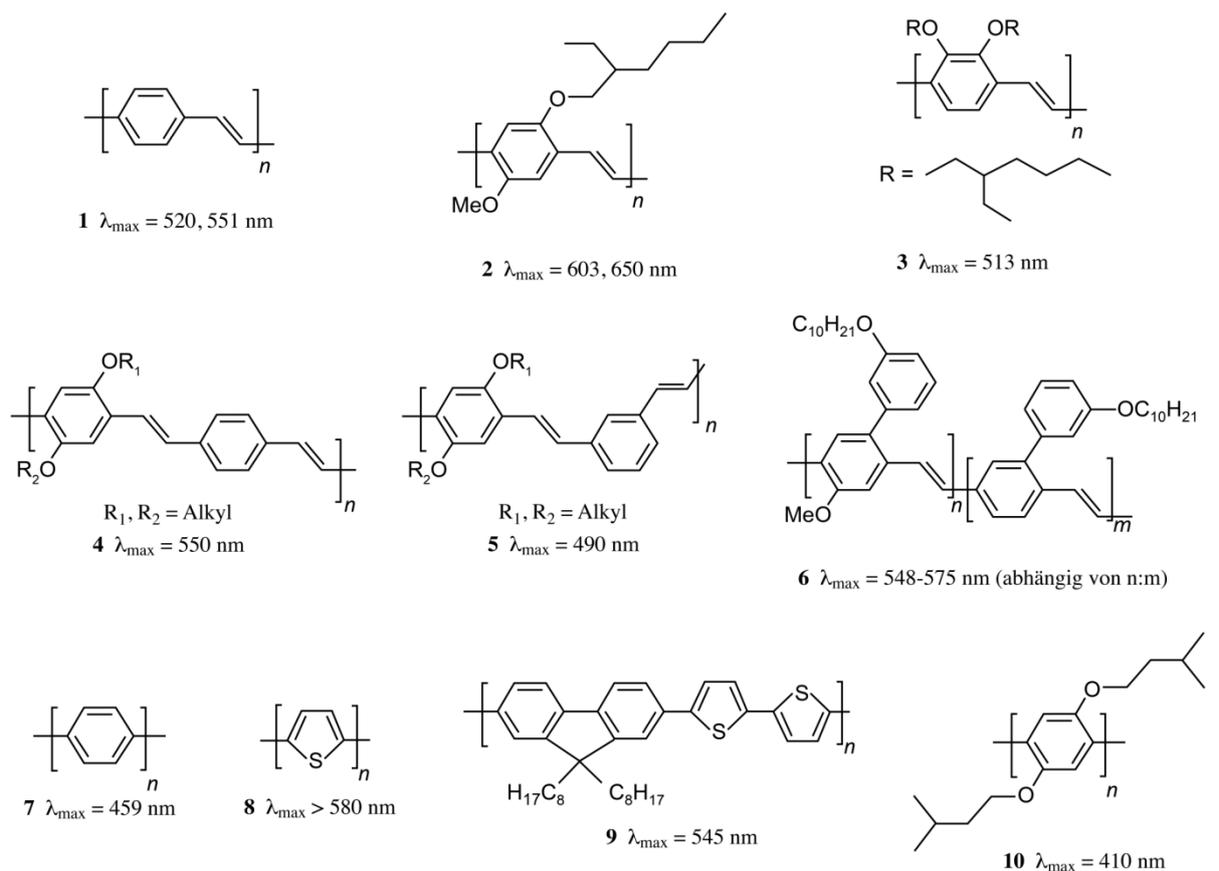


Abb. 19: Strukturen und Emissionsmaxima ausgewählter konjugierter Polyaromaten.

### Substituenten-Effekte

Unsubstituiertes PPV **1** ist ein Gelb-/Grünemitter mit Emissionsmaxima bei  $\lambda_{\max} = 520$  und  $551 \text{ nm}$ . Alkoxygruppen üben einen bathochromen Effekt aus und führen zu einer Rotverschiebung, so emittiert MEH-PPV **2** bei  $\lambda_{\max} = 603$  und  $650 \text{ nm}$ . Die Einführung sperriger Seitengruppen verringert die Tendenz der Aggregatbildung. Aggregate führen aufgrund elektronischer Wechselwirkungen zwischen den Ketten zu einer Rotverschiebung im Emissionsspektrum und mindern die Photolumineszenz-Effizienz durch Erhöhung der Wahrscheinlichkeit eines nicht strahlenden Zerfalls der Exzitonen [22]. So ist beispielsweise das 2,3-Dialkoxy-Derivat **3** ein Grünemitter ( $\lambda_{\max} = 513 \text{ nm}$ ) mit einer im Vergleich zu **2** höheren PL-Effizienz. Extrem sperrige Substituenten verschieben das Emissionsmaximum zusätzlich hypsochrom, da sich die aromatischen Ringe aufgrund sterischer Behinderungen aus der Ebene drehen, was zur Unterbrechung der Konjugation führt [23]. Die Einführung langer Alkylreste erhöht auch die Löslichkeit der Komponente in hydrophoben Lösemitteln, während ionische Reste zu wasserlöslichen CPEs (conjugated polyelectrolyte) führen ( $\rightarrow$  Kap. 2.3.5, S.24).

### Effekt des Konjugationssystems

Das Ausmaß der Konjugation hängt vom Verknüpfungsmuster der  $sp^2$ -Kohlenstoffkette ab. Je ausgedehnter das Konjugationssystem im Polymermolekül ist, desto kleiner ist die Bandlücke. Die Verschiebung der Verknüfungsposition in 2,5-Dialkoxy-PPV von *para* **4** auf *meta* **5** führt zu einer beträchtlichen Blauverschiebung. Die gezielte Einführung von  $sp^3$ -hybridisierten Fehlstellen ist ebenfalls ein Weg, um eine Blauverschiebung zu erreichen [24]. Ein kleiner Anteil an Fehlstellen kann sogar die Elektrolumineszenz-Effizienz steigern, da Exzitonen innerhalb dieser gefangen sind und nicht so leicht zu den Grenzflächen diffundieren, wo sie gequencht werden können [25]. Zu viele Fehlstellen verringern allerdings die EL-Effizienz, da die halbleitende Eigenschaft des Polymers verloren geht. Eine Rotverschiebung hingegen kann effizient durch die Erweiterung des aromatischen Systems erzielt werden. So emittiert das Copolymer **6** langwelliger als **4**.

### Effekt des aromatischen Grundkörpers

Die Natur des aromatischen Grundkörpers der Repetiereinheit liefert die Basis für die Einstellung der Bandlücke eines Halbleiterpolymers. Allgemein gilt: Je höher der aromatische Charakter und somit die Resonanzenergie des Systems, desto größer ist die Bandlücke. Unsubstituiertes Poly(*para*-phenylen) PPP **7** beispielsweise ist ein Blauemitter mit  $\lambda_{\max} = 459$  nm, wohingegen Polythiophene **8** im orange-roten Bereich emittieren. Die Kombination beider Aromaten in einem Polymer wie **9** ermöglicht Emissionen im Bereich dazwischen ( $\lambda_{\max} = 545$  nm). Die Vernetzung der Phenylringe in der Repetiereinheit über Methylenbrücken (wie in **9**) fixiert das Molekül in der Ebene und führt zur Grundstruktur der Polyfluorene, in denen das Emissionsmaximum im Vergleich zum Dialkoxy-PPP **10** aufgrund der verbesserten Delokalisation bathochrom verschoben ist.

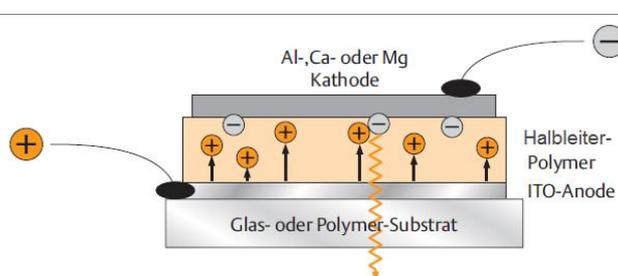
Der obige Ausschnitt aus der Strukturvielfalt konjugierter Polyaromaten erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Vielmehr soll verdeutlicht werden, an wie vielen „Schrauben“ der Chemiker beim Design eines EL-Farbstoffs drehen kann, um optoelektronische wie auch morphologische Eigenschaften gezielt einzustellen. So sind mittlerweile EL-Polymere praktisch für das gesamte sichtbare Spektrum verfügbar. Auch existieren spezielle Polymere, die rein für den Ladungstransport oder als Injektionshilfen eingesetzt werden. Die Designmöglichkeit der „small molecules“ eröffnet ein weiteres Kapitel des „bandgap engineering“, wird an dieser Stelle jedoch nicht weiter vertieft.

## 2.3 Die Elektrolumineszenz in organischen Leuchtdioden

Unter Elektrolumineszenz versteht man die Emission von kaltem Licht über die vier Elementarprozesse *Ladungsträgerinjektion*, *Ladungsträgertransport*, *Rekombination* und *Desaktivierung des Exzitons* durch Emission von Licht. Der Begriff „kaltes Licht“ soll dabei die Abgrenzung zur herkömmlichen Lichterzeugung in einer Glühlampe betonen, bei der infolge Joulescher Wärme Gitteratome zur Schwingung angeregt werden und gemäß dem Planckschen Strahlungsgesetz Photonen im Bereich des sichtbaren Lichts ausstrahlen. Die Lichtemission in LEDs hingegen beruht auf den o.g. *Elementarprozessen*, bei denen Elektronen und Löcher innerhalb einer Halbleiterschicht einer LED auf bestimmten Energieniveaus zusammengeführt werden. Abb. 20 skizziert dieses Funktionsprinzip am Beispiel einer Einschicht-OLED. Die beiden bedeutsamen Energieniveaus sind die Unterkante des Leitungsbandes sowie die Oberkante des Valenzbandes des Halbleiters. Im Falle der organischen Halbleiter werden diese beiden Bandkanten im Rahmen dieser Arbeit vereinfacht als LUMO (für die Unterkante des Leitungsbandes) und als HOMO (für die Oberkante des Valenzbandes) bezeichnet. Nachfolgend werden der Aufbau einer organischen LED sowie die vier Elementarprozesse der Elektrolumineszenz detailliert beschrieben, wobei sich die Ausführungen im weiteren Verlauf auf die Polymer-Leuchtdioden beschränken, welche in der vorliegenden Arbeit primär untersucht wurden.

### 2.3.1 Grundaufbau und Funktionsprinzip einer OLED

Eine organische Leuchtdiode ist nach dem Sandwich-Prinzip aufgebaut. Zwischen einer transparenten<sup>18</sup> Anode und einer metallischen Kathode ist die halbleitende Polymerschicht eingebettet (Abb. 20). Diese kann sich in Mehrschicht-OLEDs auf bis zu sieben Unterschichten aufteilen, wobei jede Schicht eine bestimmte Funktion erfüllt. Um die Kathode vor Korrosion und die organischen Schichten vor Luftsauerstoff und Feuchtigkeit zu schützen, werden die OLEDs schließlich hermetisch verkapselt.



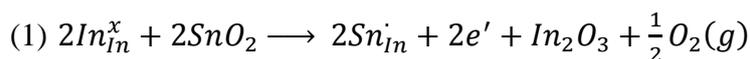
**Abb. 20: Aufbau und Funktionsprinzip einer Einschicht-organischen-Leuchtdiode [26].** Das Halbleiter-Polymer ist zwischen einer transparenten Anode und einer metallischen Kathode eingebettet. Im elektrischen Feld wandern Elektronen von der Kathode und Löcher von der Anode aufeinander zu und rekombinieren unter Lichtemission.

<sup>18</sup> Die Transparenz der Anode ist von großer Bedeutung, da sich der Emissionsraum einer OLED nur auf den Bereich der Halbleiterschicht beschränkt, der sich unmittelbar zwischen den beiden Elektroden befindet (→ Kap. 2.2.4, S. 11).

### 2.3.2 Die Anode und die Lochinjektion

Die Anode besteht in der Regel aus einem transparenten, leitfähigen Oxid (transparent conductive oxide - TCO), das auf einem Glas- oder Kunststoffträger aufgebracht ist. Häufig wird Indiumzinnoxid (*indium tin oxide* - ITO) als Leitsubstanz verwendet, wobei aufgrund steigender Indium-Preise immer mehr Alternativen wie Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO) oder Aluminium dotiertes Zinkoxid (AZO) eingesetzt werden. Auch werden Ansätze verfolgt, bei denen anstelle eines TCOs eine Anode aus einem leitfähigen Polymer verwendet wird [27,28]. Diese Arbeit beschränkt sich ausschließlich auf Devices mit ITO-Anoden.

ITO ist ein entarteter (degenerierter) Halbleiter mit einem Zinnoxid dotierten  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Gitter. Die vierwertigen  $\text{Sn}^{4+}$  Ionen belegen dabei reguläre Plätze der  $\text{In}^{3+}$  Ionen, wobei formal pro  $\text{Sn}^{4+}$  Ion unter Sauerstofffreisetzung ein überschüssiges Elektron ins Material abgegeben wird [29]. Nach der *Kröger-Vink-Notation*, einer aus der Kristallographie gebräuchlichen Notation für dotierte Systeme, kann dieser Sachverhalt wie folgt angegeben werden.



$\text{In}_{\text{In}}^x$ : Indiumion, welches sich auf dem Gitterplatz eines Indiumions befindet. Die relative Ladung ist Null.

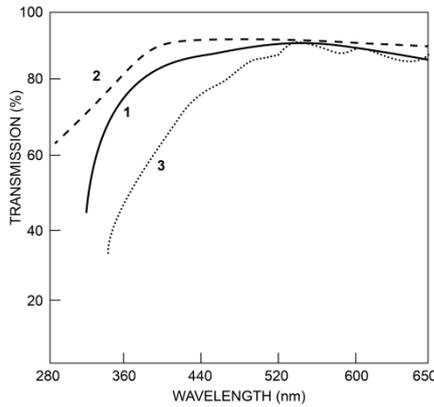
$\text{Sn}_{\text{In}}$ : Zinnion, welches sich auf dem Gitterplatz eines Indiumions befindet. Die relative Ladung ist einfach positiv.

$e'$ : Ein Elektron mit einfach negativer Ladung.

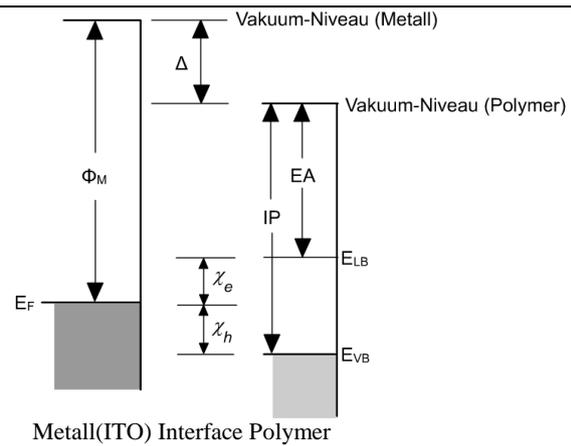
Die Dotierung führt dazu, dass in der Bandstruktur des Halbleiters Indiumoxid ein Störstellenband unterhalb des Leitungsbandes, also innerhalb der Bandlücke, erzeugt wird. Dieses dehnt sich mit zunehmendem Dotierungsgrad bis zur Überlappung mit dem Leitungsband aus, der Halbleiter entartet zum Quasimetall [30]. Die Bandlücke liegt je nach Dotierungsgrad im Bereich zwischen 3,5 und 4,5 eV [31], die elektrische Leitfähigkeit typischer, industriell gefertigter ITO-Schichten bei  $5 \cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [30] und die optische Transparenz im Bereich des sichtbaren Spektrums bei ca. 90% (Abb. 21) [31].

Die Aufgabe des ITOs liegt in der Injektion von Löchern in die Halbleiterschicht der OLED. Dabei werden gezielt Elektronen aus dem HOMO der Polymermoleküle in das Leitungsband des ITOs abgezogen. Für eine hohe Effizienz dieses Elementarprozesses ist es wichtig, die hierbei zu überwindende Energiebarriere möglichst klein zu halten, was genaue Kenntnisse über die *Metall<sup>19</sup>-Polymer-Grenzfläche* voraussetzt. Mittels Photoelektronenspektroskopie (photoelectron spectroscopy - PES) im Ultravioletten (UPS) und Röntgenbereich (XPS) lassen sich die elektronischen Profile der beteiligten Substrate ermitteln [32].

<sup>19</sup> ITO wird hier aufgrund seiner entarteten Elektronenstruktur als Metall aufgefasst.



**Abb. 21: Transmissionsspektren für ITO [31].**  
 (1) Abscheidung bei 50°C, Schichtdicke: 140nm,  
 (2) Abscheidung bei 370°C, Schichtdicke: 100nm,  
 (3) Abscheidung bei 250°C, Schichtdicke: 420nm.



**Abb. 22: Energiediagramm des Metall-Polymer-Kontaktes [33].**  $E_F$ : Fermi-Niveau,  $\Phi_M$ : Austrittsarbeit des Metalls,  $\Delta$ : Offset,  $\chi_h$ : Energiebarriere für Lochinjektion,  $\chi_e$ : Energiebarriere für Elektroneninjektion, IP: Ionisationspotential, EA: Elektronenaffinität,  $E_{LB}$ : Leitungsbandkante,  $E_{VB}$ : Valenzbandkante

Abb. 22 zeigt allgemein, welche energetischen Parameter am Metall-Polymer-Kontakt eine Rolle spielen. Die Energiebarriere (*Schottky-Barriere*) für die *Lochinjektion*  $\chi_h$  ergibt sich aus der Differenz der Fermikante  $E_F$  des Metalls und der oberen Valenzbandkante des Polymers  $E_{VB}$  (entspricht dem HOMO). Das sogenannte Offset  $\Delta$  beschreibt den Unterschied im *Vakuumniveau* zwischen dem Polymer und dem Metall. *Salaneck et al.* konnten durch intensive Untersuchungen [32,34] zeigen, dass für die meisten ITO-Polymer-Kontakte ein Angleich der Vakuumniveaus stattfindet ( $\Delta \approx 0$ ). Dies wird auch als die *Schottky-Mott-Regel* bezeichnet, nach der die Energiebarriere für die Lochinjektion umso kleiner wird, je näher die *Austrittsarbeit*<sup>20</sup> des Metalls am Ionisierungspotential des Polymers liegt:  $\chi_h = IP - \Phi_M$ . Die Austrittsarbeit von ITO wird in einschlägiger Literatur mit  $4.7\text{eV}$ <sup>21</sup> angegeben [35] und liegt damit im Bereich der HOMOs typischer, für die Lichtemission verwendeter Halbleiter-Polymere, insbesondere PPV-Derivaten [36].

### 2.3.3 Die Kathode und die Elektroneninjektion

An der Kathode der OLED erfolgt die Injektion von Elektronen in die untere Leitungsbandkante  $E_{LB}$  (entspricht dem LUMO) des Halbleiter-Polymers. Die Schottky-Barriere für die *Elektroneninjektion*  $\chi_e$  ergibt sich nach Abb. 22 aus der Differenz der Austrittsarbeit des Kathodenmetalls und der Elektronenaffinität EA (entspricht der Austrittsarbeit) des Polymers:  $\chi_e = \Phi_M - EA$ . Für diese Aufgabe eignen sich unedle Metalle mit niedriger Austrittsarbeit,

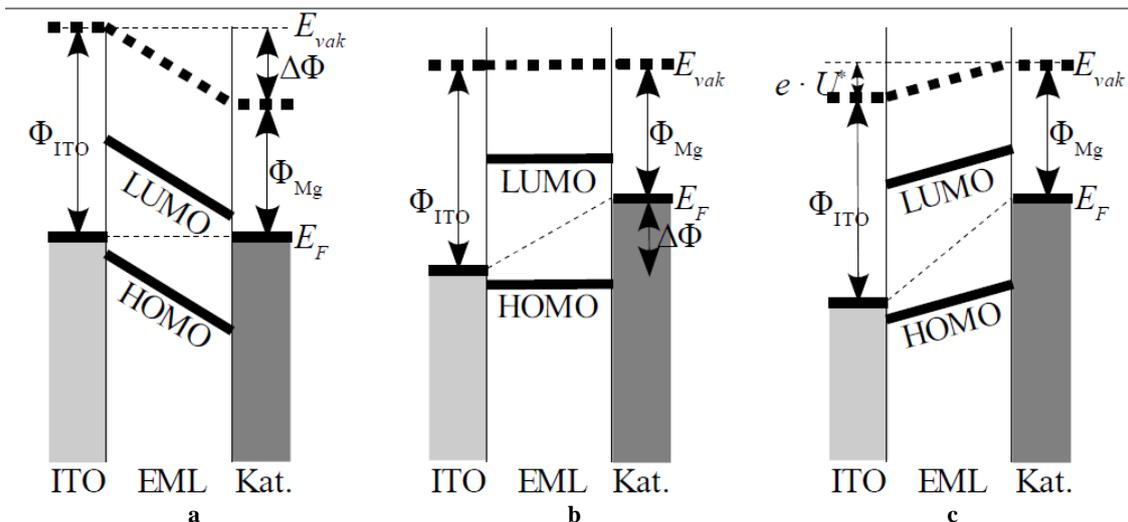
<sup>20</sup> Die Energie, die angewendet werden muss, um ein Elektron aus dem Fermi-Niveau in das Vakuumniveau zu überführen.

<sup>21</sup> Tang et al. konnten durch Photoelektronen-Spektroskopie Werte zwischen 4.4 und 4.5 eV bestimmen, im Rahmen dieser Arbeit wird dennoch der gängige Wert von 4.7eV für die Austrittsarbeit von ITO verwendet.

deren Fermi-Niveau energetisch nahe dem LUMO des Halbleiter-Polymers liegen, wodurch die Schottky-Barriere für die Elektroneninjektion minimal wird. Typische Kathodenmetalle für den Einsatz in OLEDs sind Calcium ( $\Phi_M = 2,87$  eV), Magnesium ( $\Phi_M = 3,66$  eV) oder Aluminium ( $\Phi_M = 4,28$  eV) [37]. Anders als beim ITO gleichen sich die Vakuumniveaus vom Polymer und Kathodenmetall in aller Regel nicht vollständig einander an (*anti-Schottky-Mott-Regel*) und es kommt zur Ausbildung sogenannter *Dipolschichten* durch eine Ladungsumverteilung. Je nach Richtung dieser Umverteilung kann diese einen positiven oder negativen Effekt auf die Elektroneninjektion haben [38]. *Tang et al.* konnten zudem zeigen, dass die Einführung einer hauchdünnen LiF-Schicht ( $\sim 1$  nm) zwischen Elektrode und organischer Schicht die Elektroneninjektion verbessern kann [39].

### 2.3.4 Die Kontaktierung der Halbleiterschicht

Neben der Anpassung der Energieniveaus spielt auch die Kontaktierung der Halbleiterschicht eine wichtige Rolle. Bei genügend geringem Abstand der Elektroden zur Halbleiterschicht gehen diese elektronische Wechselwirkungen miteinander ein, den so genannten *Schottky-Mott-Kontakt* [40]. Es kommt zur Diffusion von Ladungsträgern und zur Krümmung der Bandkanten im Halbleiter, wodurch sich die Fermi-Niveaus der Elektroden angleichen [41] und über die Halbleiterschicht von der Anode zur Kathode hin eine Spannung abfällt [42]. Diese entspricht der Differenz der Austrittsarbeiten der Elektroden  $\Delta\phi$  (Abb. 23a) und wird als *Built-In-Voltage* (*Schwellenspannung*)  $U_{bi}$  bezeichnet. Wird nun eine Spannung  $U$  angelegt, welche die Schwellenspannung  $U_{bi}$  über die Halbleiterschicht kompensiert, so bildet sich der *Flach-Band-Fall* (*flat band condition*) aus:  $U = e \cdot \Delta\phi = U_{bi}$  (Abb. 23b). Wird die Spannung weiter erhöht, kehrt sich der Spannungsabfall über die Halbleiterschicht von der Kathode zur Anode hin um, und zwar genau um die Differenz  $U^*$  zwischen der angelegten Spannung  $U$  und der Built-In-Voltage  $U_{bi}$ :  $U^* = U - U_{bi}$  (Abb. 23c). Erst jetzt können Ladungsträger in die organische Schicht injiziert werden [42]. Die OLED verhält sich somit gemäß einer Diode, die in Vorwärtsrichtung den Strom durchlässt und in Sperrichtung (bei umgekehrter Polung) aufgrund hoher Schottky-Barrieren den Ladungstransport blockiert.



**Abb. 23: Energieschemen einer organischen Leuchtdiode [43].** a) ohne angelegte Spannung, b) im Flach-Band-Fall, c) bei angelegter Vorwärtsspannung. EML: emission layer (organische Halbleiterschicht),  $\phi_{\text{ITO}}$ : Austrittsarbeit des ITOs,  $\phi_{\text{Mg}}$ : Austrittsarbeit der Kathode (hier Magnesium),  $E_F$ : Fermi-Niveau,  $E_{\text{vak}}$ : Vakuum-Niveau.

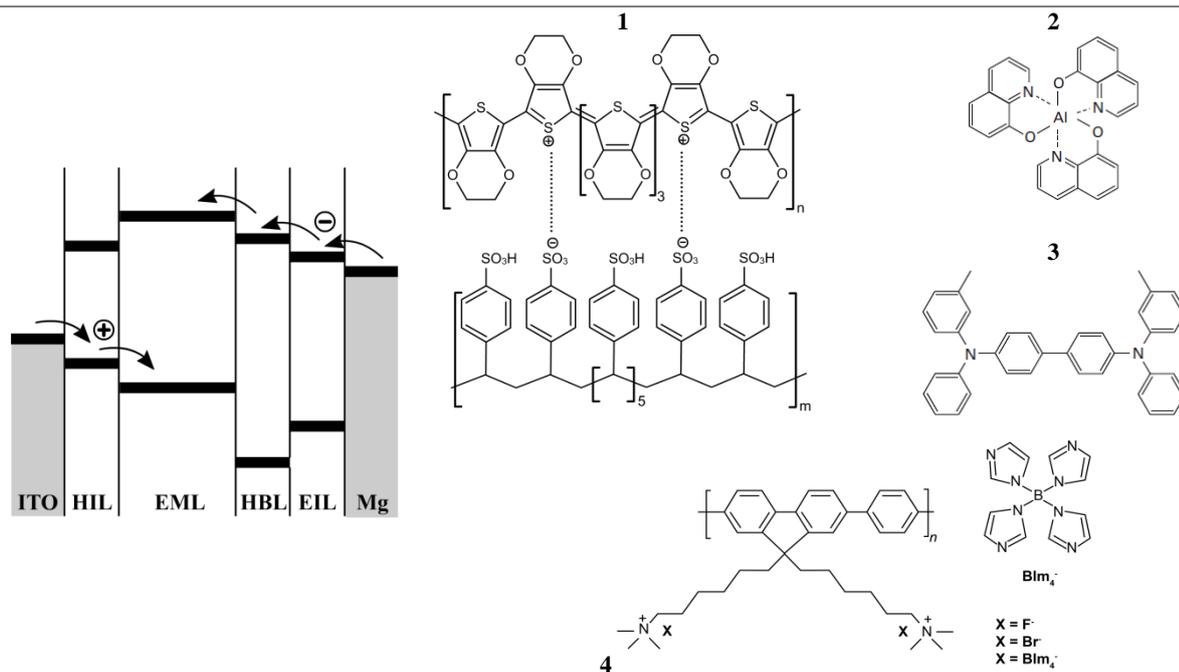
### 2.3.5 Injektions-Schichten

Um Ladungsträger in die organische Halbleiterschicht zu injizieren, müssen die Schottky-Barrieren von den Elektronen überwunden werden. Neben einer thermisch initiierten Injektion können Ladungsträger bei genügend hoher Feldstärke auch *getunnelt*<sup>22</sup> werden [42]. Für eine genauere Auseinandersetzung mit dem Injektionsprozess sei auf das *Richardson-Schottky-Modell* für die *thermoionische Emission* [42] sowie auf das *Fowler-Nordheim-Modell* für die *Tunnelinjektion* [44] verwiesen.

Die Schottky-Barrieren bestimmen die Schwellenspannung für den Betrieb der OLED. Um diese möglichst gering zu halten, werden Injektions-Hilfsschichten eingeführt. Diese bestehen in der Regel ebenfalls aus konjugierten Molekülen, welche im Falle der Anode ein HOMO zwischen dem Fermi-Niveau des ITOs und dem HOMO des Emitters und im Falle der Kathode ein LUMO zwischen dem Fermi-Niveau des Metalls und dem LUMO des Emitters bereitstellen (Abb. 24). Auf diese Weise werden Injektionsprozesse mit hohen Schottky-Barrieren durch jeweils zwei Injektionsprozesse mit kleinen Schottky-Barrieren ersetzt, was die Schwellenspannung mindert und die Effizienz der OLED steigert. Solche aus mehreren Schichten aufgebauten OLEDs waren Ende der achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts wegweisend in der OLED-Entwicklung und führten zu effizienten und langlebigen Zellen [42].

Ein häufig verwendeter Lochinjektor ist das Poly-(3,4-ethylendioxythiophen):Poly (Styrolsulfonat) (PEDOT:PSS), der auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde. Seine Struktur ist zusammen mit anderen Injektions- und Transportmaterialien in Abb. 25 aufgeführt.

<sup>22</sup> Als „Tunneln“ wird die Überwindung einer Potentialbarriere bezeichnet, ohne die entsprechende potentielle Energie aufzubringen. Erklärt wird der Vorgang über die Quantenmechanik, nach der sich ein Teilchen innerhalb extrem kurzer Distanzen auch mit einer von Null verschiedenen Wahrscheinlichkeit jenseits der Potentialbarriere aufhalten kann.



**Abb. 24: Energieschemen einer Mehrschicht-OLED [43].** HIL: hole injection layer (Loch-Injektionsschicht), EML: emission layer (Emissions-Schicht), HBL: hole blocking layer (Loch-Blockierschicht), EIL: electron injection layer (Elektronen-Injektionsschicht)

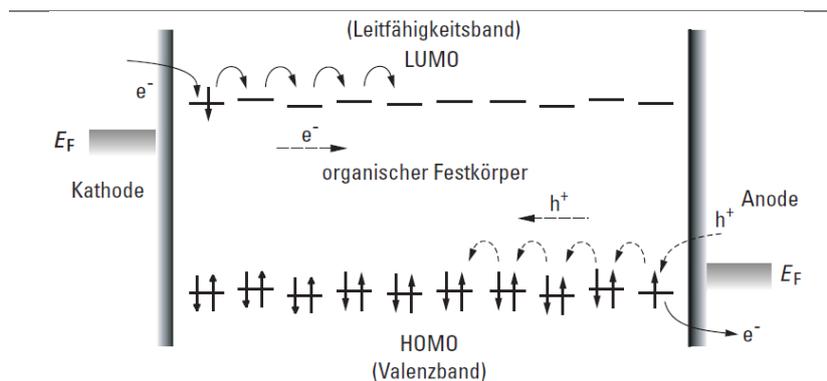
**Abb. 25: Strukturen einiger Injektions- und Transportmaterialien für OLEDs.** 1 Lochinjektor Poly-(3,4-ethylendioxythiophen):Poly(Styrolsulfonat) (PEDOT: PSS), 2 Elektronentransporter und Emitter Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq<sub>3</sub>), 3 Lochtransporter N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (TPD), 4 Ein konjugierter Polyelektrolyt (CPE) für die Elektroneninjektion [46].

In neuerer Zeit wurden verstärkt konjugierte Polyelektrolyte (conjugated polyelectrolytes - CPE) als Elektroneninjektionsschichten untersucht [45]. Hierbei handelt es sich um Polymere mit  $\pi$ -konjugiertem Rückgrat und ionischen Seitengruppen, welche unterschiedliche Ionen als Gegenladung tragen können (Abb. 25-4). Neben einer hohen Injektionseffizienz für Elektronen weisen CPEs weitere Vorteile auf. So kann aufgrund der Ausbildung permanenter Dipolschichten an der Metall-Polymer-Grenzfläche eine effektive Injektion auch aus Kathoden mit hoher Austrittsarbeit (z.B. Gold) erfolgen, was zu einer Steigerung der Lebenszeit der Bauteile führt [46,47]. Block-Copolymere aus CPEs zeigen eine hohe Tendenz der Selbstorganisation [48], ein wichtiger Faktor für den Erhalt wohldefinierter Schichten. Weiterhin können CPEs aufgrund ihres polaren Charakters aus hydrophilen Lösemitteln wie Wasser oder Methanol verarbeitet werden. Dies führt nicht nur zu ökologischeren Synthesen, sondern ermöglicht eine sogenannte orthogonale Prozessierung [49], bei der die organischen Schichten abwechselnd aus polaren und unpolaren Lösemitteln hintereinander aufgetragen werden.

### 2.3.6 Transport von Ladungsträgern und Blockier-Schichten

Der Transport der injizierten Elektronen/Löcher lässt sich als wechselseitige Redoxreaktion zwischen Molekülen mit negativen/positiven Polaronen und neutralen Molekülen auffassen und unterliegt einem *Hopping-Mechanismus* ( $\rightarrow$  Kap. 2.2.4, S. 11). Die Polaronen müssen die Potenzialberge zwischen den Molekülen für einen effektiven Stromfluss überwinden und hüpfen im elektrischen Feld von Molekül zu Molekül aufeinander zu (Abb. 26). Die HOMO-

und LUMO-Energien der Moleküle sind dabei nicht konstant, sondern unterliegen einer statistischen Verteilung im ungeordneten Film (*Bässler-Modell*) [50,51].



**Abb. 26: Der Hopping-Mechanismus im Energiediagramm** [42]. Elektronen ( $e^-$ ) aus der Kathode hüpfen von Molekül zu Molekül über die LUMOs in Richtung Anode. Löcher ( $h^+$ ) aus der Anode hüpfen von Molekül zu Molekül über die HOMOs in Richtung Kathode. Die unregelmäßige Lage der HOMO und LUMO Energien deutet die statistische Verteilung dieser im organischen Film an.

Die Effizienz einer OLED ( $\rightarrow$ Kap. 2.3.9, S. 28) hängt sehr stark davon ab, wie ausgeglichen die Konzentrationen der beiden Ladungsträger, Elektron und Loch, innerhalb der Halbleiterschicht sind. Eine ausgeglichene Injektion beider Ladungsträger, der effiziente und ausbalancierte Abtransport dieser zur *Rekombinationszone* ( $\rightarrow$ Kap. 2.3.8, S. 27) sowie die Anreicherung beider Ladungsträger innerhalb dieser ist hierbei der Schlüssel zum Erfolg [50,52]. Die meisten konjugierten EL-Polymere sind p-Halbleiter, was eine erhöhte Löcherbeweglichkeit mit sich bringt [53]. Um zu verhindern, dass die Löcher zu schnell die organische Halbleiterschicht durchqueren und sich an der Kathode entladen, werden *Loch-Blockierschichten* (*hole blocking layer* - *HBL*) eingeführt (Abb. 24). Diese weisen ein energetisch tief liegendes HOMO auf, in welches die Löcher aus der *Emissionsschicht* (*EML*) aufgrund einer hohen Energiebarriere nur schwer wechseln können und so in der EML bis zur Rekombination verbleiben. Umgekehrt kommen Elektronen-Blockierschichten zum Einsatz, welche gleichzeitig als Lochtransportschichten dienen (Abb. 25-3). Stoßen Elektronen aus der EML auf solch eine Schicht, werden sie mit einem energetisch hoch liegenden LUMO konfrontiert, in welches sie nur schwer wechseln können und gezwungen sind, bis zur Rekombination in der EML zu verbleiben.

### 2.3.7 Rekombination und Bildung von Exzitonen

Auf ihrem Weg durch den Halbleiter können sich Elektronen und Löcher innerhalb einzelner Moleküle begegnen und über die *Langevin-Rekombination Frenkel-Exzitonen* bilden<sup>23</sup>. Im Gegensatz zur *direkten Rekombination* in anorganischen Halbleitern findet die Langevin-

<sup>23</sup> Begegnen sich Elektron und Loch auf ihrem Weg durch die Halbleiterschicht nicht, so erreichen sie die Gegenelektrode und erzeugen dort Ohmsche Verluste.

Rekombination aufgrund schlechter Ladungsträgerbeweglichkeiten in organischen Halbleitern erst dann statt, wenn der Ladungsträgerabstand kleiner als der Coulomb-Radius  $r_C$  wird [54]. Die gebildeten Exzitonen sind die Voraussetzung für die Lichtemission in OLEDs. Die Multiplizität des Exzitons hängt von der Kopplung der Spins der beteiligten Elektronen (jenes auf dem LUMO und jenes, welches dem Loch auf dem HOMO benachbart ist) ab. Laut Spin-statistischer Verteilung sind nur in einem von vier Fällen beide Spins antiparallel zueinander ausgerichtet und kompensieren zu einem netto-Spindrehimpuls von 0, einem *Singulett-Exziton*. In den drei anderen Fällen wird ein *Triplet-Exziton* mit einem von 0 verschiedenen Gesamtspin gebildet [55]. In den hier diskutierten Fluoreszenzemittern können nur die Singulett-Exzitonen strahlend rekombinieren, d.h. für die Lichtemission genutzt werden. Die Triplet-Zustände haben aufgrund des spinverbotenen Überganges in den Grundzustand eine hohe Lebensdauer und deaktivieren primär strahlungslos. Eine direkte Umwandlung von Triplet- in Singulett-Zustände (*intersystem crossing - ISC*) findet zudem in der aktiven Schicht von Polymer-OLEDs nicht statt, so dass die maximale interne Quanteneffizienz hier auf 25%<sup>24</sup> begrenzt ist [50,56]. Um diesem Problem entgegenzuwirken, werden in jüngerer Zeit verstärkt Triplet-Emitter eingesetzt. Die Idee ist es, einen fluoreszenten Emitter mit einem Phosphoreszenz-Emitter mit niedrigerem Triplet-Niveau zu versetzen, so dass gebildete Triplet-Exzitonen über einen *Dexter-Energietransfer* übertragen und für die Lichtemission genutzt werden können [57]. Die Triplet-Emitter bestehen in der Regel aus Schwermetall-Komplexen mit starker *Spin-Bahn-Kopplung*, wodurch der eigentlich verbotene, strahlende  $T_1 \rightarrow S_0$  Übergang möglich wird (*Schwermetalleffekt*) [42]. Dieses Verfahren ist auch für weiß lumineszierende OLEDs für Beleuchtungsanwendungen interessant und führt zu einer theoretischen internen Quantenausbeute von bis zu 100%.

### 2.3.8 Desaktivierung - Zerfall der Exzitonen

Grundsätzlich kann das elektrisch generierte Exziton auf die gleichen Arten deaktivieren wie das photoinduzierte Exziton. Im Emissions-Spektrum vom PPV wird dies besonders deutlich (Abb. 27): Die Spektren der Photolumineszenz (PL) und Elektrolumineszenz (EL) sind nahezu deckungsgleich und unterscheiden sich lediglich in der relativen Intensität der Emissionsbanden. Auffällig sind die relativ großen Halbwertsbreiten der Emissionsbanden. Zurückzuführen ist dies auf übliche, vibratorische Effekte in Molekülen [58], aber auch auf die statistische Verteilung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie extrinsische und intrinsische Defekte der Polymerketten ( $\rightarrow$ Kap. 2.2.2, S. 9). Hierdurch kommt es innerhalb der Rekombinationszone zu einer Vielzahl energetisch unterschiedlicher Übergänge aus dem  $S_1$  in den  $S_0$  Zustand. Die Rekombinationszone einer OLED definiert den Bereich, innerhalb welchem der Zerfall der Exzitonen hauptsächlich stattfindet. Es ist erstrebenswert, diese mög-

<sup>24</sup> Auf den Aspekt der Triplet-Triplet Annihilierung wird kurz im Kapitel 2.3.9 (S. 28) eingegangen.

lichst nah an die transparente Anode zu legen, da die Metallkathode ein effizienter Quencher für Fluoreszenzstrahlung ist (→Kap. 2.3.9, S. 28).

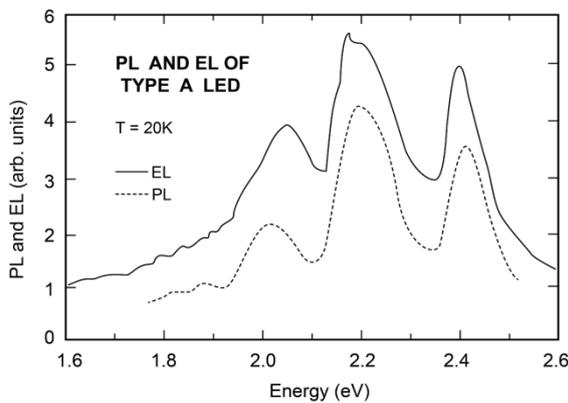


Abb. 27: Photolumineszenz (PL) und Elektrolumineszenz (EL) Spektrum von PPV [59]. Die Intensität in relativer Einheit (arb. units = willkürliche Einheit) ist gegen die Energie in eV aufgetragen.

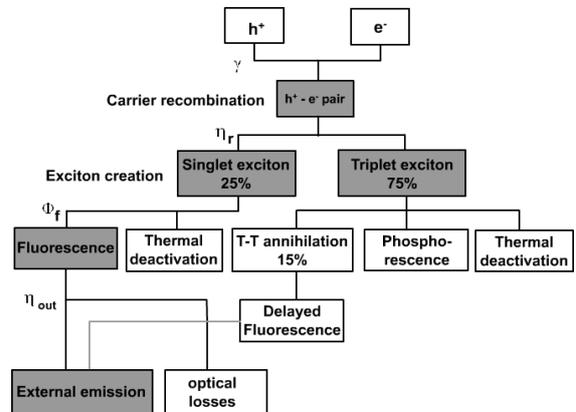


Abb. 28: Schematische Darstellung der Effizienzfaktoren einer fluoreszenten OLED [60].  $\gamma$ : Ladungsträger Balance,  $\eta_r$ :  $S_1$ - $T_1$  Verhältnis,  $\phi_f$ : Fluoreszenzeffizienz der Singulett-Exzitonen,  $\eta_{out}$ : Faktor, welcher den Brechungsindex des Emitter-Medium berücksichtigt.

### 2.3.9 Effizienzbetrachtungen

Die für die Anwendung in Displays oder der Raumbeleuchtung relevante Effizienzangabe für OLEDs ist die *externe Quanteneffizienz*  $\eta_{EQE}$ . Sie gibt das Verhältnis zwischen den ausgekoppelten Photonen und den injizierten Ladungsträgern an und setzt sich zusammen aus der *internen Quanteneffizienz*  $\eta_{int}$  und der Auskoppel-effizienz  $\eta_{out}$ :

$$\eta_{EQE} = \eta_{int} \eta_{out}$$

Die Auskoppel-effizienz  $\eta_{out}$  berücksichtigt den Brechungsindex des Emissions-Mediums sowie optische Verluste. Die interne Quanteneffizienz  $\eta_{int}$  setzt sich wiederum zusammen aus den drei Faktoren  $\gamma$  (Ladungsträger Balance),  $\eta_r$  (Singulett- zu Triplett-Exzitonen Verhältnis) und  $\phi_f$  (Fluoreszenzeffizienz der Singulett-Exzitonen):

$$\eta_{EQE} = \gamma \eta_r \phi_f \eta_{out}$$

Abb. 28 zeigt schematisch, wie die Faktoren miteinander im Zusammenhang stehen und welche Konkurrenzprozesse die  $\eta_{EQE}$  einer fluoreszenten OLED limitieren. Hervorzuheben ist hier die *T-T-Annihilation*. Darunter versteht man die durch Kollision ausgelöste Paarvernichtung zweier separater Triplett-Exzitonen zu einem relaxierten Singulett-Zustand und einem Singulett-Exziton, welches in der Regel über verzögerte Fluoreszenz desaktiviert [61]. Dieser Prozess kann mit einer Wahrscheinlichkeit von 15% auftreten, wodurch sich die Spin-statistische Limitierung der Quanteneffizienz von 25% auf bis zu 40% erhöht [60]. Die Auskoppel-effizienz liegt in der Regel weit unterhalb dieser Werte. Grund hierfür sind optische

Verlustkanäle wie: a) Oberflächenplasmonpolaritonen an der Grenzfläche zwischen Metall und Organik, b) geführte Moden in der ITO-Schicht oder den organischen Schichten sowie c) totalreflektierte Substratmoden. Für eine genauere Auseinandersetzung mit den optischen Verlustmechanismen in OLEDs sei verwiesen auf [62] und [63].

Für die Effizienzangabe im technischen Sinne, vergleichend für beliebige Lichtquellen, werden folgende drei Bewertungsgrößen verwendet, welche die Empfindlichkeit des menschlichen Auges mitberücksichtigen:

- a) Die **Leistungseffizienz** (*Lichtausbeute*) in Lumen pro Watt (lm/W) ist definiert als der Quotient aus dem Lichtstrom  $\Phi$  und der aufgenommenen elektrischen Leistung P:

$$\eta_{\text{LA}} = \frac{\Phi}{P}$$

- b) Die **Stromeffizienz** in Candela pro Ampère (cd/A) ist definiert als der Quotient aus der Lichtstärke I und dem die Lichtquelle durchfließenden Stroms  $I_C$ :

$$\eta_{\text{SE}} = \frac{I}{I_C}$$

- c) Die **Leuchtdichte** in Candela pro Quadratmeter ( $\text{cd/m}^2$ ) gibt die Lichtstärke pro scheinbarer Fläche an und ermöglicht eine quantitative Aussage über die Stärke einer Lichtquelle:

$$L = \frac{\partial I}{\partial A_p}$$

Typische Leuchtdichten für moderne LC-Displays sind  $250 \text{ cd/m}^2$ . Gute Leuchtstoffröhren erreichen Lichtausbeuten von  $70 \text{ lm/W}$  für weißes Licht [64]. OLEDs konkurrieren bereits in dieser Größenordnung und erzielen vereinzelt Lichtausbeuten von über  $100 \text{ lm/W}$  [65].

### 2.3.10 Degradations-Mechanismen

Die Langzeitstabilität der Devices ist nach wie vor eines der Hauptprobleme der organischen Elektronik. Nachfolgend wird ein Überblick über die wichtigsten Degradations-Mechanismen in OLEDs gegeben, welche von *Sato et al.* [66] und *Shinar et al.* [8] zusammengefasst wurden.

#### **Dark Spots**

Eine für OLEDs sehr typische Degradations-Erscheinung ist die Bildung von dunklen Flecken (Dark Spots), deren Entstehung mit dem Verlust von Effizienz einhergeht. Ursächlich hierfür ist die durch Joulsche Wärme ausgelöste Bildung von Poren, welche zur Ablösung des Polymerfilms von der Kathode führt.

### ***Photooxidation***

Konjugierte Polymere sind allgemein anfällig für Photooxidationsprozesse, insbesondere da während des Betriebs einer OLED angeregte Zustände beteiligt sind. Vor allem die langlebigen Triplett-Zustände sind in der Lage, Luftsauerstoff in den Singulett-Zustand anzuregen ( $^1\text{O}_2$ ) [67]. Dieser greift bevorzugt die elektronenreichen  $\pi$ -Bindungen der konjugierten Polymere an und spaltet diese nach einer [2+2]-Cycloaddition und Zerfall des cyclischen Peroxids in zwei Fragmente mit endständigen Carbonylgruppen [68]. Die auf diese Weise verkürzten Polymerketten sind weniger in der Lage die Ladungen zu transportieren; die Einsatzspannung steigt und die Effizienz sinkt. Zudem fungieren die gebildeten Carbonylfunktionen als effiziente Quencher für Singulett-Exzitonen, wodurch die EL Quantenausbeute abnimmt.



### ***Rekristallisation***

Amorphe Kunststoffphasen, wie sie in OLEDs auftreten, besitzen eine Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Wird diese erreicht, so beginnt die Kunststoffphase zu rekristallisieren und bildet körnige Strukturen aus. An den Kornoberflächen können Singulett-Exzitonen effizient gequencht werden. Um diesem Problem entgegenzuwirken, werden zunehmend Polymere mit hohen Glasübergangstemperaturen entwickelt [69].

### ***Metallatom Migration***

*Lee et al.* konnten zeigen, dass während des Betriebs einer OLED Indiumatome aus der ITO-Anode durch Elektromigration in die Polymerschicht diffundieren [70]. Die Elektromigration bezeichnet den Materialtransport durch allmähliche Bewegung von Ionen in einem festen Leiter und führt zu einer Performance-Abnahme in OLEDs.

### ***Elektrischer Durchschlag***

Ab einer bestimmten Einsatzspannung, der sogenannten „clearing voltage“, können sich in der Polymerphase der OLED unter Funkenschlägen Poren ausbilden [8]. Diese eröffnen leitende Querverbindungen zwischen den beiden Elektroden und können zum Kurzschluss des Devices führen.

### 2.3.11 Stand der Forschung

Die Anwendungen für Lichtquellen teilen sich in zwei Sparten auf: die Display-Branche und die Beleuchtungs-Branche. In beiden Bereichen sind bereits kommerziell erhältliche OLED-Produkte auf dem Markt. Die breite Einführung dieser Technologie gelingt jedoch erst, wenn die OLED in ihrer Energieeffizienz, Farbwiedergabe, Lebensdauer und ihren Herstellungskosten die herkömmlichen Lichtquellen und insbesondere die anorganische LED hinter sich lässt.

Die Energieeffizienz einer OLED ist gekennzeichnet durch die Quote der potenziell radiativ zerfallenden Exzitonen und dem Anteil ausgekoppelten Lichts. Hier geht der Trend zu den phosphoreszierenden OLEDs, welche neben den Singulett-Exzitonen auch Triplett-Exzitonen für die Lichtemission nutzen und eine interne Effizienz von nahezu 100% erreichen [71]. Da der Großteil (bis zu 80%) des intern emittierten Lichts an der Grenzfläche zum (Glas-)Substrat und zur Luft totalreflektiert wird, entwickelt man neue Substrate mit Brechungsindices nahe dem der organischen Schichten und strukturiert die Substratoberflächen mit mikroskopisch kleinen Wölbungen oder Pyramiden (sog. Mikrolinsen) [65]. Dadurch werden Totalreflexionen minimiert und die Lichtausbeute wird deutlich gesteigert. Eine gute Übersicht über aktuelle Strategien zur verbesserten Lichtauskopplung, beispielsweise auch durch den Einsatz transparenter Elektroden (u.a. mit Kohlenstoffnanoröhrchen und Graphenen) oder die Emission von Oberflächenplasmonen, geben *Hong et al.* [72].

Bei der Lebensdauer<sup>25</sup> von Lichtquellen lässt sich der Wert von 10.000 h bei einer anfänglichen Leuchtdichte von 500 cd/m<sup>2</sup> als grober Richtwert sowohl in der Anwendung in Displays als auch für die Raumbelichtung annehmen. Während rote und grüne OLEDs diese Marke bereits im Jahr 2005 durchbrochen hatten, wurde dieser Wert für blau emittierende OLEDs erst vor kurzem erreicht [73]. Organische Moleküle mit Bandlücken im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums haben eine hohe Exzitonenenergie und sind besonders anfällig für Photooxidationsprozesse (→ Kap. 2.3.10, S. 29). OLEDs müssen daher vor Luft und Feuchtigkeit geschützt werden, weshalb stets nach neuen und besseren Materialien für die Verkapselung geforscht wird. Hier zeigen sich Silicone und SiO<sub>2</sub>-Silicon Hybride [74] wie auch neuerdings Graphene [75] als vielversprechende Barrieren für atmosphärische Gase. Bei der Farbwiedergabe hingegen haben OLEDs gegenüber den anorganischen LEDs einen großen Vorteil. Durch breite Emissionsbanden und die Möglichkeit, den Emissionsbereich durch Moleküldesign einzustellen, können wärmere und sattere Farbtöne erzielt werden als mit herkömmlichen Leuchtdioden.

---

<sup>25</sup> Die Lebensdauer gibt die mittlere Betriebszeit an, nach der die Leuchtdichte der Lichtquelle auf die Hälfte abgesunken ist.

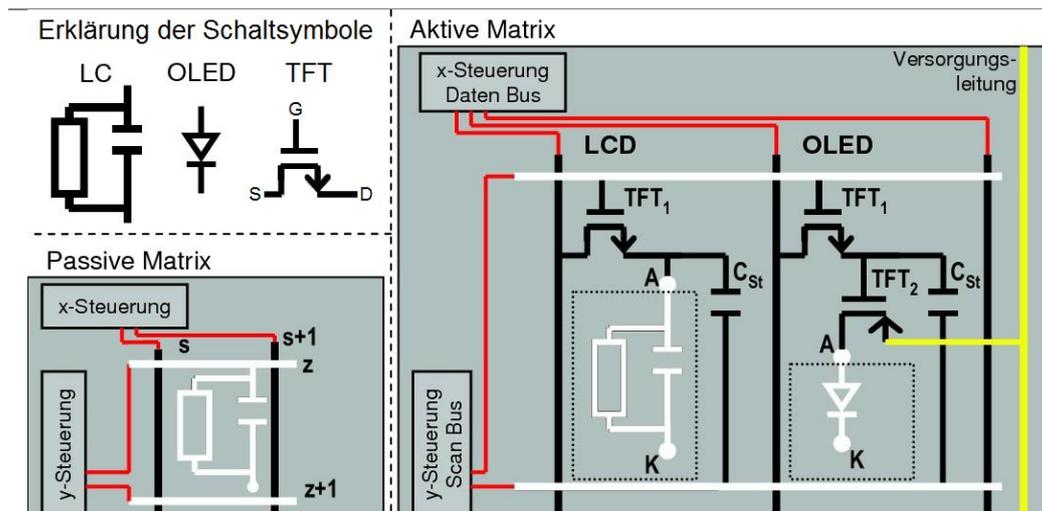
In der Mobilfunkbranche haben sich OLED-Displays in der Massenproduktion bereits durchgesetzt. Auf kleine Flächen beschränkt sind die Herstellungskosten für OLED-Bildschirme konkurrenzfähig. Mit steigender Bildschirmdiagonale explodieren die Kosten jedoch und machen eine Massenanfertigung momentan noch unwirtschaftlich. Grund hierfür ist das gängige Herstellungsverfahren über Vakuumaufdampfprozesse, welches auf kleine Flächen begrenzt ist. Für die günstige Massenproduktion größerer Panels müssen Verfahren entwickelt werden, die es erlauben, alle Schichten der OLED aus Lösungen zu prozessieren, idealerweise per Tintenstrahldruck. *Zhong et al.* [76] berichten in ihrem Review-Artikel über aktuelle Strategien, die genau dieses Ziel verfolgen. Diskutiert werden neben den aus Lösung prozessierbaren organischen Schichten vor allem Verfahren zur Aufbringung der Elektroden (insbesondere der Kathode) aus Lösungen. Für OLED-Displays wird zusätzlich eine Aktiv-Matrix (→Kap. 2.4, S. 33) aus Dünnschichttransistoren (TFT) [77] benötigt. Um diese auch aus der Lösung zu prozessieren, werden siliciumfreie Bauelemente wie TCO-Transistoren [78] oder OFETs (organische Feldeffekttransistoren) [79] entwickelt. Diese sind auch die Basis für transparente und flexible „Plastikdisplays“.

Für die Innenraumbeleuchtung werden effiziente, weiß leuchtende OLEDs (WOLEDs) [80] benötigt. WOLEDs haben ein breiteres Emissionsspektrum als anorganische weiße LEDs und erzielen ein natürlicheres Licht. Zudem eröffnet die WOLED als Flächenleuchtmittel auf flexiblen oder transparenten Medien völlig neue Gestaltungsmöglichkeiten für Innenarchitekten und Designer. Die Emission von weißem Licht kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. 1) Durch das Mischen (blending) von roten, grünen und blauen Luminophoren in einer Schicht (single layer emission). 2) Durch die Aufeinandererschichtung der drei Farben (multi layer emission). 3) Durch das Stapeln mehrerer Subzellen zu einer weißleuchtenden Zelle (tandem or stacking emission). 4) Durch die Parallelverschaltung dreier individueller Subzellen zu einer weißleuchtenden Zelle (multiplex emission). Alle Verfahren haben ihre spezifischen Vor- und Nachteile, die von *Gather et al.* [81] zusammengefasst wurden.

Die deutschsprachigen Onlineportale [www.oled.at](http://www.oled.at) und [www.oled-display.net](http://www.oled-display.net) sowie das englischsprachige Portal [www.oled-info.com](http://www.oled-info.com) informieren regelmäßig über Neuigkeiten aus der OLED-Entwicklung. Zum Zeitpunkt der Verfassung dieses Kapitels (01/2012) wird auf diesen Seiten verkündet, dass im Jahr 2012 sowie in den nachfolgenden Jahren vermehrt OLED-Produkte auf den Markt kommen werden. So ist bereits für Mitte 2012 ein 55 Zoll OLED-TV der Marke LG angekündigt. Der Verkaufspreis wird auf 8000 US\$ geschätzt, soll aber bereits in den Folgejahren drastisch sinken.

## 2.4 Ansteuerung von OLED-Pixeln

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch ein Modell-Display mit OLEDs und dem Kosmos-Baukasten „Microcontroller“ realisiert (→Kap. 3.5, S. 58). Daher wird kurz auf die theoretischen Grundlagen der Ansteuerung von Bildpunkten mittels Matrixadressierung eingegangen. Bei der Matrixadressierung sind alle Pixel<sup>26</sup> in einer Matrix angeordnet und entlang der Zeilen und Spalten über Leiterbahnen mit der Steuereinheit verbunden. Je nach Ansteuerung der Pixel unterscheidet man zwischen passiver und aktiver Matrixadressierung.



**Abb. 29: Schaltbilder eines Matrix-Displays [82]<sup>27</sup>.** Eine Passiv-Matrix (links) legt die Schaltspannungen direkt über die x/y-Steuerleitungen an den Bilderzeuger (hier nur LC) an. Bei einer Aktiv-Matrix (rechts) ist der Bilderzeuger (LC bzw. OLED) durch einen Transistor (TFT<sub>1</sub>) von den Steuerleitungen getrennt. OLEDs erfordern für eine gleichmäßige Stromversorgung einen zusätzlichen Transistor (TFT<sub>2</sub>).

### 2.4.1 Passiv-Matrix-Display

Bei der passiven Ansteuerung wird durch direktes Anlegen der Schaltspannung an entsprechender Zeile und Spalte am Kreuzungspunkt das Pixel geschaltet (Abb. 29). Für geringe Auflösungen, wie der für die meisten Mobiltelefone verwendete QVGA-Standard (320 x 240 Pixel), ist die passive Ansteuerung die bessere Alternative, da sie ohne Transistoren auskommt und dadurch kostengünstiger ist. Bei größeren Displays und höherer Auflösung fällt über die zunehmende Anzahl benötigter Leitungen jedoch zu viel Spannung ab, so dass diese angehoben werden muss. Das führt unweigerlich zum sogenannten *cross-talk* (Übersprechen), dem ungewollten Ansprechen von Pixeln, die auf der gleichen Zeile oder Spalte des eigentlich adressierten Pixels liegen und zu Störlinien führen [83]. Daher verwendet man für hochauflösende Displays eine aktive Ansteuerung mittels Dünnschichttransistoren.

<sup>26</sup> Ein Farbpixel besteht in der Regel aus den drei Subpixeln für Rot, Grün und Blau (RGB), welche einzeln angesteuert werden müssen. Für die Erläuterung des Prinzips der Ansteuerung werden hier vereinfacht monochrome Displays betrachtet.

<sup>27</sup> Die Erklärung der Schaltsymbole wurde um das Symbol für TFT ergänzt.

### 2.4.2 Aktiv-Matrix-Display

Wie in Abb. 29 zu erkennen, ist bei einem Aktiv-Matrix-Display an jedes Pixel zusätzlich ein Transistor (TFT) und einem Kondensator ( $C_{St}$ ) vorgeschaltet. Die Zeilen-Leitungen werden mit einer schwachen Steuerspannung belegt, welche lediglich die Transistoren adressiert. Empfängt ein Transistor ein Steuersignal vom Zeilentreiber (Scan Bus) am Gate, so schleust er den vom Spaltentreiber (Daten Bus) zur Verfügung gestellten Schaltstrom vom Source zum Drain, wodurch eine Ladung an das LC-Pixel aufgebracht und dieses geschaltet wird [83]. Gleichzeitig wird der Kondensator aufgeladen, welcher die Ladung bis zum nächsten Schreibzyklus aufrecht erhält. Auf diese Weise kann jedes Pixel einzeln ein- und ausgeschaltet werden. Die Transistoren werden als transparente Dünnschichten auf das Glassubstrat aufgesputtert, was zur Bezeichnung Thinfilmtransistor (TFT) führte. Auf dem Verbrauchermarkt werden vermehrt Consumer-Produkte mit Aktiv-Matrix-OLED-Displays angeboten und häufig mit dem von der Firma Samsung eingeführten Marketing-Schlagwort AMOLED beworben.

### 2.4.3 Vergleich von OLED- und LC-Displays

Die ausgereifte Ansteuertechnik der LC-Displays ist auf OLEDs nicht direkt übertragbar. Denn durch OLEDs muss ein Strom fließen, um über Rekombinationsprozesse Licht zu erzeugen, wohingegen sich die Flüssigkristalle im LCD durch Anlegen einer Spannung in die gewünschte Richtung orientieren und das polarisierte Hintergrundlicht transmittieren. Die Bereitstellung von Steuerspannung und Versorgungsstrom für jedes OLED-Pixel benötigt zusätzliche Transistoren und ist somit aufwendig und kostspielig. Ein Vorteil bei den OLEDs hingegen ist der Wegfall der Hintergrundbeleuchtung, da die Moleküle selbst Licht emittieren. Dadurch können die Panels flacher gebaut werden und der Stromverbrauch ist insgesamt niedriger, da dunkle Bildpunkte anders als bei LCDs ausgeschaltet werden. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, sind OLED-Displays bereits in vielen Kriterien den LC-Displays überlegen, müssen jedoch vor allem in ihrer Lebensdauer und den Herstellungskosten optimiert werden.

	OLED 102 x 65 Sichtfläche ca. 560 mm <sup>2</sup>	LCD/TFT 112x64 mit LED Sichtfläche ca. 750 mm <sup>2</sup>
Kontrast	> 100:1	3:1
Helligkeit	100 cdm <sup>-2</sup>	8 cdm <sup>-2</sup>
Ablesewinkel	> 160°	60°
Schaltzeit	ca. 10 µs	200 ms
Stromaufnahme	10 mA (alle Pixel an)	80 mA (Backlight)
Betriebsspannung	2,5 V	3,3 V
Leistungsaufnahme	135 mW	160 mW
Dicke	1,5 mm	3,7 mm
T-Bereich (Betrieb)	0 °C – 50 °C	0 °C – 50 °C
Lebensdauer (Betrieb)	10000 h	50000 h
Stückkosten	15 US\$	8 US\$
Entwicklungskosten	20000 US\$	7000 US\$

Tab. 1: Vergleich marktrelevanter technischer Daten von OLED- und LC-Displays (2007) [84].

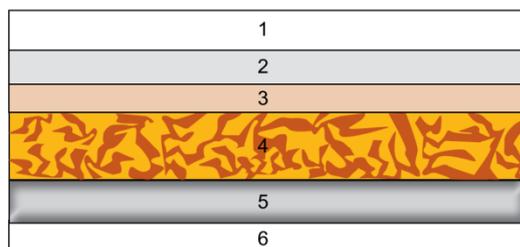
## 2.5 Organische Photovoltaik

Unter Umkehrung des Wirkungsprinzips lassen sich OLEDs prinzipiell auch als Photovoltaik-Module betreiben. So könnte auch die Eigenbau-OLED aus dieser Arbeit bei umgekehrter Polung und UV-Bestrahlung eine Photospannung liefern. Bedingt durch den Aufbau des Devices als Leuchtdiode konnte jedoch kein nennenswerter Photostrom generiert werden. Photovoltaikzellen auf der Basis halbleitender Kunststoffe (sog. Plastikzellen) benötigen spezielle, photoaktive Schichten, die sich in ihrer Morphologie und Zusammensetzung von den aktiven Schichten einer OLED unterscheiden [85]. In diesem Kapitel werden kurz der Aufbau und das Funktionsprinzip von Polymer-Photovoltaikzellen erläutert. Auf eine eingehende Behandlung des Themas wird verzichtet, da der Fokus dieser Arbeit auf organischen Leuchtdioden liegt. Für eine tiefer gehende Auseinandersetzung wird auf [85] und [86] verwiesen.

### 2.5.1 Aufbau und Funktionsprinzip

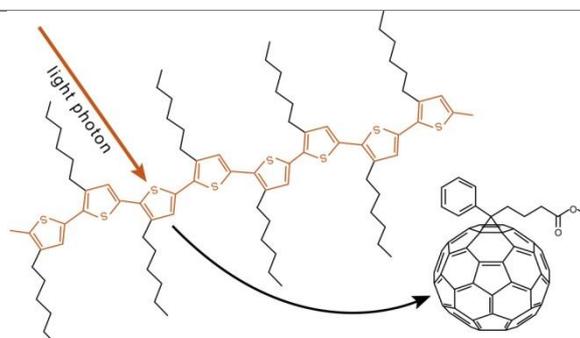
Grundsätzlich unterscheidet man zwei Typen von organischen Solarzellen [87]: a) die organischen Solarzellen auf Basis kleiner Moleküle und b) die Polymer-Solarzellen. Nur die letzteren werden nachfolgend betrachtet.

Nachdem 1993 *Sariciftci et al.* über den photoinduzierten Elektronentransfer von halbleitenden Polymeren auf Buckminsterfullerenen [88] berichtet hatten (Abb. 30b), wurde zwei Jahre später von *Hummelen et al.* die erste BHJ-Plastikzelle (bulk heterojunction) beschrieben [89], auf deren Aufbauprinzip auch die heutigen Polymer-Solarzellen basieren. Abb. 30a zeigt diesen Aufbau schematisch: zwischen einer PEDOT:PSS (3) beschichteten ITO-Anode (2) und der Metallkathode (5) ist der Blend aus einem Halbleiterpolymer (dem Donator) und einem Fullerenderivat (dem Akzeptor) eingebettet (4). Verhältnismäßig hohe Wirkungsgrade von über 5% werden zurzeit von BHJ-Zellen mit Poly-(3-hexylthiophen) (P3HT) als Donator und [6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-Buttersäuremethylester (PCBM) als Akzeptor erreicht [85]. Beide Strukturen sind in Abb. 30b zu sehen.



**Abb. 30a: Aufbau einer BHJ-Solarzelle [90].**

1) Glasträger, 2) ITO-Schicht, 3) PEDOT:PSS Schicht, 4) P3HT:PCBM-Blend (bulk heterojunction), 5) Metallelektrode, 6) Versiegelung.



**Abb. 30b: Funktionsprinzip des photoinduzierten Elektronentransfers [90].** Der Donator P3HT wird durch Lichtabsorption angeregt (orangener Pfeil) und überträgt ein Elektron an den Akzeptor PCBM (schwarzer Pfeil).

Analog zur OLED lässt sich auch das Funktionsprinzip einer organischen Solarzelle über vier Elementarprozesse formulieren [85] (Abb. 31): 1) Photogeneration von Exzitonen, 2) Diffusion der Exzitonen zur Grenzfläche, 3) Dissoziation der Exzitonen in freie Ladungsträger und 4) Ladungstransport zu den Elektroden.

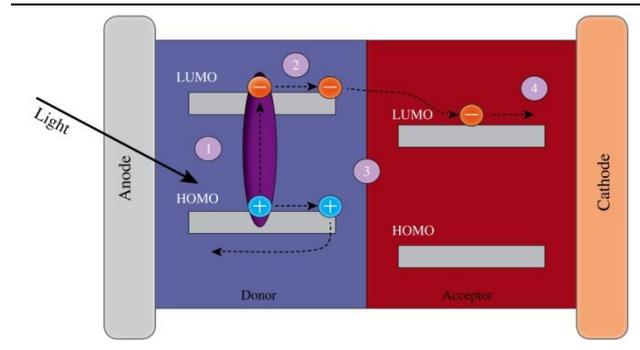


Abb. 31: Schematischer Aufbau einer OPV-Zelle und Darstellung der vier Elementarprozesse [91].

### 1. Photogeneration von Exzitonen

In der aktiven Schicht fungiert das Halbleiterpolymer als Donator. Es absorbiert gemäß seiner  $\pi$ - $\pi^*$ -Lücke Photonen aus dem elektromagnetischen Spektrum, wodurch sich Exzitonen ausbilden. Das ideale Polymer sollte dabei in seinem Absorptionsprofil eine starke Überlappung mit dem Spektralbereich der Sonne zeigen. Außerdem sollte sein LUMO-Niveau idealerweise 0,3 eV oberhalb dem des Akzeptors (der Fullerenkomponente) liegen [85]. Dann kann eine effiziente Elektronenübertragung stattfinden. Hierzu muss das Exziton allerdings zunächst innerhalb seiner Lebensdauer an die Donator-Akzeptor-Grenzfläche wandern.

### 2. Diffusion der Exzitonen zur Grenzfläche

Die Diffusionslänge der Exzitonen in einer Polymerschicht beträgt lediglich ca. 10-20 nm [86]. Innerhalb dieser Wegstrecke muss das Exziton die Donator-Akzeptor-Grenzfläche erreichen und in freie Ladungen getrennt werden, andernfalls desaktiviert es und kann nicht mehr für die Stromerzeugung genutzt werden. Der Aufbau der aktiven Schicht als interpenetrierendes Netzwerk (bulk heterojunction) zwischen Donator und Akzeptor erzielt eine sehr hohe Grenzfläche zwischen beiden Komponenten und somit möglichst kurze Diffusionswege für die Exzitonen.

### 3. Dissoziation der Exzitonen in freie Ladungsträger

An der Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor erfolgt die Ladungstrennung durch eine extrem schnelle Elektronenübertragung (binnen 45 fs) vom Polymermolekül zum Fullerenmolekül [86]. Energetisch gesehen liegt das LUMO von PCBM knapp unterhalb des LUMOs des Polymers (Abb. 31). Diese „energetische Brücke“ und die starke Elektronenaffinität des Fulleren sind die Triebkraft für eine schnelle und effiziente Trennung des Exzitons in freie Ladungsträger [85]. PCBM ist in der Lage, bis zu sechs Elektronen pro Molekül aufzunehmen. Der energetische Abstand zwischen dem LUMO des Akzeptors und dem HOMO des Donors bestimmt die ma-

ximale Leerlaufspannung  $V_{OC}$  der Zelle (in Volt). Für das System P3HT ( $E_{HOMO} = 5,2$  eV) und PCBM ( $E_{LUMO} = 4,2$  eV) beträgt diese 1,0 V.

#### 4. Ladungstransport zu den Elektroden

Um die freien Elektronen und Löcher für die Stromerzeugung nutzen zu können, müssen diese zu den Elektroden abgeführt werden und über einen äußeren Stromkreis zum Verbraucher gelangen. Dies wird erreicht, wenn in der aktiven Schicht viele kontinuierliche Pfade für beide Ladungsträger existieren. Diese bilden sich in der Regel spontan beim Trocknen der Schicht aus [90]. Wie schon bei der OLED müssen auch in der Kunststoffszolarzelle die Elektroden besondere energetische Anforderungen erfüllen. So muss die Anode ein Fermi-Niveau im Bereich des HOMOS des Polymers aufweisen, um effizient Löcher aufzunehmen und die Kathode muss ein Fermi-Niveau im Bereich des LUMOs des PCBMs aufweisen, um effizient Elektronen aufzunehmen. Das Potenzialgefälle der Elektroden erzeugt zudem ein elektrisches Feld, welches die separierten Ladungsträger zur jeweils gewünschten Elektrode treibt [86].

#### 2.5.2 Charakterisierung und Wirkungsgrad

Die Charakterisierung einer organischen Solarzelle erfolgt über die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (J/V-Kurve). Sie ermöglicht quantitative Aussagen über den Wirkungsgrad der Zelle. Abb. 32 zeigt eine typische J/V-Kurve einer organischen Solarzelle. Zur Berechnung des Wirkungsgrades  $\eta$  muss die größtmögliche Rechteckfläche ( $V_m \cdot J_m$ ) bestimmt werden, welche in den von der Hellkennlinie und den Achsen eingeschlossenen Bereich hineinpasst. Diese gibt die Maximalleistung P der Zelle am MPP (maximum power point) an. Für die Bestimmung des Wirkungsgrades muss man diese Rechteckfläche durch die genormte Bestrahlungsstärke  $E = 100 \text{ mW/cm}^2$  dividieren (bei  $AM^{28} 1,5$ ).

$$\eta = \frac{V_m \cdot J_m}{E} \quad ; \quad FF = \frac{V_m \cdot J_m}{V_{OC} \cdot J_{SC}}$$

Der Füllfaktor FF dividiert die Maximalleistung am MPP durch das Produkt aus Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und Kurzschlussstrom  $J_{SC}$ . Er ist ein Maß für die Güte einer Solarzelle: Je näher FF dem Wert eins kommt, desto effizienter ist die Zelle. Die FF-Werte leistungsfähiger Kunststoff-Solarzellen erreichen bis zu 0,75.

<sup>28</sup> Die Air mass berücksichtigt die Luftmasse, welche das referierte Sonnenspektrum durchquert hat. Der Wert 1,5 bezieht sich auf einen Zenit-Winkel von  $48,2^\circ$ .

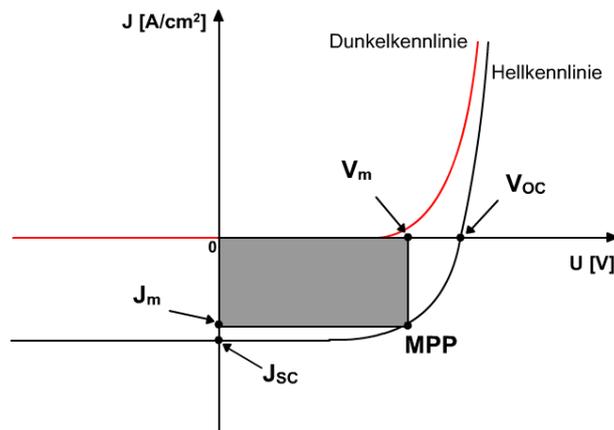


Abb. 32: J/V-Kurve einer organischen Solarzelle [87].

$V_{OC}$ : Leerlaufspannung,  $J_{SC}$ : Kurzschlussstrom,  $V_m$ : Spannung am MPP,  $J_m$ : Stromdichte am MPP, MPP: Maximum Power Point, Rechteckfläche: Leistung am MPP.

### 2.5.3 Stand der Forschung

Organische Solarzellen sind noch weit davon entfernt, die Wirkungsgrade ihrer anorganischen Vorreiter oder das Shockley-Queisser-Limit<sup>29</sup> von 30 % [92] zu erreichen. Während III-V Halbleiterzellen Laboreffizienzen von über 40 % aufweisen [93], haben die Kunststoffzellen erst kürzlich die 10%-Marke durchbrochen [94]. Doch darf man nicht vergessen, dass die Silizium-Solarzelle und ihre nahen Verwandten fast 40 Jahre Forschungsvorsprung haben. Die Möglichkeiten der Plastikzelle scheinen längst nicht ausgeschöpft zu sein. In den kommenden fünf Jahren wird erwartet, dass sich der Marktanteil organischer Solarzellen fast verzehnfachen wird. Die Möglichkeit der günstigen Serienfertigung von der Rolle ist eines der Hauptargumente, warum sich Kunststoffzellen selbst bei schlechteren Wirkungsgraden künftig in vielen Anwendungsbereichen (wie der großflächigen Integration in Gebäudefassaden und Fensterscheiben) gegenüber den kristallinen Siliziumzellen durchsetzen könnten.

Die OPV hat mit ähnlichen Problemen wie die OLED zu kämpfen. Die Halbleiterpolymere sind hoch empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Wasser. Daher sind wirksame, kostengünstige und leicht prozessierbare Verkapselungen gegenüber atmosphärischen Gasen gefordert [90]. Eine weitere Herausforderung ist die Suche nach neuen, effizienteren Polymeren mit hohen Absorptionskoeffizienten, niedrigen Bandlücken im NIR-Bereich und hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten [85]. Die Gruppe um *Bazan* konnte durch Einführung einer dünnen Dipolschicht aus einem konjugierten Polyelektrolyten (CPE) zwischen der Polymermatrix und der Kathode den Wirkungsgrad einer BHJ-Zelle um mehr als 1,5 Prozentpunkte steigern [95]. Neben elektronischer und optischer Kontrolle sind auch neue Ansätze zur Morphologiekontrolle ein Gegenstand der OPV-Forschung [94]. Hier sind auch selbstorganisierende, all-konjugierte Diblockcopolymere [96] oder Flüssigkristalle [91] von Interesse.

<sup>29</sup> Der maximale Wirkungsgrad einer Solarzelle unter Berücksichtigung von Absorption und Remission, hier für OPV.

### 3. Eigene experimentelle Untersuchungen

#### 3.1 Zielsetzungen für ein didaktisch prägnantes Experiment

Das Experiment gilt als unabdingbarer Bestandteil des Chemieunterrichts [97]. Im Rahmen der curricularen Innovation kommt daher der Entwicklung didaktisch prägnanter Experimente zu neuen Inhalten eine zentrale Bedeutung zu. Didaktisch prägnant ist ein Experiment nach Auffassung des Autors dieser Arbeit, wenn folgende Kriterien erfüllt sind.

- a) Das Experiment zeigt eindeutig das Phänomen, welches zum didaktisch intendierten Lernziel führt und weist möglichst wenige Nebenphänomene auf, die vom Hauptphänomen ablenken könnten.
- b) Das Experiment ist adressatengerecht, d.h. von Schülern der entsprechenden Jahrgangsstufe oder aber zumindest von Chemielehrern selbst durchführbar.
- c) Das Experiment erfüllt die Sicherheitsanforderungen für den Einsatz an Schulen.
- d) Das Experiment ist mit schulüblichen Mitteln, geringer finanzieller Belastung („low-cost“) und mit vertretbar zeitlichem Aufwand im Chemieunterricht einsetzbar.

#### 3.2 Fachdidaktische Standortbestimmung für ein OLED-Experiment

Vor Beginn der Arbeiten wurde in deutschsprachiger als auch englischsprachiger fachdidaktischer Literatur nach Veröffentlichungen zu Eigenbau-Experimenten zu OLEDs und allgemein zu konjugierten Polymeren gesucht. Die meisten Publikationen beschäftigen sich mit dem Thema auf theoretischer Ebene [10,50,64,98,99]. Die Herstellung einer leitfähigen Polypyrrolfolie mit schulüblichen Mitteln ist bereits seit längerem bekannt [100,101]. Zum Eigenbau elektrolumineszierender low-cost Devices mit kleinen organischen Molekülen sind insbesondere zwei Publikationen hervorzuheben: a) Die Herstellung einer low-cost chemoelektrolumineszierenden „Nasszelle“ mit einem Ruthenium(II)-Phenantrolinkomplex [102] und b) Die Herstellung einer trockenen elektrolumineszierenden Zelle mit einem Ruthenium(II)-Bipyridilkomplex [103]. Zur Herstellung von Eigenbau-Leuchtzellen auf Basis konjugierter Polymere mit einfachen Schulmitteln wurde erst im Nachhinein eine englischsprachige Publikation in nicht-fachdidaktischer Literatur gefunden [104]. Ausgangspunkt der experimentellen Arbeiten bildete daher ein Experiment von *Salbeck* [43] zum Bau einer einfachen organischen Leuchtdiode mit Superyellow® (Merck KGaA) (Abb. 33), das bereits von *Bohrmann-Linde* [105] in einem fachdidaktischen Kontext auf theoretischer Ebene behandelt wurde. Neben der experimentellen Erschließung einer Eigenbau-OLED wurde die Entwicklung eines didaktisch prägnanten Experiments zu einem Modell-Display als weiterführendes Ziel gesetzt, um die Grundprinzipien eines Aktiv-Matrix-Displays experimentell vermittelbar zu machen.

### 3.3 Ergebnisse zur Eigenbau-OLED

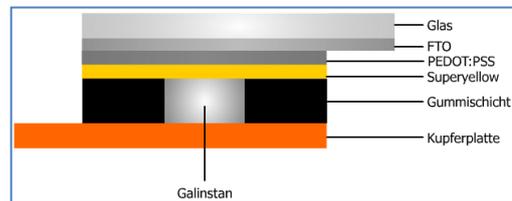
Ausgehend von dem in Abb. 33 abgebildeten Prototypen wurden sukzessive an jeder der fünf Komponenten der „Salbeck-OLED“ sowie am Herstellungsverfahren Optimierungsmöglichkeiten für den Einsatz im schulischen Rahmen untersucht, die nachfolgend zusammengefasst werden. Die angegebenen Querverweise zu den Versuchen V1-V5 beziehen sich auf die Experimente, welche ausführlich im Materialien-und-Methoden-Teil (→Kap. 3.6, S. 60) beschrieben sind.



**Abb. 33: Das Salbeck OLED-Device als Foto [105] (l) und im Schema (r).** Die ITO beschichtete Glasplatte (1) stellt die Anode dar, welche mit dem Emitter Superyellow® (5) mittels Spincoating beschichtet wurde. Ein Stück Fahrradschlauch (2) sorgt dafür, dass das flüssige Galinstan® (4) in Position gehalten wird. Die Kupferplatte (3) dient als Zuleitung und bildet zusammen mit dem Galinstan die Kathode. Die Klammer fixiert das Bauteil.

#### 3.3.1 Optimierung der Anode (V1.1, V1.5, V1.6)

Als Anoden wurden Gläser mit einer leitfähigen Schicht aus Fluor dotiertem Zinnoxid (FTO) untersucht. Sie gelten als ein kostengünstiger und potenter Ersatz für die in der Optoelektronik stark verbreiteten ITO-Gläser (Indium dotiertes Zinnoxid). Die FTO-Gläser wurden vor ihrem Einsatz mit Leitungswasser gespült und mit Aceton und einem Zellstofftuch von Staub und Fett befreit. Zur Performancesteigerung wurde der Einsatz einer Lochinjektionsschicht aus PEDOT:PSS untersucht, ein sehr häufig verwendetes, elektrisch leitfähiges Polymer für die Lochinjektion [106]. Das PEDOT:PSS wurde über zwei unterschiedliche Abscheidungsverfahren auf die gereinigten FTO-Gläser aufgetragen und auf dieser Grundlage wurden Zweischicht-OLEDs gefertigt. Die homogenste Abscheidung erfolgte aus einer 1:1 Mischung des PEDOT:PSS mit 1-Propanol durch Spincoating. Alle resultierenden OLEDs wiesen signifikant höhere Leuchtdichten auf als die entsprechenden Devices ohne Lochinjektionsschicht.



**Abb. 34: OLED mit optimierter Anode.**

PEDOT:PSS wurde auch als vollständiger Ersatz für FTO untersucht. Hierzu wurden sowohl Objektträger als auch Overhead-Folien (aus PET) mit PEDOT:PSS beschichtet und darauf aufbauend OLEDs gefertigt. Die Devices auf Glas zeigten keine Lumineszenz, die Devices auf Folien zeigten bei höheren Spannungen (>12 V) schwache Lumineszenzen unterhalb der

OLEDs auf FTO-Glas und weit unterhalb der OLEDs auf PEDOT:PSS beschichtetem FTO-Glas. Auch waren in den meisten Fällen die aktiven Flächen der Emissionskreise inhomogen.

### 3.3.2 Alternative Kathodenmaterialien (V2.1 – V2.7)

Galinstan ist ein Eutektikum, das bei Raumtemperatur flüssig ist. Es besteht aus Gallium ( $w = 68-69\%$ ), Indium ( $w = 21-22\%$ ) und Zinn ( $w = 9,5-10,5\%$ ). Galinstan bildet die Kathode der Eigenbau-OLED und ist zuständig für einen engen Ohmschen Kontakt zur Polymerschicht und für die Injektion der Elektronen in das LUMO des Polymers. Somit kamen als alternative Kathodenmaterialien nur unedle Metalle mit niedriger Austrittsarbeit in Betracht. Da für ein low-cost Schulexperiment die Vakuumevaporation als Abscheidungsverfahren für die Kathode ausscheidet, wurden nur verhältnismäßig niedrig schmelzende Metalle untersucht, welche direkt auf die Polymerschicht aufgeschmolzen werden konnten. Zum Einsatz kamen Lithium, Zinn, Woodsches Metall und Quecksilber<sup>30</sup>. Zinn verursachte aufgrund einer hohen Schmelztemperatur von ca.  $232\text{ °C}$  eine sofortige Strukturveränderung der Polymeroberfläche (sichtbare Verfärbungen) und führte zu keinen funktionsfähigen Bauteilen. Lithium ließ sich bei einem Schmelzpunkt von ca.  $180\text{ °C}$  unter partieller Strukturänderung der Polymerschicht auf diese aufbringen. Es wurden Devices mit unregelmäßig ausgeleuchteten Flächen hergestellt, die eine gute Lumineszenz aufwiesen. Das Woodsche Metall – eine Legierung aus Bi ( $w = 50\%$ ), Pb ( $w = 25\%$ ), Cd ( $w = 12,5\%$ ) und Sn ( $w = 12,5\%$ ) – konnte mit einem Schmelzpunkt von ca.  $75\text{ °C}$  zerstörungsfrei auf die Polymerfläche aufgebracht werden. Diese Devices zeigten eine sehr schwache Lumineszenz. Quecksilber wurde durch Injektion auf die Polymerfläche aufgebracht und zeigte eine Lumineszenz vergleichbar mit denen der OLEDs mit Galinstan, schied allerdings aufgrund der Giftigkeit prinzipiell aus. Schließlich konnte keine bessere Alternative zum Galinstan gefunden werden. Die Flüssiglegierung ist bezüglich der Sicherheit, der Handhabung, der Effizienz der erhaltenen OLEDs und der Bezugsmöglichkeit (Geratherm Deutschland, 7 g kosten etwa 14 EUR zzgl. MwSt.) die Kathode der Wahl für die Eigenbau-OLED.

### 3.3.3 Optimierung der Fassung für das Galinstan (V3.2, V3.3)

Es wurden Alternativen zum Gummistück untersucht, dessen Aufgabe es ist, das Galinstan in Position zu halten. Getestet wurden sowohl doppelseitiges Klebeband unterschiedlicher Marken als auch Lochverstärker. Die Wahl fiel auf doppelseitiges Klebeband. Es werden mindestens drei Schichten des Klebebands benötigt, um den notwendigen Hohlraum zum Einspritzen des Galinstans zu gewährleisten. Die Hohlräume

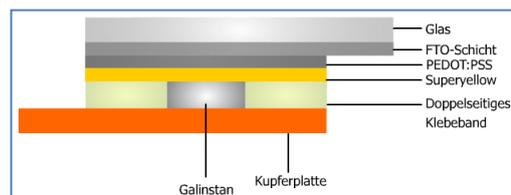


Abb. 35: OLED mit optimierter Halterung.

<sup>30</sup> Die Untersuchung von Quecksilber war wegen der Giftigkeit und des Schulverbots nicht geplant, kam jedoch aufgrund einer Verwechslung mit Galinstan durch die Verkaufsstelle dennoch zum Einsatz.

entstehen durch einfaches Lochen der Klebebandschicht mit einem handelsüblichen Locher. Es hat sich bewährt, auf einem FTO-Glas der Abmessung 3,5 x 3,5 cm drei Leuchtkreise aufzubringen. Das Klebeband bietet gegenüber dem Gummistück zwei wesentliche Vorteile: 1) Das Streulicht der OLED wird auf der weißen Klebebandoberfläche stärker reflektiert und die erhaltenen Devices weisen sichtbar höhere Lichtausbeuten auf. 2) Durch die beidseitige Klebekraft wird das Bauteil durch das Klebeband an sich festgehalten und eine Klammerung wird hinfällig. Die erhaltenen Bauteile sind nicht nur einfacher im Aufbau, sondern in ihrer optischen Gesamterscheinung stimmiger.

Die Variante mit Lochverstärkern ermöglicht die Realisierung von sechs Emissionskreisen pro FTO-Glas, was zu einer gewissen Kosteneinsparungen führt, allerdings verbunden mit einem ungleich höheren Aufwand bei der Konstruktion des Bauteils. Zudem geht der Vorteil der höheren Lichtausbeute bei den transparenten Lochverstärkern wieder verloren. Vorteilhaft ist jedoch die Möglichkeit einer Bauteilversiegelung, die bei den Devices mit Klebeband nur eingeschränkt gegeben ist (→Kap. 3.4.6, S. 57).

### 3.3.4 Optimierung der Kathodenzuleitung (V3.1, V3.3)

Die Kupferplatte dient als Kathodenzuleitung für das Galinstan und gleichzeitig als untere Abdeckung der OLED. Da die Zuleitung lediglich für den elektrischen Kontakt zur Kathode sorgt, wurden hier unterschiedliche Metalle als Alternativen unter-

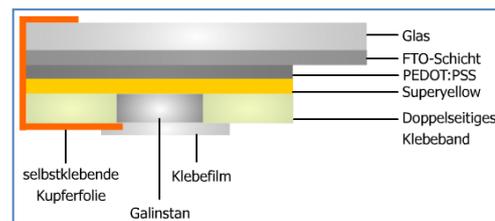


Abb. 36: OLED mit optimierter Zuleitung.

sucht. Die Kupferplatte wurde zunächst gegen eine Eisenplatte ausgetauscht, was keinen signifikanten Unterschied in der Lumineszenz beobachten ließ. Dann wurde statt einer Metallplatte ein Objektträger als untere Abdeckung gewählt, der mit Aluminiumfolie bzw. einem Streifen Magnesiumband versehen wurde. Auch diese Variante zeigte eine unverändert gute Lumineszenz. Schließlich wurde der Objektträger gänzlich weggelassen und die OLED von unten mit dem Metallstreifen versehen und mit einem weiteren Stück doppelseitigen Klebeband abgedichtet. Da sowohl Aluminium als auch Magnesium binnen 24 Stunden mit Galinstan korrodierten, wurde letztlich selbstklebende Kupferfolie von Conrad Electronic als Kathodenzuleitung gewählt. Da diese mit 0,04 mm sehr dünn ist, lässt sich die OLED nun terminal mit transparentem Klebefilm statt doppelseitigem Klebeband abdichten, was einen erheblichen Vorteil beim Injektionsvorgang des Galinstans mit sich bringt. Der Austausch einer gemeinsamen Kupferplatte gegen individuelle Zuleitungen für jeden Emissionskreis ermöglicht das gezielte Ansprechen einzelner Leuchtkreise und verhindert gleichzeitig, dass bei einem Kurzschlussfall alle Leuchtkreise einen Performanceabfall erleiden<sup>31</sup>. Die Möglichkeit

<sup>31</sup> Sind drei Leuchtkreise über einen gemeinsamen Stromkreis angeschlossen, so würde im Kurzschlussfall eines der drei Leuchtkreise der Großteil der Ladungsträger über diesen abfließen und die Leuchtkraft der anderen Leuchtkreise abnehmen.

alle Leuchtkreise einzeln anzusteuern ist auch für die Realisierung eines Modell-OLED-Displays von großer Wichtigkeit (→Kap. 3.5, S. 58).

### 3.3.5 Alternative Emittter (V4.1 – V4.4)

Der in der „Salbeck-OLED“ eingesetzte Emittter Superyellow<sup>®</sup> (Abb. 37-4) ist ein PPV-Copolymer bestehend aus drei unterschiedlichen Repetiereinheiten, die in bestimmten Verhältnissen im Polymermolekül vorkommen. Alle Wiederholungseinheiten tragen langkettige Alkoxygruppen für eine verbesserte Löslichkeit des Polymers in unpolaren Lösemitteln wie Toluol. Als alternatives Lösemittel kann auch eine 1:1-Mischung aus Xylol und Anisol verwendet werden (vgl. V1.2).

Superyellow<sup>®</sup> zeigt in der OLED eine sehr gute Lumineszenz (→Kap. 3.4.2, S. 52), die ab ca. 5 V einsetzt und ab 9 V bei diffusem Umgebungslicht wahrnehmbar ist (Abb. 37, OLED 4). Beim Einsatz einer Lochinjektionsschicht aus PEDOT:PSS erhöht sich die Lumineszenz um ein Vielfaches und setzt bereits ab 3 V ein. Zudem verringert sich die Ansprechzeit der OLED, was für den Einsatz im Modell-Display von Bedeutung ist (→Kap. 3.6.3, S. 70).

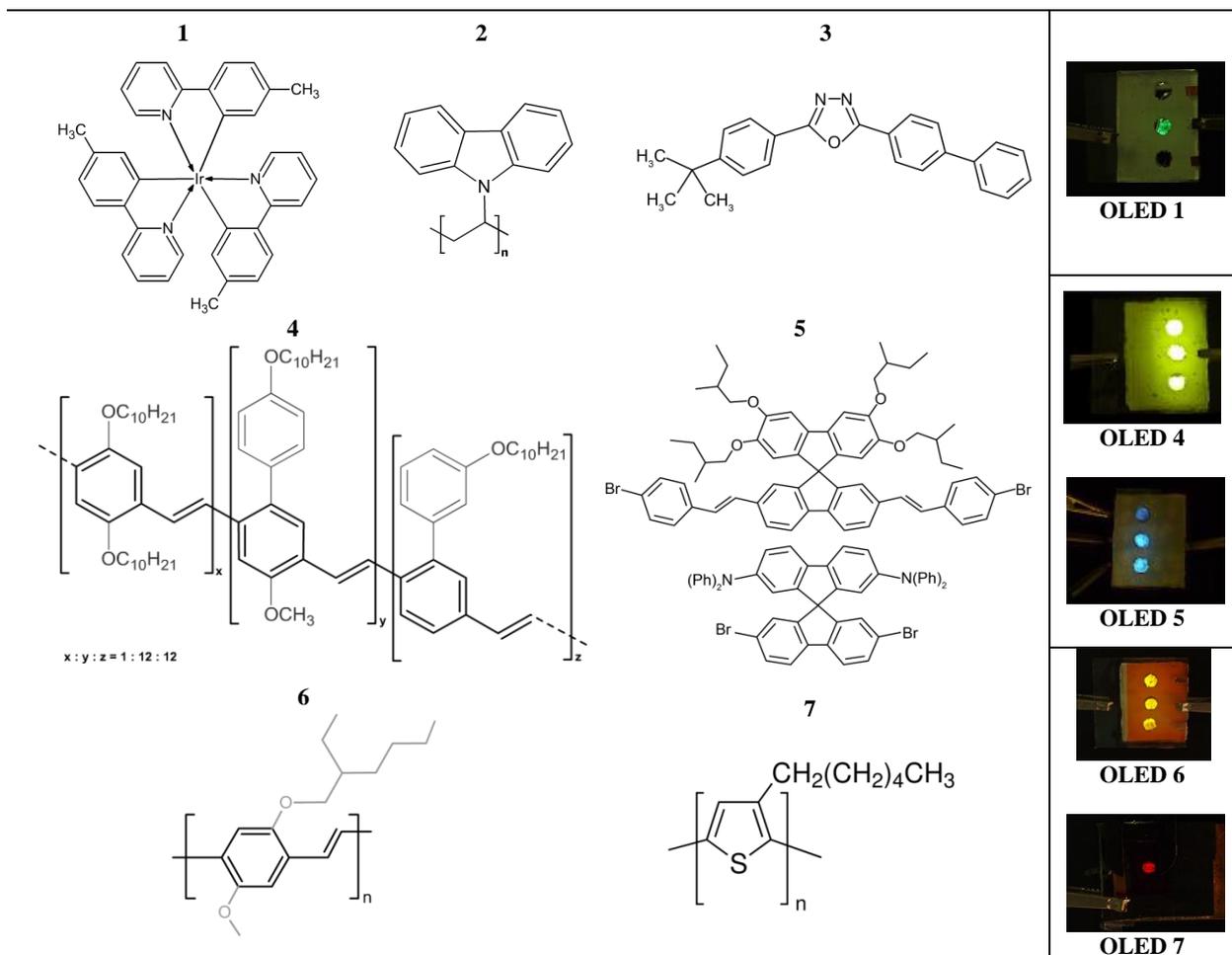


Abb. 37: 1) Ir(mppy)<sub>3</sub>, 2) PVK, 3) PBD, 4) Superyellow<sup>®</sup> (Merck), 5) Ausgangsmomere für den Blauemitter SPB0-2T (Merck), 6) MEH-PPV, 7) P3HT. Rechts daneben: Fotos der Eigenbau-OLEDs mit den Emitttern 1, 4, 5, 6 und 7.

Als Alternativen zum Superyellow<sup>®</sup> wurden sowohl das „small molecule“ Ir(mppy)<sub>3</sub> als auch die polymeren Farbstoffe PPB02T, MEH-PPV und P3HT untersucht (Abb. 37-1-7). Der Iridiumkomplex wurde nach einer Vorschrift von *Neher et al.* [107] in einem Blend mit dem Matrixpolymer Poly(9-vinylcarbazole) (PVK) und dem Elektronentransporter 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) (Abb. 37-2 und 3) in Chlorbenzol gelöst ( $\beta = 33$  g/L) und via Spincoating auf das mit PEDOT:PSS vorbeschichtete FTO-Glas aufgetragen. Die daraus gefertigten OLEDs zeigten bei Spannungen von ca. 20 V schwache Lumineszenzen im grünen Bereich (Abb. 37, OLED 1). Das SPB0-2T wurde in einer 1:1 Mischung aus Xylol und Anisol gelöst ( $\beta = 14$  g/L) und ebenfalls auf PEDOT:PSS beschichtetes FTO-Glas per Spincoating aufgetragen. Die resultierenden OLEDs zeigten bei 17 V eine mittlere, blaue Lumineszenz, die jedoch schnell in ihrer Intensität nachließ (Abb. 37, OLED 5). Der Abbauprozess war sichtbar begleitet von Funkenschlägen in der Polymerschicht. MEH-PPV wurde in Chloroform gelöst ( $\beta = 3,5$  g/L) und zeigte sowohl in OLEDs mit als auch in solchen ohne PEDOT:PSS Schicht eine sehr gute Lumineszenz im orangen Bereich (Abb. 37, OLED 6). Die Lumineszenz ist bereits ab ca. 5 V erkennbar und vergleichbar mit denen der Devices mit Superyellow<sup>®</sup>. P3HT wurde in Chloroform gelöst ( $\beta = 5$  g/L) und zeigte selbst in OLEDs mit PEDOT:PSS Schicht nur schwache bis mittlere Lumineszenz bei 12 V (Abb. 37, OLED 7). Bei höheren Spannungen degradierte die Polymerschicht sehr schnell.

Im Rahmen einer Kooperation mit Merck, die sich im Laufe dieser Arbeit entwickelt hat, wurde Superyellow<sup>®</sup> längerfristig für interessierte Lehrer in Deutschland kostenfrei für schulische Zwecke zur Verfügung gestellt. Auch nach Beendigung der Kooperation kann Superyellow<sup>®</sup> von der Arbeitsgruppe von Prof. Tausch<sup>32</sup> zum sehr günstigen Selbstkostenpreis bezogen werden. Die anderen Emitter müssen zu marktüblichen Preisen über den Chemikalienhandel bezogen werden und liegen im Bereich um ein paar Hundert Euro pro Gramm, was den unterrichtlichen Einsatz stark einschränkt. Dennoch konnte gezeigt werden, dass sich der Grundaufbau der Eigenbau-OLED prinzipiell auch für andere Emitter, insbesondere für MEH-PPV, eignet und deren Einsatz das Emissionsspektrum der Eigenbau-OLED erweitert.

### 3.3.6 Optimierung der Prozessierungsschritte

Erfahrungsgemäß finden Experimente, die in der Vorbereitung und/ oder Durchführung materiell, zeitlich oder handwerklich aufwendig sind, bei Lehrern schlechte Akzeptanz. Daher war ein wichtiges Ziel dieser Arbeit, alle Prozessierungsschritte zur Herstellung der OLED so weit wie möglich zu vereinfachen, so dass eine funktionierende OLED bei entsprechender Vorbereitung problemlos binnen einer Schuldoppelstunde konstruiert werden kann.

---

<sup>32</sup> Lehrstuhl „Chemie und ihre Didaktik“ an der Bergischen Universität Wuppertal.

*Vorbereitung des FTO-Glases (VI.1)*

Für den Bau von OLEDs wird häufig ITO-Glas als Anode verwendet. Dieses wird in der Regel mit Lösemitteln wie Methanol, Isopropanol oder Aceton im Ultraschallbad gereinigt [108] und anschließend durch Behandlung mit UV-generiertem Ozon [109] oder Sauerstoffplasma [110] aktiviert. Der Aktivierungsprozess entfernt verbliebene Kohlenstoffstörstellen auf der ITO-Oberfläche und erhöht die Sauerstoffeinlagerung in dieser. Dies führt zu einer Anhebung der Austrittsarbeit des ITOs und verringert so die Einschaltspannung der OLED aufgrund einer vereinfachten Lochinjektion [109]. Sowohl auf die Reinigung des für unsere Eigenbau-OLED verwendeten FTO-Glases im Ultraschallbad als auch auf den Aktivierungsprozess wurde beim Bau verzichtet. Stattdessen erfolgte die Reinigung vereinfacht durch Reibung mit einem Aceton befeuchteten Zellstofftuch. Die resultierenden Devices zeigten eine sehr gute und deutliche Lumineszenz ohne sichtbar signifikante Unterschiede zu den Vergleichsproben, die im Ultraschallbad gereinigt und mittels einer UV-Laborlampe in Raumluft für 15 min aktiviert wurden.

*Aufbringung der Polymerschichten (V5.1)*

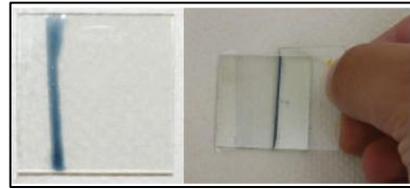
Für die Aufbringung des Emitter-Polymers erwies sich das Spincoating als das beste Verfahren für die Eigenbau-OLED. Alternativ wurde die Beschichtung mittels Dippen und Rakeln untersucht, jedoch konnten in keinem Fall funktionierende OLEDs erhalten werden. Ausschließlich das Spincoating lieferte die erwünschte



**Abb. 38: Low-cost Spincoater.**

Schichtdicke von ca. 150 – 200 nm und die notwendige homogene Verteilung des Emitters. Der Kaufpreis des anfangs eingesetzten Labor-Spincoaters betrug etwa 2500 EUR, woraufhin alternative Werkzeuge als low-cost Spincoater untersucht wurden. Die besten Ergebnisse erreichten eine Bohrmaschine der Firma Bosch (80 EUR, 3000 U/min), eine no-name Bohrmaschine vom Discounter Baumarkt B1 (17 EUR, 2900 U/min) und ein Winkelschleifer vom Discounter Lidl (25 EUR, 3000-11.000 U/min) (Abb. 38). Die Schichten wurden bei einer Drehzahl von 3000 U/min für ca. 30 Sek. aufgeschleudert. Die Bohrmaschine muss senkrecht in eine Einspannvorrichtung oder mittels Stativ fixiert werden, der Winkelschleifer lässt sich problemlos ohne Stativ einsetzen (Abb. 38). Als Spritz-/ Auffangschutz wurde in allen Fällen eine zu einem Rohr zurechtgeschnittene 0,5 L-PET-Flasche verwendet. In [103c] wird als low-cost Spincoater ein PC-Prozessorlüfter vorgeschlagen, der mit einer Gleichspannung von 6 V betrieben eine Drehzahl von ca. 2500 U/min erzielen soll. Der im Test verwendete Lüfter konnte jedoch das in dieser Arbeit verwendete 3 mm starke FTO-Glas nicht tragen und schied daher als Alternative aus. Prinzipiell eignet sich aber jede Drehvorrichtung mit einer Geschwindigkeit von 2500 – 3500 U/min als Spincoating-Maschine.

Die Auftragung der PEDOT:PSS Schicht kann durch Spincoating oder Rakeln erfolgen. Für das Spincoating wurde die wässrige Suspension (vgl. Materialienliste in 3.6) im Verhältnis 1:1 mit Propanol gemischt, da ansonsten sehr inhomogene Filme erhalten wurden. Im



**Abb. 39: Rakel-Technik zum Auftragen von PEDOT:PSS.**

Anschluss wurde die Schicht mit einem haushaltsüblichen Föhn für 15 Sek. getrocknet. Die Beschichtung über die Rakel-Technik erfolgte sehr einfach durch Auftragung einer sehr geringen Menge der Suspension an der Längsseite des aufgetragenen Tesafilms und dem anschließenden Abstreifen der Flüssigkeit mit einem Objektträger quer über die gesamte FTO-Fläche (Abb. 39). Auch hier wurde die Schicht abschließend trocken geföhnt.

### *Aufbringen der Kathode (V5.2)*

Die Erfahrungen mit dem Experiment haben gezeigt, dass die häufigste Ursache für den Ausfall der OLED ein zu tiefes Einstechen der Galinstanspritze ist. Bei der kleinsten Verletzung der Superyellow<sup>®</sup>-Schicht durch die Injektionskanüle kommt es zum direkten Kontakt zwischen Galinstan und FTO, was den Kurzschluss des Emissionskreises verursacht. Um diesem Problem entgegenzuwirken, wurden Lösungsstrategien überlegt. Es erwies sich als schwierig, in umgekehrter Reihenfolge zuerst das Galinstan in die Vertiefung einzufüllen und anschließend den Klebefilmstreifen aufzubringen. Das Fließverhalten von Galinstan machte es extrem schwierig, eine exakte Menge abzumessen, woraufhin in der Regel zu viel oder zu wenig Galinstan dosiert wurde. Die Erhöhung der Schichtdicke des Klebebands vergrößerte zwar den Spielraum für den Injektionsvorgang und senkte somit die Wahrscheinlichkeit einer Verletzung des Emitters, damit verbunden war aber ein erhöhter Galinstanverbrauch, da der Hohlraum für den notwendigen Kontakt stets komplett mit der Legierung ausgefüllt werden muss. Als die beste Lösung für das Problem erwies sich das simple Abschneiden der Kanüle mit einer Schere auf eine Länge von ca. 2 mm. Hierdurch war es praktisch nicht mehr möglich, mit der Spritze zu tief in den Hohlraum einzustecken und die Erfolgsquote für die Bauteilfertigung stieg signifikant nach oben.

### **3.3.7 Variationen der Eigenbau-OLED**

Ausgehend von der optimierten Eigenbau-OLED wurden zwei zusätzliche Device-Variationen für den Einsatz im schulischen Kontext entwickelt und veröffentlicht [111,11]. Die erste Variation stellt eine flexible low-cost OLED dar, die zweite eine „Easy-OLED“, die sehr schnell, mit minimalem materiellem Aufwand und mit hoher Erfolgsquote hergestellt werden kann.

*Flexi-OLED (V5.3)*

Um den innovativen Charakter der organischen Leuchtdioden zu unterstreichen und ihre Vorteile als Flächenleuchtmittel gegenüber den punktuell leuchtenden anorganischen LEDs aufzuzeigen, wurde eine flexible Variante der Eigenbau OLED entwickelt. Diese verwendet eine 3 x 3 cm große ITO beschichtete PET-Folie (Sigma-Aldrich, 30 x 30 cm, ca. 18 EUR). Aufgrund eines fast doppelt so hohen Flächenwiderstandes der ITO-Folie im Vergleich zum FTO-Glas muss die Folie in jedem Fall mit PEDOT:PSS beschichtet werden, um funktionsfähige OLEDs zu erhalten. Die Beschichtung erfolgt per Spincoating aus einer 1:1 Mischung der PEDOT:PSS Suspension mit Propanol. Der Bau der Flexi-OLED erfolgt analog zur herkömmlichen Variante. Sie kann während des Betriebes bis zu einem Winkel von ca. 120° verdreht oder verdrillt werden, ohne dass ihre Funktion dabei beeinträchtigt wird. Es kann allerdings vereinzelt vorkommen, dass während des Biegevorgangs Galinstan aus dem Bauteil austritt oder der Kontakt zur Superyellow<sup>®</sup>-Schicht verloren geht. Dies führt in aller Regel dazu, dass sich die Leuchtflächen der Emissionskreise verringern.

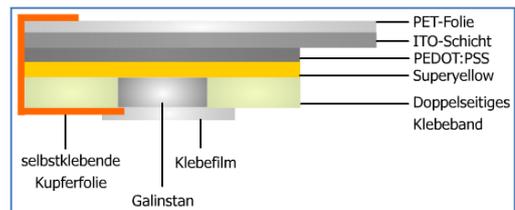


Abb. 40: Flexi-OLED auf ITO-PET-Folie.

Die Beschichtung erfolgt per Spincoating aus einer 1:1 Mischung der PEDOT:PSS Suspension mit Propanol. Der Bau der Flexi-OLED erfolgt analog zur herkömmlichen Variante. Sie kann während des Betriebes bis zu einem Winkel von ca. 120° verdreht oder verdrillt werden, ohne dass ihre Funktion dabei beeinträchtigt wird. Es kann allerdings vereinzelt vorkommen, dass während des Biegevorgangs Galinstan aus dem Bauteil austritt oder der Kontakt zur Superyellow<sup>®</sup>-Schicht verloren geht. Dies führt in aller Regel dazu, dass sich die Leuchtflächen der Emissionskreise verringern.

*Easy-OLED (V5.4)*

Der Bau der Eigenbau-OLED mit Klebeband benötigt selbst mit Übung mindestens 20 min. Es wurde daher eine weitere Variante entwickelt, die ohne eine Klebebandschicht und ohne Injektionsvorgang auskommt und binnen 10 min gebaut werden kann.

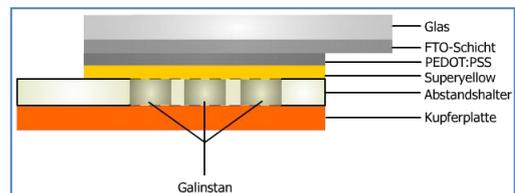


Abb. 41: Easy-OLED ohne Klebeband.

Der Bau der Easy-OLED beginnt analog zur herkömmlichen Variante mit der Beschichtung des FTO-Glases mit PEDOT:PSS (optional) und Superyellow<sup>®</sup>. Auf einer Metallplatte (z.B. Kupfer- oder Eisenelektrode) werden dann zwei Zahnstocher oder Streichhölzer als Abstandshalter an die Kanten der Metallplatte platziert. Zwischen den Abstandshaltern werden einige Tropfen Galinstan auf die Metallplatte gegeben und anschließend das beschichtete Glas mit der Superyellow<sup>®</sup>-Seite auf die Abstandshalter gelegt, so dass ein enger Kontakt zwischen dem Galinstan und dem Superyellow<sup>®</sup> entsteht. Mit zwei gewöhnlichen Foldback-Klammern wird das Bauteil zusammen geklemmt. Auf diese Weise wird der gleiche Schichtaufbau auch ohne Klebeband und ohne Injektionsvorgang realisiert. Der Nachteil ist, dass die Spots der Easy-OLED nicht einzeln angesteuert werden können und das Bauteil nicht frei drehbar ist, da das Galinstan nicht fixiert ist. Daher eignet sich die Easy-OLED vor allem für Demonstrationsversuche oder im Rahmen einer Ausstellung etc.

### 3.3.8 Betrieb der Eigenbau-OLED als OPV-Zelle und Photodiode (V6.1)

Es wurde überprüft, ob sich die OLED prinzipiell auch als photovoltaische Zelle betreiben lässt. Hierzu wurden mehrere Zweischicht-OLEDs mit Superyellow<sup>®</sup> und Galinstan in der Klebeband-Variante hergestellt und es wurden die Leuchtdichten bei 9 V im OLED-Betrieb (Abb. 42a) und die Photospannungen bei Bestrahlung mit verschiedenen Lichtquellen im OPV-Betrieb (Abb. 42b) gemessen (→Kap. 3.4.2, S. 52). Es zeigte sich, dass die Emissionskreise mit hohen Lichtausbeuten auch hohe Photospannungen lieferten. Typische Leuchtdichten lagen um 50 cd/m<sup>2</sup> und Photospannungen bei etwa 600 mV. Die Spitzenleuchtdichte erreichte ein Emissionskreis mit 100 cd/m<sup>2</sup> im OLED-Betrieb und die Maximalspannung eine Zelle mit 1002 mV bei Bestrahlung mit der UV Hand-Taschenlampe ( $\lambda_{\max} \approx 400$  nm). Die Bestimmung des Photostroms erwies sich als schwierig, da dieser im Bereich der Messgrenze des Messgerätes lag. Aufgrund der geringen Stromstärke konnte trotz hoher Photospannungen kein Verbraucher (z.B. ein kleiner Ventilator) im OPV-Modus betrieben werden. Der Betrieb als Photodiode im spannungsversorgten Stromkreis (Abb. 42c) hingegen konnte überzeugen. Bei Lichteinstrahlung mit der UV-Hand-Taschenlampe konnte ein angeschlossener Motor zum Laufen gebracht und durch Wegnahme der Lichtquelle wieder angehalten werden.

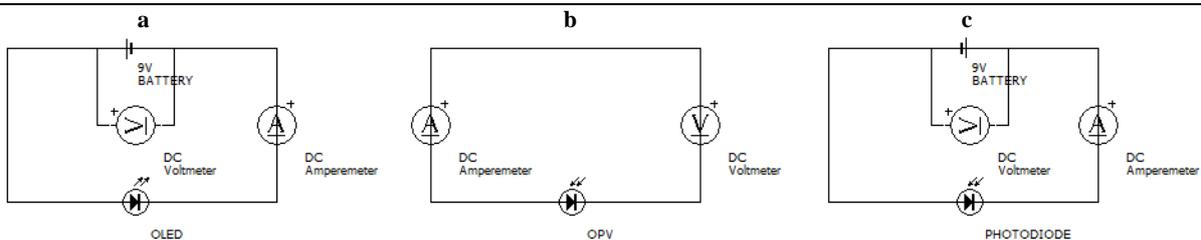


Abb. 42: Schaltpläne für den Betrieb des Eigenbau-Devices als OLED (a), OPV-Zelle (b) und Photodiode (c).

### 3.3.9 Eignung der Eigenbau-OLED für Schulexperimente

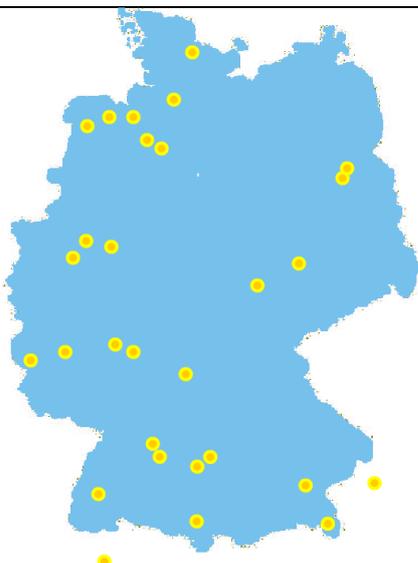


Abb. 43: Schuleinsatz der Eigenbau-OLED von 2010-2012 in Deutschland u. Nachbarländern.

Die Durchführung des Experiments ist teilweise haptisch anspruchsvoll. Die Beschichtung des Glases per Spincoating mit einer Bohrmaschine muss einige Male geübt werden, bevor man homogene Schichten erhält. Auch der Umgang mit einer Spritze und die Injektion kleiner Volumina (<1 mL) ist für Schüler und auch Lehrer ungewohnt und muss ebenfalls geübt werden. Der Erfolg des Experiments hängt davon ab, wie sauber und akkurat die einzelnen Arbeitsschritte durchgeführt werden. Lehrerfortbildungen, die im Rahmen dieser Arbeit deutschlandweit und international (u.a. in Österreich und der Schweiz) durchgeführt wurden, sollen den Lehrern

dabei helfen, sowohl fachliche als auch experimentelle Expertisen in diesem Themengebiet zu erlangen und sie damit motivieren, OLEDs im schulischen Rahmen zu thematisieren. Abb. 43 zeigt, welche reges Interesse diese und andere Maßnahmen (ca. 10 Workshops) in den letzten zwei Jahren hervorgerufen haben. Im Zeitraum von Mai 2010 bis März 2012 wurden 37 Schulen und Hochschulen sowohl in Deutschland als auch in Österreich, Belgien und der Schweiz mit FTO-Gläsern, Superyellow<sup>®</sup>, Galinstan und Kupferfolien für den Selbstbau von low-cost OLEDs versorgt. Eine Liste aller Einsätze der OLED findet sich auf der DVD<sup>02</sup>. Zum Zeitpunkt der Verfassung dieses Abschnittes lagen 13 Rückmeldungen zum Experiment vor, wobei in 10 Fällen funktionsfähige OLEDs gebaut werden konnten und lediglich in drei Fällen keine der gebauten Devices lauffähig waren. Das entspricht einer Erfolgsquote von ca. 77% (bezogen auf die OLEDs mit Superyellow<sup>®</sup>, Galinstan und Klebeband). Der Einsatz des Experiments erfolgte sowohl im regulären Unterricht, bei Fach- oder „Jugend-forscht“-Arbeiten als auch in einem Fall an der Universität in einem Praktikum für Studenten der Polymerchemie. Eine Auswahl an Ergebnissen wird im Diskussionsteil (→Kap. 5, S. 108ff) präsentiert.

Die Tests an Schulen zeigen, dass die optimierte Version der Eigenbau-OLED für den didaktischen Einsatz geeignet ist. Auch ohne eine vorherige Einweisung konnte das Experiment in den meisten Fällen von Lehrern und Schülern erfolgreich umgesetzt werden. Die Kosten für die Materialien liegen mit umgerechnet 4,00 EUR pro OLED in einem vernünftigen Rahmen, so dass die finanzielle Hürde für das Experiment verhältnismäßig klein ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten OLED-Experimente erweisen sich (auch unter Schulbedingungen) als geeignet, um den Aufbau des Devices als „Sandwich“ aus dünnen, eng aufeinanderliegenden Schichten experimentell zu vermitteln. Über die Aufzeichnung einer Strom-Spannungs-Kennlinie kann das typische Diodenverhalten der OLED verdeutlicht werden. Nimmt man den Lochinjektor PEDOT:PSS hinzu, können die Vorteile einer Zweischicht-OLED demonstriert werden, wie etwa die Verringerung der Einschaltspannung oder die Erhöhung der Leuchtdichte bei niedrigeren Spannungen. Stabilitätsuntersuchungen der OLEDs sind ebenfalls in der Schule denkbar und erweitern das Thema um die Degradationsprozesse. Hier ist im Rahmen des Chemieunterrichts vor allem die Photooxidation zu nennen. Letztlich steht das Funktionsprinzip der OLED im Fokus des Experiments, da es für Schüler faszinierend ist, eigenhändig aus einzelnen Komponenten ein elektronisches Bauteil zu konstruieren, welches Licht liefert. Somit ist das OLED-Experiment nicht nur die Motivationsgrundlage sondern auch die Verstehensgrundlage für die Elementarprozesse der Elektrolumineszenz. Es ist daher wichtig, didaktische Arbeitsmaterialien wie Multimedia-Lerntools und Arbeitsblätter (→Kap. 4.3 und 4.4, S. 84 und 90) gemeinsam mit dem Experiment bereitzustellen.

### 3.4 Charakterisierung der Eigenbau-OLED

Zur Charakterisierung der OLEDs wurden für die fünf Emittor Superyellow<sup>®</sup> (Abb. 37-4), MEH-PPV (Abb. 37-6), P3HT (Abb. 37-7), SPB-02T (Abb. 37-5 – nur Ausgangsmonomere) und Ir(ppy)<sub>3</sub> (Abb. 37-1) Strom-Spannungs-Kennlinien sowie die Leuchtdichten bei verschiedenen Spannungen vermessen. Aus diesen Daten erfolgte die Berechnung der Lichtausbeuten der Leuchtdioden. Zum Einsatz kamen 3-Kreis-OLEDs, wobei die Messwerte der drei Kreise gemittelt wurden. Für die Modellsubstanz Superyellow<sup>®</sup> wurden im Rahmen einer vom Autor dieser Arbeit betreuten Masterthesis [112] Lumineszenzspektren aufgezeichnet, Aufnahmen mittels Lichtmikroskop und AFM (Atomkraftmikroskop) gemacht, sowie Untersuchungen zur Langzeitstabilität durchgeführt. Die Stellen sind entsprechend gekennzeichnet.

#### 3.4.1 Stromdichte-Spannungs-Kennlinien<sup>03a</sup>

Zur Aufnahme von Kennlinien wurden die OLEDs in Vorwärtsrichtung in einen Schaltkreis mit regelbarer Gleichspannungsquelle und Amperemeter (Handmultimeter) angeschlossen. Die Spannung wurde dann schrittweise hochgeregelt und die zugehörige Stromstärke notiert. Zur Berechnung der Stromdichte  $J$  in mA/cm<sup>2</sup> wurde die gemessene Stromstärke durch die aktive Kreisfläche von 0,28 cm<sup>2</sup> dividiert ( $J = I/0,28 \text{ cm}^2$ ).

Stromdichte-Spannungs-Kennlinie mit HIL (■) und ohne HIL (◆)

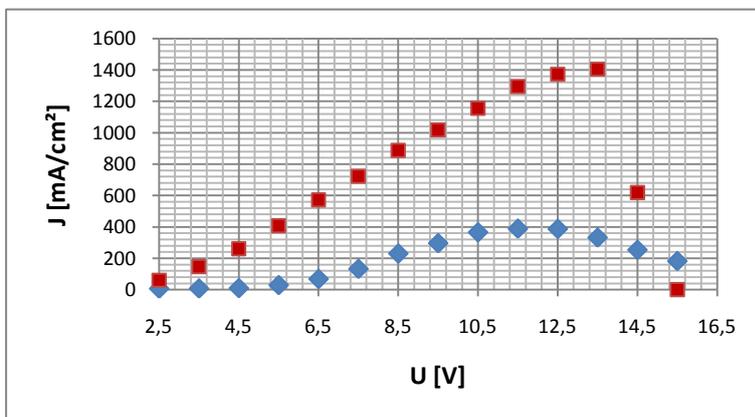
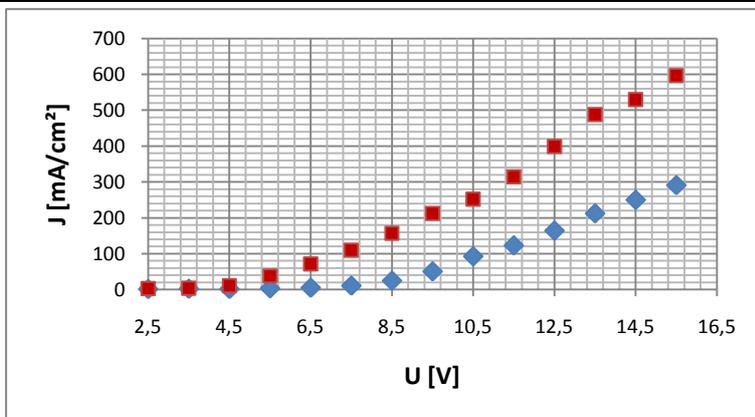


Tabelle 2: Kennlinien der Eigenbau-OLEDs

#### Diskussion

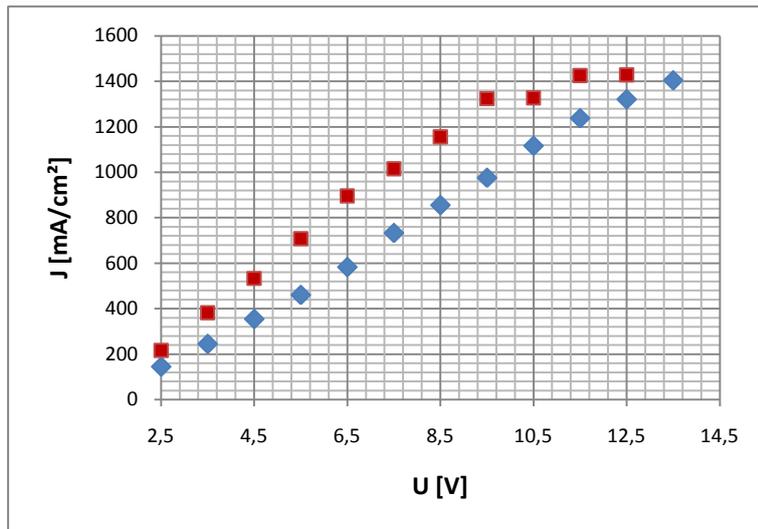
##### Superyellow<sup>®</sup> (SY) (4, S. 43)

Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigt die SY-OLED das typische Verhalten einer Halbleiterdiode. Der exponentielle Anstieg der Stromdichte bei steigender Spannung ist im Graphen andeutungsweise zu erkennen. Der Einsatz eines HILs führt zu einer Verdopplung der Stromdichte bei gleicher Spannung. Dadurch verringert sich die Einschaltspannung und die maximale Leuchtdichte wird bereits bei kleineren Spannungen erreicht.

##### MEH-PPV (6, S. 43)

MEH-PPV weist eine parabelförmige Kennlinie auf. Im Vergleich zum SY sind die Stromdichten fast viermal so hoch. Bis ca. 8,5V ist ein annähernd linearer Anstieg der Stromdichte zu erkennen (untypisch für eine Halbleiterdiode), der dann abflacht und ab etwa 12,5V rapide abfällt. Dieser Abfall war begleitet von einem Feuerwerk an Funkenschlägen und einem extremen Abfall der Leuchtdichte<sup>03b</sup>. Der Einsatz des HILs führt auch hier zu einer Vervielfachung der Stromstärke bei gleicher Spannung.

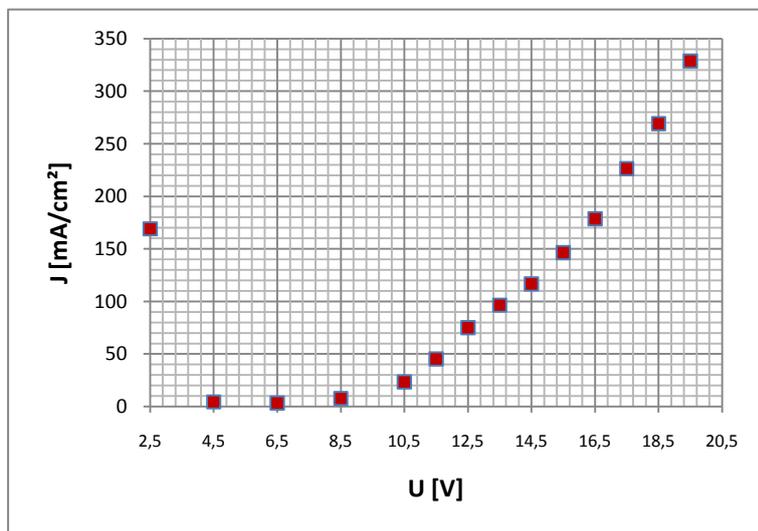
## Stromdichte-Spannungs-Kennlinie mit HIL (■) und ohne HIL (◆)



## Diskussion

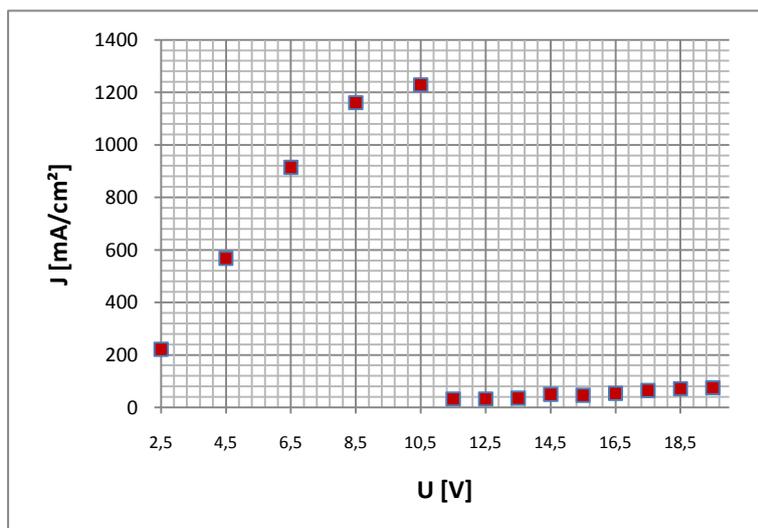
**P3HT (7, S. 43)**

Mit P3HT wurde keine typische Diode erhalten. Die OLEDs weisen vielmehr ein Ohmsches Verhalten auf, wie der annähernd lineare Kurvenverlauf zeigt. Der Einsatz eines HILs hatte daher keinen nennenswerten Effekt. Die Leuchtdichten der P3HT-OLEDs waren so gering, dass sie vom Leuchtdichtemesser nicht registriert werden konnten. Es ist anzunehmen, dass die aufgeschleuderten Schichten entweder zu dünn waren oder zu viele makroskopische Verunreinigungen aufwiesen. Hierdurch kam es vermehrt zu Kurzschlüssen, was das Ohmsche Verhalten der OLED erklärt.

**SPB-02T (5, S. 43)**

Die OLED mit dem Blauemitter von Merck wies eine exponentielle Kennlinie auf und zeigte damit ein typisches Diodenverhalten. Hier wurden nur OLEDs mit HIL vermessen, da ohne den Lochinjektor keine Lumineszenz erhalten wurde.

Auffällig ist hier die zunächst hohe Stromdichte bei 2,5 V, die bei höheren Spannungen rapide abfällt und dann exponentiell weiterverläuft. Dieses Verhalten wurde zum Teil auch bei den PPV-OLEDs beobachtet und war beim Triplettemitter Ir(ppy)<sub>3</sub> besonders stark ausgeprägt.

**Ir(ppy)<sub>3</sub> (1, S. 43)**

Der Triplettemitter zeigte bis zu einer Spannung von 10,5 V nahezu Ohmsches Verhalten auf. Bei 11,5 V fiel die Stromdichte rapide ab und die Lumineszenz der OLED setzte ein.

Die anfänglich hohen Stromdichten bei niedrigen Spannungen können durch Kurzschlusspfade in der Polymerschicht erklärt werden. Diese werden bei höheren Spannungen aufgrund einer Umorientierung der Moleküle geschlossen und die Ladungsträger rekombinieren primär radiativ, wodurch die Stromstärke abnimmt.

Tabelle 2: Kennlinien der Eigenbau-OLEDs

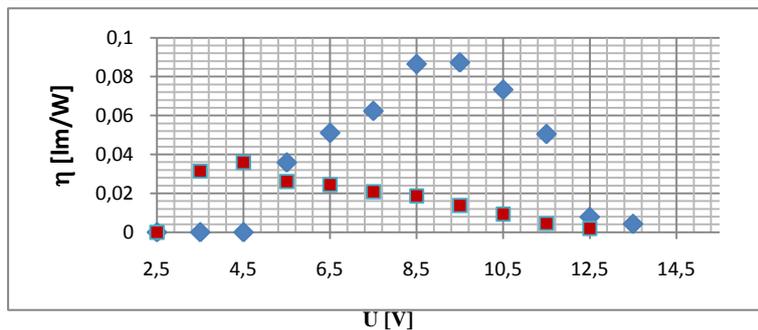
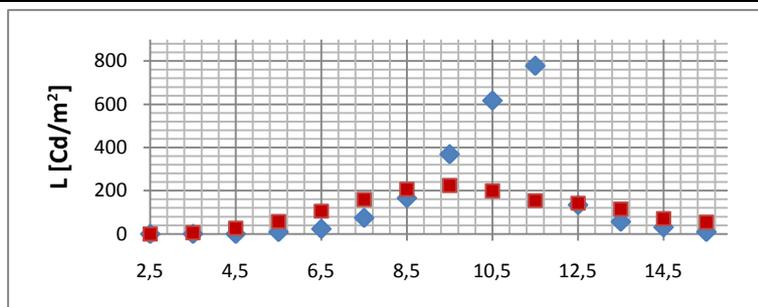
### 3.4.2 Leuchtdichten und Leistungseffizienzen <sup>03a</sup>

Von allen OLEDs wurden mittels Leuchtdichtemessgerät (Konika Minolta - Luminacance Meter LS-110) die Leuchtdichten bei Spannungen zwischen 2,5-15,5 V (Emitter 6, 4, 7, S. 43) bzw. 2,5-19,5 V (Emitter 5, 1, S. 43) gemessen. Hierzu wurde das Messgerät im abgedunkelten Raum orthogonal in einem Abstand von 8 cm auf die objektiv am hellsten erscheinende Stelle des jeweiligen Emissionskreises gerichtet. Aus den Leuchtdichten wurden die Leistungseffizienzen (Lichtausbeuten)  $\eta_P$  der OLEDs bei verschiedenen Spannungen nach (1) [113] berechnet.

$$(1) \eta_P = \frac{L \cdot \pi}{J \cdot U} \text{ [lm/W]}; L: \text{ Leuchtdichte [cd/m}^2\text{]}; J: \text{ Stromdichte [mA/cm}^2\text{]}; U: \text{ Spannung [V]}$$

Leuchtdichten/ Leistungseffizienzen mit HIL (■) und ohne HIL (◆)

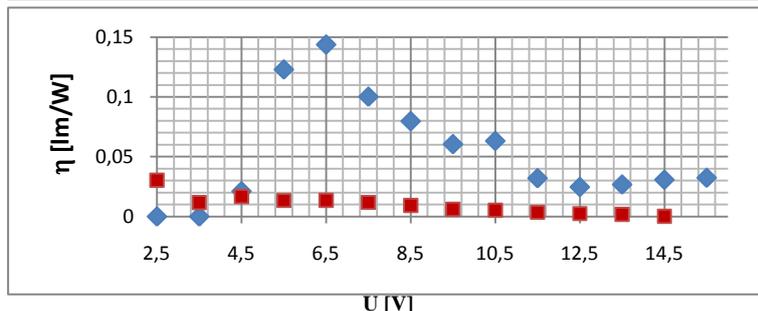
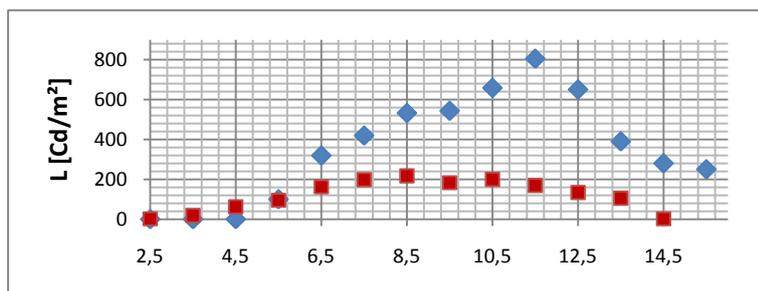
#### Diskussion



#### Superyellow® (6, S. 43)

Die Gleichung (1) berücksichtigt, dass konventionelle Bottom-Emission-OLEDs hemisphärenartig mit einer Lambertschen Intensitätsverteilung abstrahlen [113].

Für SY wurde ohne HIL die höchste Leistungseffizienz von ca. 0,09 lm/W zwischen 8,5-9,5 V erreicht <sup>03c</sup>. Hier lagen hohe Leuchtdichten von ca. 200-400 cd/m<sup>2</sup> bei verhältnismäßig niedrigen Stromdichten <50 mA/cm<sup>2</sup> vor. Die maximale Leuchtdichte von ca. 800 cd/m<sup>2</sup> wurde bei 11,5 V erreicht. Bei Einsatz des HILs wurden bei niedrigen Spannungen höhere Leuchtdichten erzielt, die Leistungseffizienz sank jedoch auf über die Hälfte ab und auch die maximale Leuchtdichte sank um mehrere Faktoren. Die optimale Betriebsspannung betrug hier ca. 5 V.



#### MEH-PPV (4, S. 43)

Der Verlauf der Leuchtdichtenkurve ähnelt dem der OLED mit SY. Die maximale Leuchtdichte von 800 cd/m<sup>2</sup> wird auch hier bei 11,5 V von der Variante ohne HIL erreicht. Mit HIL beträgt diese 200 cd/m<sup>2</sup> bei Spannungen um 7,5-10,5 V.

Die maximale Leistungseffizienz wird von der MEH-PPV-OLED ohne HIL bereits bei 6,5 V erreicht und ist mit 0,14 lm/W fast dreimal höher als der von *Maldonado et al.* publizierte Wert [104] für eine self-made OLED. Die hier gemessene Leuchtdichte betrug 319 cd/m<sup>2</sup>. Auch hier werden zwar mit HIL bei niedrigen Spannungen höhere Leuchtdichten erzielt, aber sowohl die maximale Leuchtdichte als auch die Effizienzen fallen sehr niedrig aus.

Tabelle 3: Leuchtdichten und Leistungseffizienzen der OLEDs

## Leuchtdichten/ Leistungseffizienzen mit HIL (■)

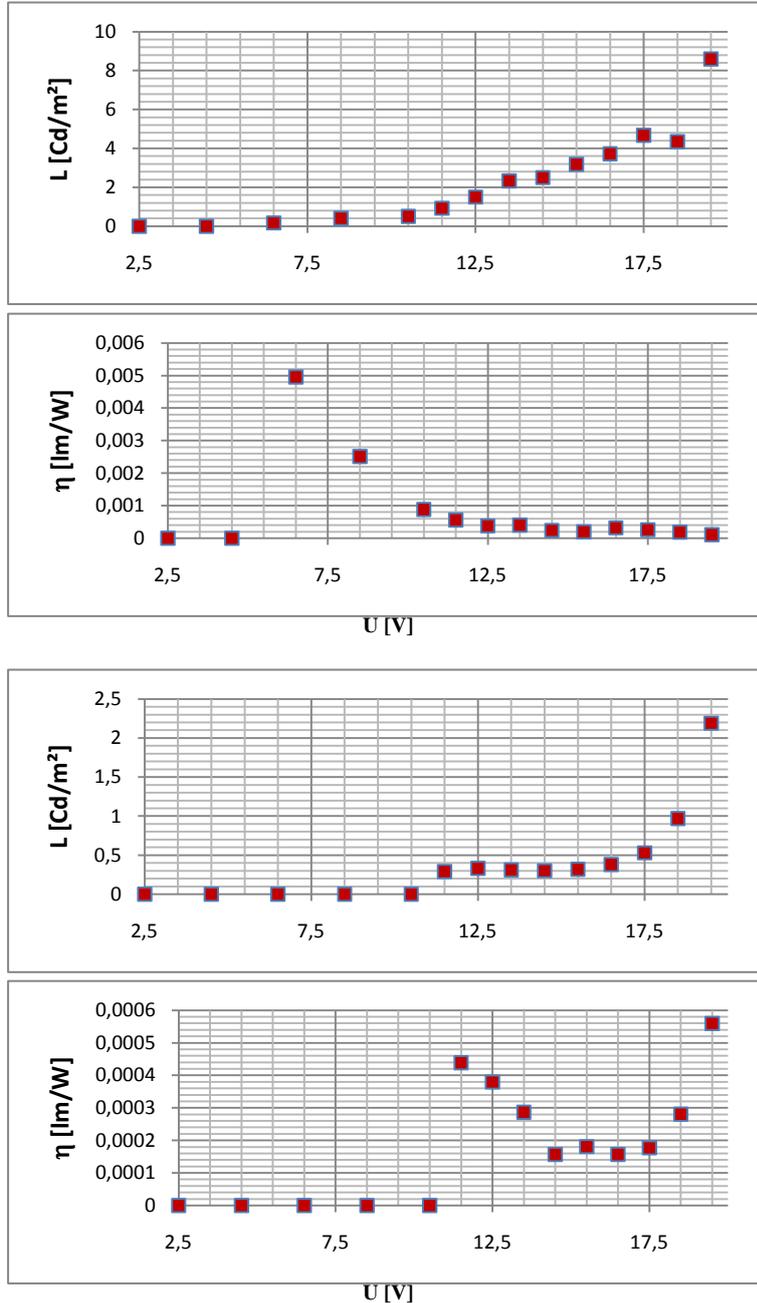


Tabelle 3: Leuchtdichten und Leistungseffizienzen der OLEDs

## Diskussion

**P3HT (7, S. 43)**

Für P3HT konnte keine Leistungseffizienz bestimmt werden, da die Leuchtdichten unterhalb der Messgrenze des Messgerätes lagen.

**SPB-02T (5, S. 43)**

Der Blauemitter von Merck hatte sehr niedrige Leuchtdichten von maximal 8  $\text{cd/m}^2$  bei einer hohen Spannung von 19 V. Die maximale Leistungseffizienz lag bei 0,005  $\text{lm/W}$ , wobei hier die Leuchtdichte mit 0,22  $\text{cd/m}^2$  sehr gering war. Ohne HILs konnten selbst bei Spannungen >15 V keine Leuchtdichten gemessen werden, hier ist also der Einsatz des HILs notwendig.

Bei den Messungen konnte deutlich beobachtet werden, wie mit dem Einsetzen der EL die Degradation der Polymerschicht unter Funkenschlägen erfolgte. Daher musste stets schnell gemessen werden, um die OLED nicht länger als für die Messung notwendig zu belasten.

**Ir(ppy)₃ (1, S. 43)**

Auch beim Iridiumemitter konnten nur mit Einsatz des HILs Leuchtdichten oberhalb der Messgrenze des Leuchtdichtemessers erreicht werden. Hier setzte die EL erst bei Spannungen oberhalb von 10 V sichtbar ein und erreichte mit ca. 2,5  $\text{cd/m}^2$  bei 19,5 V die maximale Leuchtdichte. Hier wurde mit ca. 0,0006  $\text{lm/W}$  auch die höchste Leistungseffizienz erreicht. Auffällig ist der ungewöhnliche Verlauf der Effizienzkurve. Sie erreicht bei 10,5 V ein lokales Maximum und fällt erwartungsgemäß mit steigender Spannung ab. Der Anstieg gegen Ende der Messreihe ab 18,5 V ist jedoch ungewöhnlich. Ursache hierfür ist die starke Zunahme der Leuchtdichte bei nur geringer Zunahme der Stromdichte.

### 3.4.3 Lumineszenzspektren [112, S. 22-24]

Von Superyellow<sup>®</sup> wurden Photolumineszenzspektren (PL) der Toluollösung ( $\beta = 5 \text{ g/L}$ ) und Photolumineszenz- sowie Elektrolumineszenzspektren (EL) des Feststofffilms der OLED aufgenommen. Die Anregung erfolgte bei den PL-Spektren mittels einer UV-Handtaschenlampe (Ultrafire) mit 3 W Leistung und einem Emissionsmaximum von 395-405 nm. Die EL-Spektren wurden bei einer Einsatzspannung von 9 V aufgezeichnet. Als Spektrometer wurde das USB 650 Red Tide von Ocean Optics verwendet, die Aufzeichnung erfolgte mittels des Datenloggers Xplorer GLS. Es wurde ein Lichtwellenleiter verwendet, der für die Messungen an der OLED direkt auf die Rückseite des FTO-Glases aufgesetzt (Abb. 44b,c) und für die Messung der Lösung 1 cm oberhalb des Flüssigkeitspegels gehalten wurde.

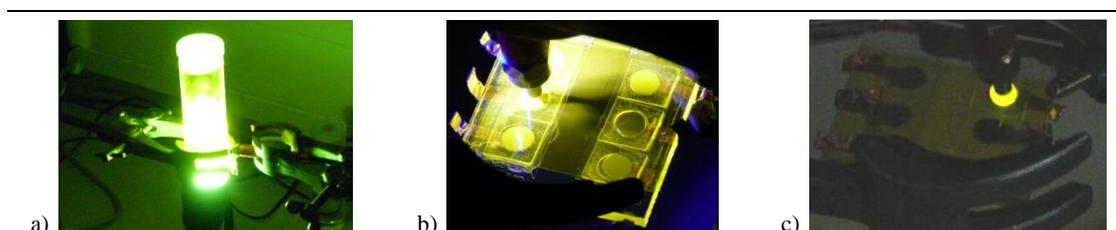
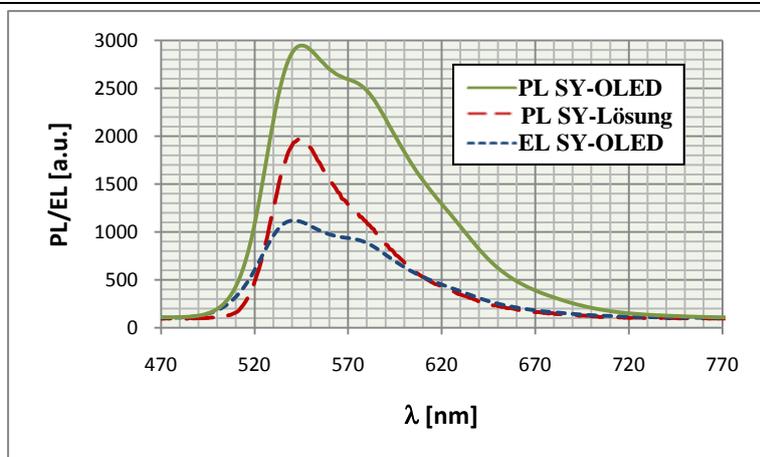


Abb. 44: Setup für die Messung der a) PL der SY-Lösung, b) PL der OLED, c) EL der OLED [112, S. 23]

#### Lumineszenzspektren



Detailinformationen zu den Spektren:

Probe	SY-OLED	SY-OLED	SY-Lösung
Anregung	EL bei $U = 9\text{V}$ , $I = 45\text{mA}$	PL bei 395nm UV-LED	PL bei 395nm UV-LED
Integrationszeit	150ms	150ms	25ms
$\lambda_{\text{max}}$	541nm, 572nm	544nm, 572nm	544nm

Tabelle 4: Lumineszenzspektren von Superyellow<sup>®</sup> (a.u. = arbitrary unit)

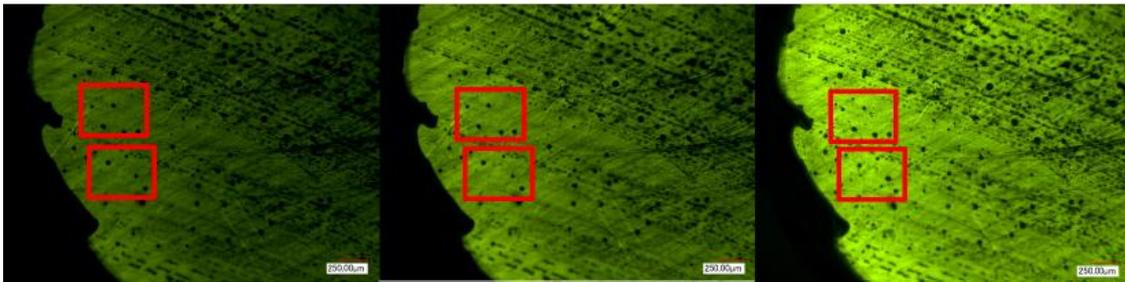
#### Diskussion

Die Halbwertsbreiten der Peaks liegen zwischen 50-90 nm, somit ist Superyellow ein verhältnismäßig breitbandiger Emittor. Auffällig ist die ausgeprägte Schulter bei 572 nm bei den beiden Peaks für die PL und EL der OLED. Beim PL-Peak der Lösung ist diese nur andeutungsweise zu erkennen. Im Feststofffilm der OLED sind die Schwingungs- und Rotationsmöglichkeiten für die PPV-Moleküle eingeschränkt, wodurch radiative Deaktivierungen bevorzugt ablaufen, was zu Emissionen in größeren Wellenlängenbereichen führt.

Gemäß der Bandlücke von SY (2,4 eV [114]) sollte die Emission bei ca. 519 nm beginnen, aufgrund statistischer HOMO-LUMO Verteilungen finden aber auch kurzwelligere Emissionen statt. Das Emissionsmaximum wird bei höheren Wellenlängen von 541-544 nm erreicht, da die meisten Exzitonen nicht über die gesamte Bandlücke hinweg radiativ zerfallen.

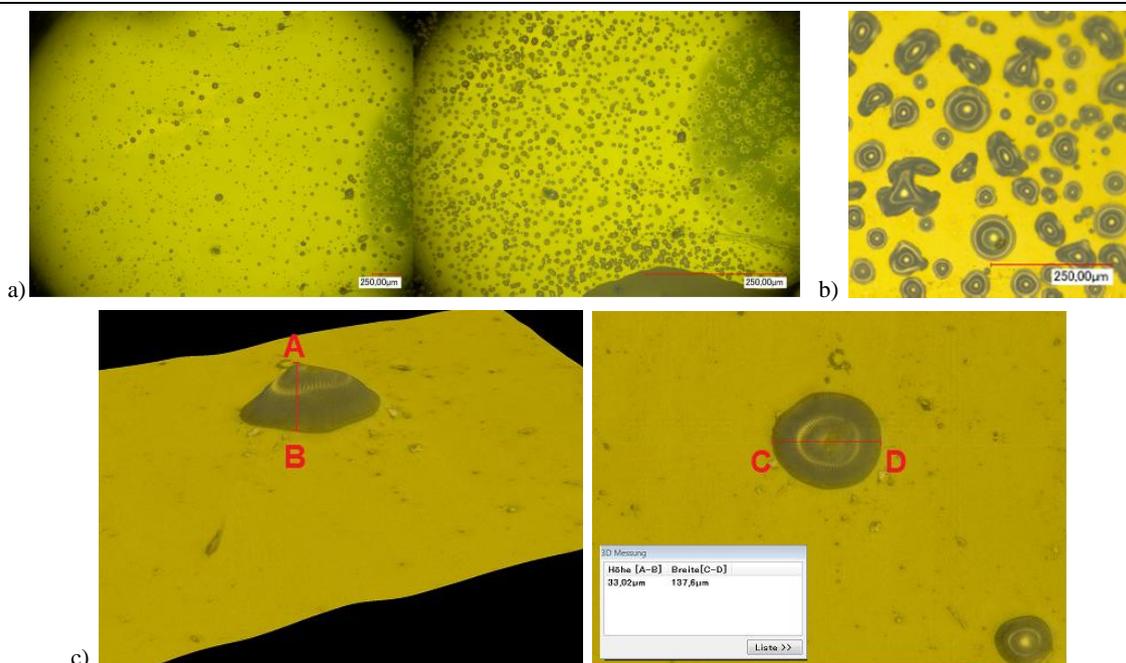
### 3.4.4 Lichtmikroskopische Aufnahmen [112, S. 29-31]

Es wurden lichtmikroskopische Aufnahmen von Ein- und Zweischicht-SY-OLEDs während des Betriebes gemacht. Verwendet wurde das VHX-1000 (ein 16-bit Digitalmikroskop der Firma Keyence) mit dem Objektiv VH-Z100R mit Vergrößerungen zwischen 300- und 1000-fach. Die OLEDs wurden hierzu mit der emittierenden Seite zum Objektiv hin gerichtet und bei ausgeschaltetem Licht vermessen.



**Abb. 45: Mikroskopaufnahmen einer Einschicht-SY-OLED (300x) [112,S.29].** Links: Betrieb bei 6,5V. Mitte: Betrieb bei 9 V. Rechts: Betrieb bei 12 V. Die roten Rechtecke markieren Bereiche mit deutlicher Ausbildung von Dark Spots.

In Abb. 45 ist in 300-facher Vergrößerung die leuchtende SY-Schicht einer Einschicht-OLED im Betrieb bei 6,5 V, 9 V und 12 V dargestellt. Die OLED wurde für jeweils 5 min betrieben und das Foto jeweils am Ende eines Zyklus aufgenommen. Gut zu erkennen ist die Zunahme der Lumineszenz bei höheren Spannungen. Die roten Rechtecke markieren Stellen mit besonders deutlicher Ausbildung von Dark Spots (→Kap. 2.3.10, S. 29).

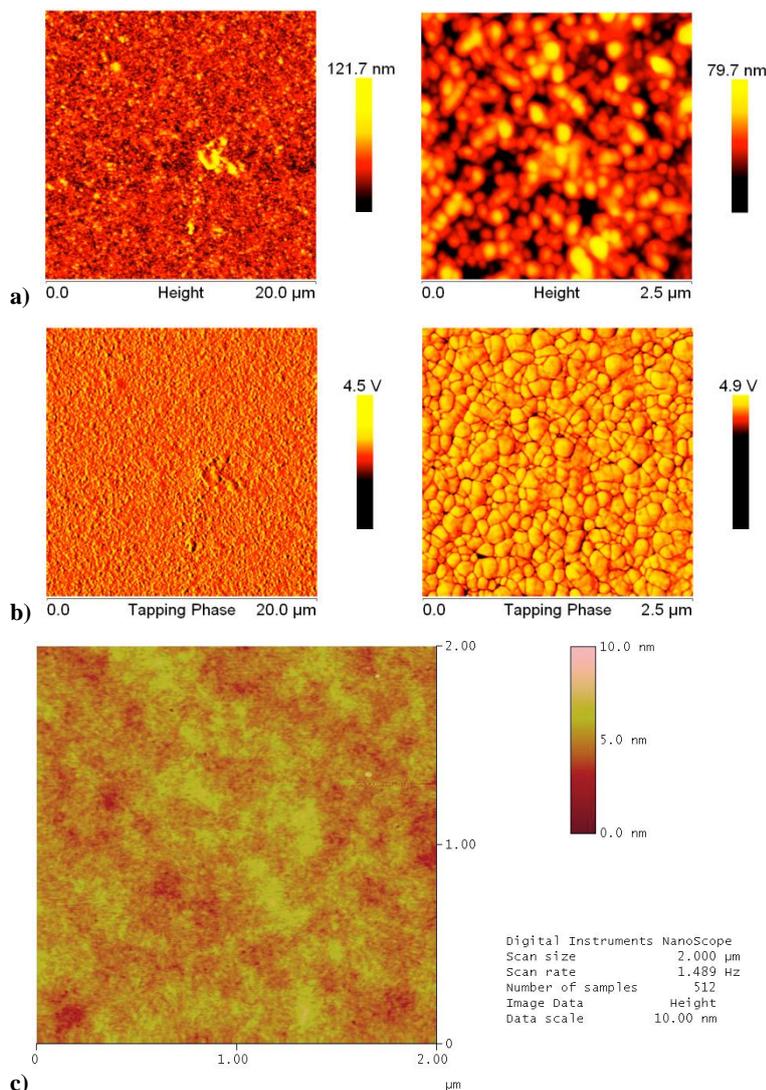


**Abb. 46 a) Mikroskopaufnahmen einer Zweischicht-SY-OLED (300x) [112, S. 30].** Links: Vor Inbetriebnahme. Rechts: Nach 15min Betrieb bei 9V. **b) Vergrößerung der degradierten Schicht (500x) [112, S. 30].**  
**c) 3D-Vermessung einer Blase bei 1000-facher Vergrößerung: Höhe: 33,02µm, Durchmesser: 137,6µm**

Abb. 46a zeigt die Degradation einer Zweischicht-SY-OLED bei 300-facher Vergrößerung <sup>03d</sup>. Zu Beginn der Messung (links) weist die Leuchtfläche verhältnismäßig wenig dunkle

Flecken auf. Nach 15 min Betrieb bei 9 V (rechts) ist die Fläche übersät mit kleinen Blasen. In Abb. 46b ist die degenerierte Schicht in 500-facher Vergrößerung dargestellt, die Blasen sind hier deutlich zu erkennen (ca. 13 Blasen/ 250  $\mu\text{m}^2$ ). Es wurde eine besonders ausgeprägte Blase bei 1000-facher Vergrößerung mit der 3D-Funktion des Mikroskops vermessen (Abb. 46c). Die Maße dieser Blase betragen: (HxB) 33,02  $\mu\text{m}$  x 137,6  $\mu\text{m}$ . Da die gerakelten bzw. geschleuderten PEDOT:PSS Schichten nicht ordentlich getrocknet wurden, sondern lediglich für 1 min mit dem Haartrockner geföhnt wurden, entstehen die Blasen höchstwahrscheinlich beim spontanen Verdampfen der Restfeuchtigkeit aufgrund lokaler Erhitzung. Diese Vermutung bestätigte ein Vergleichsexperiment, bei der das PEDOT:PSS beschichtete FTO-Glas für 4 h bei 85°C in den Trockenschrank gelegt wurde und die fertiggestellte OLED im Betrieb eine signifikant verminderte Blasenbildung zeigte. Die Blasen führen zum Kontaktverlust zwischen Polymer und Kathode und somit ebenfalls zur Ausbildung von Dark Spots.

### 3.4.5 AFM-Aufnahmen



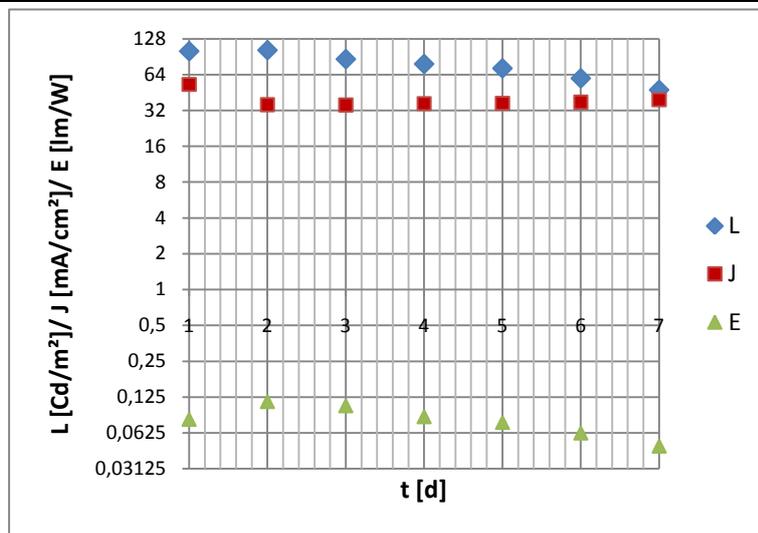
**Abb. 47 AFM-Aufnahmen von SY** a) Topographie der per Winkelschleifer aufgeschleuderten Schicht. b) Phasenbilder von a). c) Topographie der Referenz [114].

Abb. 47a zeigt einen 20  $\mu\text{m}^2$  und 2,5  $\mu\text{m}^2$  großen Ausschnitt der Topographie der selbst aufgeschleuderten SY-Schicht ( $\beta = 5\text{g/L}$  in Toluol, rpm = 3000). Abb. 47b zeigt die zugehörigen Phasenbilder (aufgenommen im Tapping-Mode). Zu erkennen ist die körnige Struktur der SY-Schicht. Die Aggregate haben Durchmesser von etwa 100 – 200 nm und ragen mehr als 120 nm in die Höhe. Die Referenzprobe (Abb. 47c,  $\beta = 6\text{g/L}$  in Toluol, rpm = 1500 [114]) weist eine viel feinere Schicht mit kleineren Aggregaten auf. Ursachen hierfür können in der Konzentration, der Rotiergeschwindigkeit und der Molmasse des verwendeten SY liegen.

### 3.4.6 Stabilitätsuntersuchungen<sup>03a</sup>

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität wurden die Strom- und Leuchtdichten einer Einschicht- und einer Zweischicht-SY-OLED über einen Zeitraum von einer Woche in Abständen von 24 Stunden vermessen. Die OLEDs wurden für die Messungen mit 8 V (Einschicht-OLED ohne HIL) bzw. 5 V (Zweischicht-OLED mit HIL) für jeweils 1 min. in Betrieb genommen. Diese Spannungen wurden in Voruntersuchungen als die optimalen Betriebsspannungen für die Eigenbau-OLEDs ermittelt (vgl. Kap. 3.4.2). *Sackmann* führte weiterführende Stabilitätsuntersuchungen durch, wie etwa den Einfluss einer Verkapselung mittels UV-Lack oder die Auswirkung einer Wasserdampfatmosphäre auf die Lebensdauer der Devices [112, S. 26-29]. Auf diese Ergebnisse wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

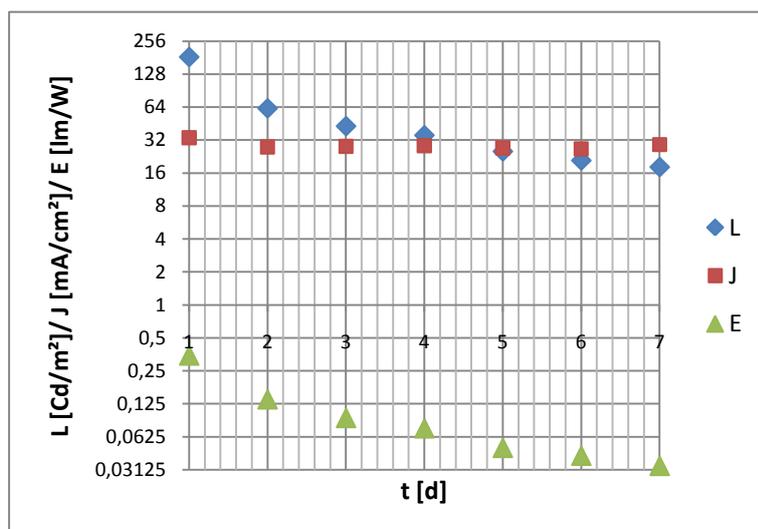
#### Verlauf der Strom-/Leuchtdichten und Effizienzen über die Zeit



#### Diskussion

##### Einschicht-SY-OLED bei 8 V

Zur Bestimmung der Leuchtdichte wurde stets der nach persönlichem Empfinden hellste Punkt des Emissionskreises vermessen. Dies könnte die unerwartete Effizienzzunahme bei der Einschicht-OLED von Tag 1 auf Tag 2 erklären. Ab dem dritten Tag fiel die Effizienz gemeinsam mit der Leuchtdichte nahezu linear ab, während die Stromdichte kontinuierlich zunahm. Dies stimmt überein mit den diskutierten Degradationsmechanismen, nach denen sich im Betrieb nach und nach Kurzschlusspfade ausbilden, welche den Stromdurchfluss zunehmend erhöhen. Die Lebensdauer nach technischem Verständnis (Halbierung der anfänglichen Leuchtdichte) betrug bei der Einschicht-OLED eine Woche.



##### Zweischicht-SY-OLED bei 5 V

Die vermessene Zweischicht-OLED hatte mit 0,34lm/W die im Rahmen dieser Arbeit höchste gemessene Effizienz. Die Lumineszenz betrug ca. 184Cd/m² bei einer Stromdichte von nur 34mA/cm². Die Zweischicht-OLED degradierte allerdings extrem schnell. Bereits am zweiten Tag fiel die Leuchtdichte auf ca. 33% ab, womit bereits an diesem Punkt die Lebensdauer überschritten war. Im Anschluss sanken die Leuchtdichte und die Effizienz etwa vergleichbar schnell mit den Werten der Einschicht-OLED ab. Die starke anfängliche Degradation ist vermutlich der Restfeuchtigkeit im aufgeschleuderten HIL zu verschulden, welche zu einer verstärkten Ausbildung von Blasen und somit von Dark Spots führte (vgl. Kap. 3.4.4).

**Tabelle 5: Stabilitätskurven von Ein- und Zweischicht-SY-OLEDs**

L: Leuchtdichte; J: Stromdichte; E: Leistungseffizienz  
(Die Ordinate ist jeweils logarithmisch zur Basis 2 skaliert)

### 3.5 Ergebnisse zum Modell-Display

In keinem anderen Bereich sind OLEDs aktuell so weit verbreitet wie in den Displays kleiner, mobiler Endgeräte (z.B. Handys, Smartphones, Musikplayer etc.). Die JIM-Studie (Jugend-Information-(Multi-)Media) 2011 [115] belegt, dass in Deutschland ca. 99% aller Jugendlichen zwischen 12 – 19 Jahren ein eigenes Handy besitzen, dicht gefolgt von der Digitalkamera (96%) und dem Mp3-Player/iPod (92%). Diese Zahlen legen offen, wie stark die Lebenswelt der Jugendlichen von Hightech-Produkten durchdrungen wird. Daher war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, aufbauend auf das OLED-Experiment ein didaktisch prägnantes Experiment zum Thema OLED-Display zu entwickeln. Auch hinsichtlich der Forderung nach stärkerer Vernetzung zwischen den Schulfächern (in diesem Fall Chemie, Physik, Informatik) und der Förderung interdisziplinären Denkens stellt ein solches Experiment eine wünschenswerte Ergänzung dar. Realisiert wurde das Modell-Display mit dem Kosmos-Baukasten Microcontroller<sup>04</sup> [116] (Abb. 48). Nachfolgend sind die experimentellen Ergebnisse zum Modell-Display zusammengefasst. Die querverwiesenen Versuche V7.1-V7.6 sind ausführlich im Materialien-und-Methoden-Teil (→Kap. 3.6, S. 60) beschrieben. Die verwiesenen DVD-Inhalte zeigen u.a. kurze Videosequenzen der realisierten Algorithmen bzw. Leuchtfolgen.

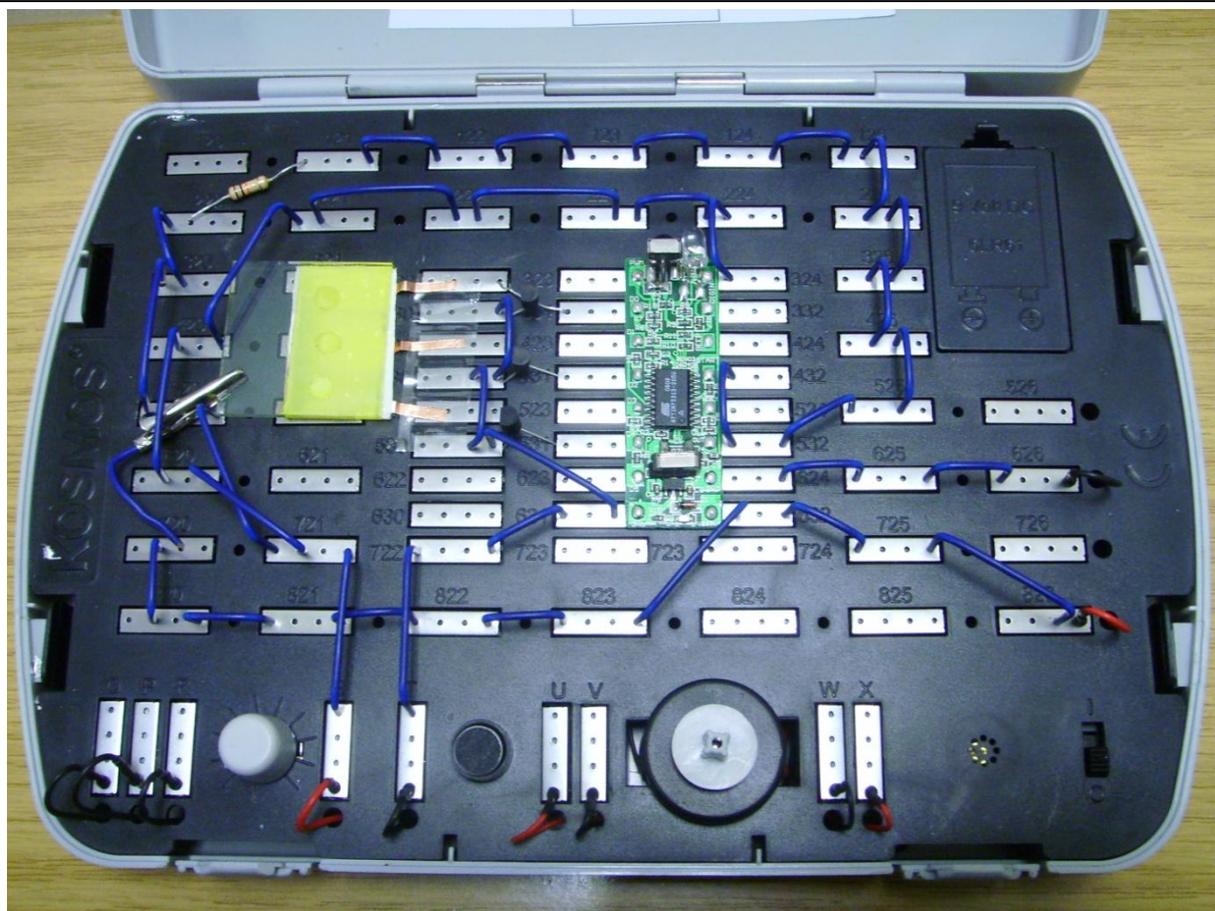


Abb. 48: Modell-OLED-Display mit dem Kosmos-Baukasten Microcontroller und der low-cost Eigenbau-OLED

### 3.5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

#### *Statisches Modell-OLED-Display*<sup>05</sup> (V7.1)

Ein sehr einfaches, statisches Display lässt sich mit mehreren Eigenbau OLED-Elementen realisieren. Schaltet man diese in Reihe an eine 12 V Spannungsquelle und ordnet die Elemente entsprechend an, lassen sich Buchstaben oder Symbole abbilden. Dieses sehr einfache Grundexperiment vermittelt das zugrunde liegende Prinzip eines Displays: die Anzeige von Informationen mittels definierter Anordnung einzelner Leuchtpunkte.

#### *Dynamisches Modell-OLED-Display*<sup>06-08</sup> (V7.2-V7.4)

Displays sind dynamische Informationsanzeigen, ihre Stärke liegt in der Darstellung von bewegter Information. Um auch die Eigenbau-OLED zu einem dynamischen Display zu erweitern, wurde diese in den Kosmos-Baukasten Microcontroller integriert. Der Baukasten bietet die Möglichkeit, vollkommen lötfrei und intuitiv eigene elektronische, prozessorgesteuerte Schaltungen zu realisieren. Eingebettet in den Baukasten wurde eine Zweischicht-OLED<sup>33</sup> mit drei Emissionskreisen (V7.3), wobei jeder Emissionskreis über einen NPN-Transistor an einen separaten Ausgang des Mikroprozessors gekoppelt wurde. Hierdurch war es möglich, die Emissionskreise einzeln über den Mikroprozessor anzusteuern. Es wurde ein entsprechender Algorithmus entwickelt (V7.4), der die drei Emissionskreise in variablen Zeitabständen aufleuchten ließ und so ein dynamisches Lauflicht simulierte.

#### *Equalizer-OLED-Display*<sup>09-12</sup> (V7.5-V7.6)

Um eine höhere Interaktivität zwischen Benutzer und dem Display zu erreichen, wurde die Verschaltung um das integrierte Mikrofon des Kosmos-Baukastens erweitert (siehe auch Abb. 48). Auf diese Weise war es möglich, die Emissionskreise in Abhängigkeit vom Mikrofonsignal leuchten zu lassen und ein Modell-Equalizer zu simulieren. Ein solches Experiment hat aufgrund der Interaktivität ein höheres Motivationspotenzial als beispielsweise V7.4. Die Programmierung des Modell-Equalizers (V7.6) erfordert ein etwas tieferes informatisches Grundverständnis als die Programmierung des Lauflichts. Dennoch ist auch der Algorithmus für den Equalizer durchaus von Schülern ohne informatische Grundkenntnisse mithilfe der Kosmos-Software schnell erlernbar.

### 3.5.2 Eignung des Modell-Displays für Schulexperimente

Die Experimente zum Modell-OLED-Display sind für den direkten Einsatz im Chemieunterricht nur bedingt geeignet. Zum einen liegen die Experimente thematisch zu weit außerhalb des Rahmenlehrplans, zum anderen sind für den Einsatz im Klassenverband mehrere dieser Baukästen vonnöten, was sich angesichts des Anschaffungspreises von ca. 100 EUR pro Bau-

<sup>33</sup> Ohne PEDOT:PSS ist die Ansprechzeit der OLED sehr hoch. Im Display-Betrieb sind dann nur langsame Leuchtfolgen möglich, da bei zu hohen Schaltfrequenzen das Leuchten nicht mehr wahrgenommen werden kann.

kasten problematisch gestaltet. Dennoch kann der Kosmos-Baukasten im schulischen Rahmen Einsatz finden. Prädestiniert ist die Anwendung in interdisziplinären Projekten beispielsweise im Rahmen von Chemie-, Physik- oder Informatik-AGs, aber auch der Einsatz in Facharbeiten, „Jugend-forscht“-Projekten und in Schülerlaboren ist durchaus denkbar. Die ersten Tests im Wuppertaler Schülerlabor (Chemie-Labothek) zeigten, dass die Schüler (in diesem Falle 10. – 13. Klasse ohne besondere Informatik-Kenntnisse) mit dem Kosmos-System eigenständig und hoch motiviert arbeiten (→Kap. 4.6.3, S. 105).

### 3.6 Materialien und Methoden

Die nachfolgenden Tabellen listen alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien, Gerätschaften und Chemikalien auf, die für die Experimente und Messungen eingesetzt wurden.

Gerät	Marke - Modell	Verwendet für	Bezugsquelle	Preis
Spincoater	Novocontrol - SCT-20	Spincoating	Novocontrol GmbH	2035 €
Bohrmaschinen	1) Black&Decker – H552, 350 W, 3000 U/min 2) Basic – BSB 500, 500 W, 0 – 2900 U/min	Spincoating	Baumarkt	1) ~ 30 € 2) 17 €
Winkelschleifer	Parkside – PWS125A1 1200 W, 3.000-11.000 U/min	Spincoating	Lidl	25 €
Leuchtdichtemesser	Konica Minolta – Luminacance Meter LS-110	Leuchtdichtemessung	Riedl-Group	~ 1.500 €
UV-Taschenlampe	Ultra – UltraFire WF-502 B $\lambda = 394 - 405 \text{ nm}$ , P = 3 W	UV Quelle	www.taschenlampen-online.de	~ 25 €
Spektrometer mit Data-Xplorer GLS	Ocean Optics – USB 650 Red Tide	Spektrenaufnahmen	www.physik-shop.de	~ 1080 €
Handmultimeter	PeakTech – 3330	U/I-Aufnahmen	www.peaktech.de	~ 100 €
Atomkraftmikroskop (AFM)	Bruker (ehem. Veeco) – Innova Microscope Model 840-012-711	AFM-Aufnahmen	Bruker, Scherf-Group	k. A.
Digital-Mikroskop	Keyence – VHX-1000, Objektiv VH-Z100R	Mikroskopaufnahmen	Keyence Germany	~ 70.000 €
Glovebox	Erlab – captair pyramid	Schutzatmosphäre	Novodirect GmbH	~ 220 €
Ultravitalux-Lampe	Osram – Ultravitalux 700W	Bestrahlung	z.B. www.amazon.de	~ 35 €
Vakuumverdampfer	Leybold Systems LAB 500 E-beam Evaporator	Aufdampfen der Metallkathode	Riedl-Group	k. A.
LED-Wellenleiter Lichtquelle	Omikron –LEDMOD455.300 LAB; $\lambda = 455 \text{ nm}$ , P= 300mW	Bestrahlung	www.omikron-laser.de	~ 8500 €
UV-Laborlampe	Schropp Gerätetechnik $\lambda = 366 \text{ nm}$ , P = 6 W	Bestrahlung	www.shropp-gt.de	~ 300 €
KOSMOS Baukasten “Microcontroller”	KOSMOS - Microcontroller	Modell-Display	KOSMOS	~ 100 €

Tabelle 6: Spezifikation der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Geräte

Material	Spezifikation	Bezugsquelle (CAS, MDL...)	Preis
FTO-Glas	Tec 15 – 12-14 $\Omega$ /sq (3,5 x 3,5 x 0,23 cm)	Hartford Glass Co, Inc. 735 E. Water St, P.P. Box 613, Hartford City, Indiana, 47348-0613 (USA)	~ 2 € / Stk.
ITO-Glas	Tec 8 – 6-9 $\Omega$ /sq (3,5 x 3,5 cm)	Xop Glass, Parc Científic Espai-tec, Universitat Jaume I, 12071 Castellón (Spain)	k. A.
ITO-PET-Folie	60 $\Omega$ /sq – (10 x 10 cm)	Sigma-Aldrich 639303-1EA (Batch#: MKBG9517)	21,70 €/ Stk.
Galinstan	Fluid 4 N	www.geratherm.de	~ 15 €/ 7g
Silberleitlack	Auf Lösemittelbasis	Conrad Electronics 530042 - 62	~ 9 €/ 3g
Graphitspray	Cramolin Leitlack auf Graphitbasis	Conrad Electronics 820571 - 62	~ 13 €/ 200mL
Kupferspray	Kontakt Chemie – WMV35 Leitlack auf Kupferbasis	Conrad Electronics 813893 - 62	~ 30 €/ 200mL
Kupferfolie	PB Fastener – Selbstklebende Cu-Folie 150 x 30 x 0,035mm	Conrad Electronics 529532 - 62	~ 0,8 €/ Folie
Superyellow <sup>®</sup>	Merck Livilux – PDY-132	Merck KgaAm, Darmstadt, DE	~ 500 €/ g <sup>34</sup>
MEH-PPV	Molmassenverteilung: $M_n = 150,000-250,000$	Sigma-Aldrich 536512-1G (CAS Number: 138184-36-8)	~ 375 €/ g
PEDOT:PSS	2.2-2.6% in H <sub>2</sub> O, (high- conductivity grade)	Sigma-Aldrich 655201-5G (MDL: MFCD07371079)	~ 45 €/ 5g
Ir(ppy) <sub>3</sub>	99% Reinheitsgrad	Sigma-Aldrich 688096-250MG (CAS: 94928 -86-6)	~ 190 €/ 0,25g
PVK	Molmassenverteilung: $M_n = 25,000-50,000$	Sigma-Aldrich 368350-5G (CAS Number: 25067-59-8)	~ 150 €/ 5g
PBD	>99% Reinheitsgrad	Sigma-Aldrich B8378-5G (CAS Number: 15082-28-7)	37 €/ 5g
SBPT02	Merck Livilux – PDY-132	Merck KgaAm, Darmstadt, DE	k. A.
P3HT	Verschiedene Molgewichte	Interner Bezug über Scherf-Group	k. A.
P3HT	Regioregular	Honeywell – 99965168	k. A.
PCBM	Lot#11I014E	American Dye Source – ADS61BFA	k. A.

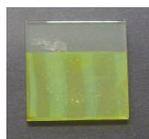
Tabelle 7: Spezifikation der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien und Materialien

<sup>34</sup> Für diese Arbeit kostenlos

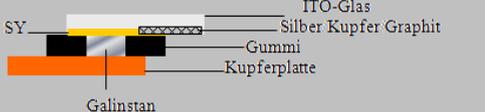
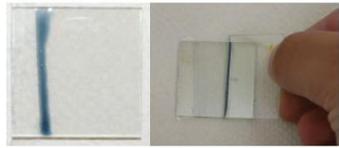
### 3.6.1 Experimentelle Untersuchungen zu OLEDs

#### 1. Reproduktion der Salbeck-OLED und Variation der Anode

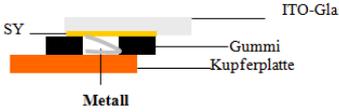
Nr.	Durchführung	Ergebnis
V1.1	<p><b>Vorbehandeln des FTO-Glases</b></p> <p>Es wurden folgende Reinigungs- und Vorbehandlungsverfahren für die FTO-Gläser untersucht. a) Reinigung im Ultraschallbad mit anschließender Reinigung mit Ethanol und einem faserfreien Papiertuch, b) Aktivierung der FTO-Schicht durch Behandlung mittels UV-Laborlampe (Kurzwellen und Langwellen) für 15 min, c) Reinigen unter fließendem Wasser, trocknen und anschließendes Entfetten mit einem Papiertuch und Aceton.</p>	<p>Keine der Reinigungs- und Vorbehandlungsprozesse konnte in der resultierenden Leuchtkraft der OLEDs einen signifikanten Vorsprung zu den anderen Methoden aufweisen. Die UV-Aktivierung ist für die Eigenbau-OLED nicht notwendig. Die Reinigung mit Wasser, Aceton und einem Papiertuch nach c) ist völlig ausreichend.</p>
V1.2	<p><b>Ansetzen der Superyellow®-Lösung</b></p> <p>a) Es wurde eine Superyellow®-Lösung (SY-Lösung) mit einer Konzentration von ca. 5 g/L in Toluol hergestellt. Hierzu wurden in einem 10 mL Braunglas-Fläschchen 50 mg des Feststoffes abgewogen und mit 10 mL Toluol überschüttet. Das Gemisch wurde anschließend für 12 h bei Raumtemperatur gerührt.</p> <p>b) Als alternatives Lösemittel wurde eine 1:1-Mischung aus Xylol (Isomerenmischung) und Anisol untersucht. Hierzu wurden 7,5 mg des Farbstoffes in einem GPC-Fläschchen abgewogen und mit 1,5 mL des Lösemittels überschüttet und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt.</p>	<p>a) Der orangene Feststoff weist eine fadenartige Struktur auf und bildet in Toluol zunächst kompakte Aggregate aus. Diese lösen sich nach einigen Stunden unter Rühren auf und es entsteht eine klare, leuchtend-gelbe Lösung mit einer öligen Viskosität.</p> <p>b) Es waren keine Unterschiede im Löseverhalten und der Eigenschaften der erhaltenen Lösung zu beobachten. Die gefertigten OLEDs wiesen in ihrer EL keine Unterschiede zu denjenigen auf, die auf Basis der Toluollösung gefertigt wurden.</p>
V1.3	<p><b>Beschichtung per Spincoating</b> <sup>13</sup></p> <p>Die leitfähige Seite des nach V1.1c vorbehandelten FTO-Glases wurde bestimmt. Dies erfolgte mithilfe eines Multimeters über eine Widerstandsmessung. Dann wurde das obere Drittel des FTO-Glases mit einem Stück Tesafilm abgeklebt (Abb. 49). Die Bohrmaschine wurde unter dem Abzug senkrecht mit der Spitze nach oben in ein Stativ eingespannt. Das Bohrfutter des Bohrers wurde komplett geschlossen. Mithilfe eines kleinen Stücks doppelseitigen Klebebands wurde das FTO-Glas mit der leitfähigen Seite nach oben auf das Bohrfutter fixiert. Ein Spritzschutz aus einer zu einem Rohr geschnittenen 0,5L-PET-Flasche wurde über die Apparatur gestülpt und ca. 0,15 mL SY-Lösung wurden mittig zum Drehpunkt der Bohrmaschine auf das ITO-Glas injiziert. Die Maschine wurde mit voller Drehkraft eingeschaltet und für ca. 20 Sek in Betrieb genommen. Anschließend wurde der zuvor aufgebrauchte Tesafilm entfernt.</p>	<p>Der Widerstand des verwendeten FTO-Glases betrug ca. 25 – 30 <math>\Omega \cdot \text{cm}</math>. Für das senkrechte Einspannen der Bohrmaschine sollte entweder Stativmaterial oder ein passender Bohrmaschinenständer verwendet werden. Das FTO-Glas sollte möglichst mit seinem Mittelpunkt auf dem Drehpunkt des Bohrers aufliegen und das SY muss mittig auf das Glas kreisförmig aufgetragen werden (Abb. 49). Andernfalls weist die Beschichtung Unregelmäßigkeiten oder Lücken auf, was die Funktion der OLED beeinträchtigen kann. Bei genügender Präzision und Übung kann die Lösungsmenge auf 0,1 mL reduziert werden. Während des Spincoatings lässt sich beobachten, wie die Farbe der SY-Lösung von einem hellen, leuchtenden Gelb in ein dunkles Orange übergeht. Dies zeigt das Verdunsten des Lösungsmittels (hier Toluol) an. Es entsteht eine kräftig gelb gefärbte, weitgehend transparente Schicht.</p> <p><b>Sicherheitshinweise:</b> Der Spritzschutz sollte während des Spincoatings festgehalten werden, damit er, für den Fall, dass sich das Glas lösen sollte, dieses auffangen kann. Zur Sicherheit sollte die Schutzscheibe des Abzugs möglichst tief runtergezogen werden. Eine Schutzbrille ist selbstverständlich Pflicht.</p>



**Abb. 49:** FTO-Glas vor Beschichtung (l), nach Beschichtung (m) mit dem low-cost Spincoater (r).

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V1.4	<p><b>Applikation von Galinstan und EL-Test</b></p> <p>Ein Stück Fahrradschlauch (2,5 x 3 cm) wurde mittels Locher in der Mitte gelocht und auf die zuvor abgeschmirgelte Cu-Platte gelegt. Darauf wurde das nach V1.3 beschichtete FTO-Glas mit der Beschichtung nach unten gelegt und mit einer Klammer fixiert. Mit der Galinstanspritze wurde vorsichtig durch die Gummischicht gestochen, bis die Kanüle in den Hohlraum ein- drang. Dieser wurde dann mit Galinstan ausgefüllt. Die OLED wurde an ein Gleichspannungsgerät angeschlossen (FTO = +Pol, Cu = -Pol). Um die Anschlussfläche für die Anode zu erhöhen, wurde die unbeschichtete Stelle am FTO-Glas jeweils mit Silberleitlack, Graphitspray, Kupferleitlack und einem Stück Rasierscherfolie versehen. Die EL wurde bei verschiedenen Spannungen beobachtet.</p>	<p>Ab ca. 5 V konnte eine im Dunkeln sichtbare EL beobachtet werden, die mit steigender Spannung zunahm. Bei 12 V war das Leuchten bei Umgebungslicht wahrnehmbar. Die Metallleitschichten und die Rasierscherfolie an der Anode konnten keine signifikante Verbesserung hervorrufen. Auf diese wurde daher in allen weiteren Versuchen verzichtet. Bei 12 V erwärmt sich die OLED mit der Zeit spürbar.</p>
	<p><b>Abb. 50: Reproduktion der Salbeck-OLED</b></p>	
V1.5	<p><b>PEDOT:PSS als HIL</b></p> <p>Zur Verbesserung der Lochinjektion wurden FTO-Gläser vor der Aufbringung der SY-Schicht mit Poly(3,4-Ethylen-dioxythiophen) (PEDOT:PSS) beschichtet und die gefertigten OLEDs in ihrer EL untersucht. Zur Beschichtung kamen zwei Verfahren zum Einsatz:</p> <p>a) Raket-Verfahren: Die wässrige Suspension wurde mit einem Kunststoff-Tupfer auf das FTO-Glas entlang der Kante des aufgebrachten Tesafilms (vgl. V1.1) aufgetragen. Anschließend wurde die Flüssigkeit mit einem Objektträger über die Glasfläche abgezogen und der gebildete Film mit einem Fön getrocknet.</p> <p>b) Spincoating: Die zähflüssige Suspension wurde mit Propanol im Verhältnis 1:1 verdünnt. Anschließend wurde ein FTO-Glas mit ca. 0,1 mL der Verdünnung per Spincoating beschichtet. Der gebildete Film wurde mit einem Fön getrocknet.</p>	<p>Das Rakeln mit dem Objektträger funktioniert prinzipiell sehr gut. Es bildet sich nicht immer ein homogener Film, sondern es können Defekte oder Schlieren auftreten, die auf die unregelmäßige Oberfläche des Objektträgers zurückzuführen sind. Beim Spincoating hingegen entsteht automatisch ein sehr homogener Film.</p> <p>Alle zweischichtigen OLEDs mit PEDOT:PSS als Lochinjektor zeigten eine niedrigere Einschaltspannung (3 V) als die Ausführungen ohne HIL (5-6 V). Die gemessenen Leuchtdichten bei konstanter Spannung waren bei den Zweischicht-OLEDs fast fünfmal höher als bei den Devices ohne HIL. Die OLEDs mit gespincoatetem HIL tendierten weniger zur Bläschenbildung und hatten homogenere Leuchtflächen als die Devices mit gerakeltem HIL. Bei Spannungen &gt;9 V zeigten die Zweischicht-OLEDs eine schnelle Degradation unter verstärkter Bläschenbildung. Ihre Ansprechzeiten waren deutlich kürzer als die der Einschicht-OLEDs.</p>
	<p><b>Abb. 51: Raket-Technik zur Beschichtung von PEDOT:PSS</b></p>	
V1.6	<p><b>FTO freier Ansatz – PEDOT:PSS als Anode</b></p> <p>Es wurde untersucht, ob PEDOT:PSS als vollständiger Ersatz für das FTO dienen kann. Hierzu wurden ein Objektträger (2,5 x 2,5 cm) und ein Stück PET-Folie (2,5 x 2,5 cm) mit PEDOT:PSS mittels Raket-Verfahren (V1.5a) als auch per Spincoating beschichtet. Auf Grundlage dieser leitfähigen Träger wurden mehrere OLEDs nach V1.3/1.4 gefertigt und in ihrer EL untersucht.</p>	<p>Keine der OLEDs auf leitfähigem Objektträgerglas zeigte eine EL. Die OLEDs auf Basis der beschichteten PET-Folien zeigten eine schwache EL. Diese konnte verstärkt werden durch das Aufbringen einer Silberleitlackschicht auf den beschichteten PET-Träger an der Anklammstelle für die Krokodilklemme. Insgesamt war die EL jedoch unterhalb der OLEDs auf FTO-Glas.</p>

## 2. Untersuchungen zu der Kathode

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V2.1	<p><b>Lithium, Aluminium und Magnesium als Kathode</b></p> <p>Es wurde versucht, verschiedene Metalle direkt auf die SY-Schicht anzupressen und als Kathode einzusetzen. Untersucht wurden: Lithium, Aluminiumfolie (geschmirgelt), Aluminiumstaub und Magnesium (geschmirgelt). Die Metalle wurden gemäß Abb. 52 in den Aufbau von V1.4 anstelle von Galinstan so in das Gummistück gelegt, dass diese das Gummistück überragen. Dann wurde das beschichtete FTO-Glas auf das Gummistück gepresst und die EL bei 5 – 12 V kontrolliert.</p>	<p>Der Aluminiumstaub erzeugte keine sichtbare EL. Lithium, die Aluminiumfolie und das Magnesiumband zeigten erst beim Verschieben des Glases gegen das Metall ab ca. 8 V sichtbare Funkenschläge. Es ist anzunehmen, dass durch das Anpressen des rauen Metalls gegen die dünne SY-Schicht und das Bewegen des Glases diese zerstört wurde. Infolge dessen bildeten sich Kurzschlüsse zwischen Anode und Kathode. Bei dem beobachteten Leuchten handelte es sich daher um Kurzschlussfunken und nicht um Lumineszenz. Diese entstehen auch, wenn man unbeschichtetes FTO-Glas unter Spannung gegen eine Metallkathode reibt.</p>
	<p><b>Abb. 52: Alternative Kathoden</b></p>	

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V2.2	<p><b>Flüssigprozessierte Metalle als Kathode</b></p> <p>Für einen engen Kontakt zwischen der Kathode und der SY-Schicht wurde versucht, niedrig schmelzende Metalle aus der Flüssigphase mit der SY-Schicht zu kontaktieren. Hierzu wurde der in Abb. 53 ersichtliche Aufbau gewählt. Das Metall wurde auf einer Heizplatte im Zwischenraum des Gummistücks geschmolzen und anschließend wurde durch Auflegen des beschichteten Glases auf das noch flüssige Metall ein enger Kontakt zur SY-Schicht hergestellt. Dann wurde das Bauteil abgekühlt, bis das Metall erstarrte. Auf diese Weise wurden Lithium, Lötzinn (mit 30% bzw. 60% Zinnanteil) und das Woodsche Metall, eine Legierung aus Bi (50 w%), Pb (25 w%), Cd (12,5 w%) und Sn (12,5 w%), als Kathodenmaterialien untersucht.</p>	<p>Lötzinn und Lithium schmolzen erst bei Temperaturen zwischen 180-200°C und verursachten weißliche bis gräuliche Verfärbung der SY-Schicht. Zudem schmolz das Gummi bei den Temperaturen, so dass die Metalle separat verflüssigt werden mussten, um dann schnell mit einer Pinzette in das Gummiloch überführt zu werden. Mit dem Lötzinn konnte keine EL erzeugt werden. Lithium zeigte bei 16 V eine eindeutige und gute EL, die jedoch nach kurzer Zeit erlosch. Zudem war die Leuchtfläche aufgrund der Zerstörung der SY-Schicht sehr unregelmäßig ausgeprägt.</p> <p>Das Woodsche Metall (Schmelzpunkt: ~60°C) konnte schon bei ca. 100°C zum Schmelzen gebracht und somit zerstörungsfrei und direkt (ohne Überführung) verarbeitet werden. Die OLED zeigte eine mittlere EL bei 12 V, die reproduziert werden konnte.</p>

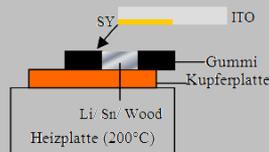


Abb. 53: Aufbau zur Kathodenaufbringung

**V2.3 Woodsches Metall als Kathode**  
 Es wurde versucht, das Woodsche Metall nach zwei weiteren Methoden mit der SY-Schicht zu kontaktieren (Abb. 54). Es schlossen sich jeweils EL Untersuchungen an.

- a) In eine PET-Spritze wurden kleine Splitter des Metalls gefüllt. Die Kanüle wurde in den Hohlraum der vorbereiteten OLED geführt und der Aufbau senkrecht fixiert. Mit einem Fön wurde solange die PET-Spritze erhitzt, bis das Metall schmolz und durch die Schwerkraft in den Hohlraum floss.
- b) Das mit PEDOT:PSS und SY beschichtete FTO-Glas wurde auf den Boden eines Becherglases gelegt und mit kochendem Wasser übergossen. Ein Stück Woodsches Metall wurde direkt oberhalb der Beschichtung des Glases in das Wasser getaucht, so dass das Metall schmolz und sich auf die Organik absetzte.

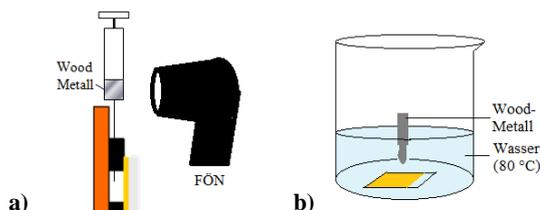


Abb. 54: Alternative Kontaktierung für Woodsches Metall

Das Abschlagen kleiner Metallsplitter, die in die Spritze überführt werden können, gestaltete sich schwierig. Man sollte das Metall aus der Schmelze in kleinere Portionen aufteilen. Die Überführungstechnik aus a) mittels Fön war verhältnismäßig aufwendig, führte jedoch zum gewünschten Resultat. Der Hohlraum wurde komplett mit dem Metall ausgefüllt. Die EL-Tests zeigten schwache bis mittlere Lumineszenzen bei Spannungen zwischen 6-16 V.

Das Abscheidungsverfahren b) war grundsätzlich geeignet, um das Metall aus der Flüssigphase direkt auf die Beschichtung zu überführen. Nach Abkühlung und Erstarren des Metalls war dieses jedoch nur sehr schwach an die Organik gebunden. Kleinste Vibrationen führten zum Ablösen des Kontaktes, was die EL-Messungen sehr erschwerte. Aufgrund der Hydrophobie der SY-Schicht wird diese zwar im Wasser nicht angelöst, jedoch weist die OLED nach Fertigstellung einen sehr hohen Feuchtigkeitsanteil auf, welcher sich negativ auf die Funktion auswirken kann. Keine der nach Verfahren b) hergestellten OLEDs zeigte eine EL.

**V2.4 Lithium als Kathode**  
 Lithium wurde alternativ mit einem LötKolben im Hohlraum des Gummis zur Schmelze gebracht. Sofort wurde das beschichtete Glas angepresst und so die OLED zusammengebaut. Die Kupferplatte wurde zusätzlich mit einem Magnesiumstreifen versehen. Anschließend wurden EL-Messungen durchgeführt.

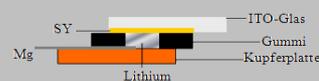
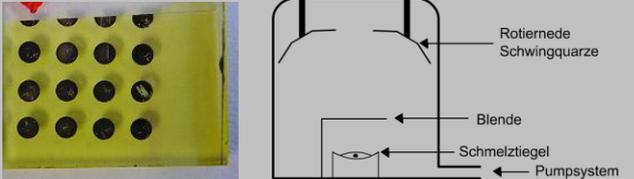
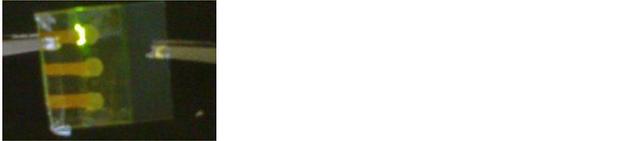


Abb. 55: Alternative Kontaktierung für Lithium

Das Lithium hatte eine Oxidschicht, welche sich mit der Schmelze vermischte und eine silbrig-gräuliche Flüssigkeit bildete. Das Glas drückte das geschmolzene Lithium annähernd raumfüllend in das Gummiloch. An der SY-Schicht waren keine „Verletzungen“ zu erkennen.

Es konnte eine permanente und gute EL bereits bei 6 V gemessen werden. Bei 9 V war das Leuchten sogar bei Umgebungslicht erkennbar. Lithium eignet sich daher grundsätzlich als Alternative zum Galinstan, zumal es standardmäßig an Schulen verfügbar ist. Das Schmelzen von Lithium mit einem LötKolben ist jedoch gefährlich, da sich das Metall an der Luft entzünden kann. Im Unterricht ist diese Variante daher als Lehrerdemonstrationsversuch vorzuführen.

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V2.5	<p><b>OLED mit aufgedampfter Al-Kathode</b></p> <p>In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Riedl (BUW – FB E, Elektrotechnik) wurden mittels Vakuumverdampfer (Abb. 56r) auf einem mit PEDOT:PSS und SY beschichteten FTO-Glas (1,5 x 1,5 cm) 16 Aluminiumkontakte aufgedampft (Abb. 56l). Hierzu wurde das Gläschen mit einer Schattenmaske versehen und mit der Beschichtung nach unten in einer Blende über den Schmelztiegel eingehängt. Dieser besteht aus einem hochschmelzenden Metall (meist Wolfram) und enthält das aufzutragende Metall (hier Aluminium). Bei einem Vakuum von ca. <math>10^{-7}</math> bar wird der Schmelztiegel unter Starkstrom (bis zu 150 A) gesetzt und heizt sich aufgrund seiner Niedrigohmigkeit stark auf. Das Aluminium schmilzt und geht in die Gasphase über. Die Atome steigen nach oben und treffen auf das Substrat in der Blende. Auf diese Weise wird die organische Schicht zerstörungsfrei mit dem Metall beschichtet. Rotierende Schwingquarze im oberen Bereich detektieren die entweichenden Metallatome und können so die Dicke der abgeschiedenen Schicht mit einer Genauigkeit von 1 Å bestimmen. Im Anschluss wurde von jedem Kontakt die EL bei 5-12 V getestet.</p>	<p>Die Metallbedampfung verlief planmäßig, die abgeschiedene Schichtdicke betrug 70 nm. Die EL wurde überprüft, indem die Anode einer 9 V-Batterie mittels Krokodillklemme an das FTO-Glas geklemmt und die Aluminiumkontakte sukzessive an die Kathode der Batterie gehalten wurden. Von den 16 Kontakten zeigten 12 eine sehr gute EL (Abb. 57). 4 Kontakte blitzten punktuell unter Funkenschlägen auf. Es handelte sich hierbei eindeutig um Kurzschlussfunken, die dadurch entstanden, dass beim Ranhalten der Kathode an die Metallflächen diese zerkratzen und sich Kurzschlüsse ausbildeten. Dies ist in Abb. 56l (Kontaktpunkt in Zeile 3/ Spalte 4) gut zu erkennen. Zur Problemlösung müssen von der Halbleiterschicht isolierte Leiterbahnen zu den Kontakten führen. Diese sollten entweder separat aufgedampft oder mittels Silberleitlack nachträglich aufgetragen werden. Auch könnte es helfen, die Schichtdicke des Metalls zu erhöhen.</p>
		
<p><b>Abb. 56: OLED mit 16 aufgedampften Al-Kontakten (l), Schema einer Vakuum-Aufdampfanlage (r)</b></p>	<p><b>Abb. 57: OLED mit Al-Kathode bei 9V</b></p>	
V2.6	<p><b>OLED mit aufgeklebter Galinstan-Kathode</b></p> <p>Um die Einsatzmenge des Galinstans zu verringern, wurde eine Alternativmethode untersucht, mit der auch Silberleitlack als Kathode getestet wurde. Hierzu wurden auf einem Stück Tesafilm mittels einer Lochmaske (gelochte Folie) kreisförmige Kontaktflächen aus Galinstan bzw. Silber mit dem Pinsel aufgestrichen. Auf das beschichtete Glas wurden Leiterbahnen mithilfe von selbstklebender Kupferfolie befestigt. Der Tesafilm wurde mit den Metallkontakten so auf die Beschichtung geklebt, dass die Metallflächen einen maximalen Kontakt zur Organik hatten, gleichzeitig aber mit den Kupferstreifen in Berührung kamen (Abb. 58). Anschließend wurde die EL untersucht.</p>	<p>Der Silberleitlack und das Galinstan ließen sich relativ gut in die Aussparungen auf den Tesafilm auftragen. Das Galinstan bildete dunkelgraue Kontaktflächen aus, ein verbleibender Rest wurde in die Spritze zurück gesogen. Keines der Elemente mit Silberleitlack zeigte eine EL. Von den Elementen mit Galinstan zeigten wenige eine schwache EL am Rande der Kreisflächen. Ein Element leuchtete bereits ab 6 V deutlich und konnte bei 12 V sogar bei Umgebungslicht wahrgenommen werden. Jedoch leuchtete auch hier nur ein schmaler Rand des gesamten Kontaktkreises (Abb. 58). Insgesamt kann diese Alternative nicht überzeugen. Der Aufwand der Kontaktierung ist relativ groß und sowohl die Erfolgsquote als auch die Leuchtfläche sind schlechter zu bewerten als bei den OLEDs mit injiziertem Galinstan.</p>
		
<p><b>Abb. 58: OLED mit alternativer Galinstan-Kontaktierung</b></p>		
V2.7	<p><b>Quecksilber als Kathode</b></p> <p>Nach dem Aufbau von V1 wurde eine OLED mit Quecksilber anstelle von Galinstan getestet. Dies erfolgte unwillentlich, da planmäßig das Galinstan aus einem handelsüblichen quecksilberfreien Thermometer zur Aufdeckung einer alternativen Bezugsquelle untersucht werden sollte. Beim Kauf wurde jedoch vom Apotheken-Personal ein falsches (quecksilberhaltiges) Thermometer ausgehändigt. Das Thermometer wurde im Labor in einem Tuch zerschlagen und das flüssige Metall mit einer Spritze aufgesogen. Im Anschluss wurde die OLED nach V1.4 mit dem vermeintlichen Galinstan gefertigt und die EL untersucht.</p>	<p>Das freigesetzte Quecksilber war in seinem Fließverhalten agiler als Galinstan und konnte dadurch nur schwer in die Spritze eingefangen werden. Die OLED mit Quecksilberkathode zeigte eine hervorragende EL bereits ab 4,5 V, die ab 9 V sogar bei Umgebungslicht erkennbar war. Quecksilber scheidet aber natürlich aufgrund der Giftigkeit für Schulexperimente aus. Der Preis für das Galinstan aus dem Thermometer liegt umgerechnet bei etwa 4 EUR/g und ist damit doppelt so teuer wie das käufliche Galinstan von Geratherm.</p>

3. Untersuchungen zur Kathodenzuleitung und dem Gesamtaufbau der OLED

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V3.1	<p><b>Eisen, Aluminium und Magnesium als Zuleitung</b>                      Es wurden Eisen, Aluminium und Magnesium als alternative Kathodenzuleitungen untersucht. Hierzu wurde die Kupferplatte gegen eine Eisenplatte ausgetauscht und die OLED entsprechend konstruiert. Aluminium und Magnesium wurden jeweils auf einem Objektträger fixiert und bildeten so die Zuleitung für das Galinstan (Abb. 59). Von allen OLEDs wurde die EL untersucht.</p>	<p>Der Austausch der Kupferplatte gegen eine Eisenplatte zeigte keine sichtbare Veränderung in der EL. Auch Aluminium und Magnesium eigneten sich genau so gut wie die Kupferplatte. Aluminium legiert jedoch relativ schnell mit Galinstan und führt in der Luftatmosphäre zur Korrosion (etwa nach 12-24h). Dies beeinträchtigte die Funktion der OLED im Laufe der Zeit. Magnesium führte ebenfalls zur Korrosion des Galinstans, jedoch verlangsamt (etwa nach 36-48h). Der Ersatz der Kupferplatte gegen einen schmalen Streifen Magnesiums führt aber zu einer kompakteren Bauweise der fertigen OLED.</p>

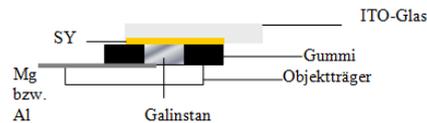


Abb. 59: OLED mit alternativer Zuleitung

**V3.2 OLED mit Klebeband statt Gummischicht**<sup>14</sup>  
 Zur weiteren Vereinfachung der Bauweise der OLED wurde die Gummischicht gegen eine Schicht aus Klebeband ersetzt. Hier kann handelsübliches doppelseitiges Klebeband (Teppichklebeband) verwendet werden. Bewährt hat sich das Klebeband der Firma Tesa. Man benötigt mindestens drei Lagen des Klebebands, um eine Schichtdicke von 1 mm (darunter ist die Injektion von Galinstan sehr erschwert) zu gewährleisten. Es wurden drei Lagen der Größe 3 x 2,5 cm miteinander verklebt. Die Schutzfolien wurden zunächst auf beiden Seiten belassen. Dann wurden mit einem Stift in der Mitte der Klebebandschicht waagrecht zur Querseite drei Punkte in einem Abstand von 0,8 cm markiert. An diesen Stellen wurde mit einem handelsüblichen Locher, dessen Bodenabdeckung entfernt wurde, jeweils ein Loch gestanzt. Benetzt man den Stanzbolzen des Lochers mit Aceton, so fällt das Loch leichter, da der Kleber schlechter haften bleibt. Auf das vorbeschichtete Glas wurde nun die Klebebandschicht aufgebracht und fest mit den Fingern angedrückt. Die rückseitige Schutzfolie des Klebebands wurde entfernt und drei Streifen Magnesium wurden so auf das Klebeband platziert, dass die Enden etwa 1-2 mm in die Löcher hineinragten. Mit einem weiteren Streifen doppelseitigen Klebebands wurde die OLED rückseitig abgeschlossen. Die Injektion des Galinstans konnte so von der Rückseite erfolgen, was den Prozess vereinfachte. Anschließend wurde die EL der Emissionskreise getestet.

Das Verkleben des doppelseitigen Klebebands erfordert etwas Übung, ist aber schnell erlernbar. Zum einfacheren Zuschneiden empfiehlt es sich, die Schere ebenfalls mit Aceton zu befeuchten. Der Locher sollte scharfe Bolzen aufweisen und es sollte kraftvoll gestanzt werden, um saubere Löcher zu erhalten. Beim Aufbringen der Klebebandschicht sollten die gelochten Stellen nicht mit den Fingern berührt werden. Das Abziehen des rückseitigen Schutzfilms des Klebebands muss vorsichtig geschehen, da die Gefahr besteht, dass sich der Klebefilm samt SY-Schicht mit ablöst. Beim Anbringen der Magnesiumstreifen muss darauf geachtet werden, dass diese nicht die SY-Schicht verletzen. Das Klebeband muss beim Versiegeln der Rückseite eng angedrückt werden, da ansonsten bei der Injektion das Galinstan zwischen den Lücken entweichen kann.

Die Bauweise führte zu einer sehr kompakten OLED mit einem intrinsischen Zusammenhalt, so dass eine Klammerung hinfällig wurde. Die wahrgenommene Leuchtdichte war höher als beim Vorgängermodell mit einer Gummischicht. Dies lag daran, dass das emittierte Licht von der weißen Oberfläche des Klebebands stärker reflektiert wurde als vom schwarzen Gummi, was die Lichtauskopplung aus dem Bauteil sichtbar erhöhte.

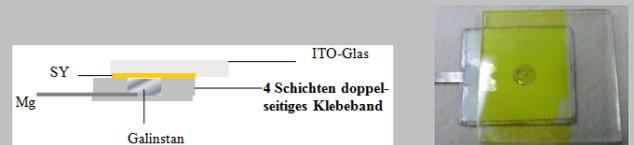
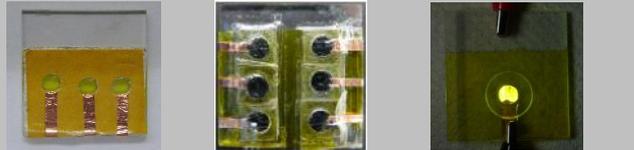


Abb. 60: OLED mit Klebebandschicht – Schema (l), Foto (r)

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V3.3	<p><b>OLED mit Kupferzuleitung<sup>15</sup> und Lochverstärker</b> Magnesiumband gehört zwar zur Standardausrüstung eines schulischen Chemielabors, ist jedoch für die OLED eher ungeeignet, da es zum einen Korrosion des Galinstans verursacht und zum anderen beim rückseitigen Versiegeln des Bauteils große Lücken hinterlässt, aus denen das Galinstan austreten kann. Daher wurde das Magnesiumband gegen selbstklebende Kupferfolie (auch Kupferband) aus dem Elektronikhandel ausgetauscht.</p> <p>Zusätzlich wurden auch Lochverstärker (z.B. von Staples) als Alternativen zum Teppichklebeband untersucht. Hierzu wurden jeweils vier Lochverstärker zu einem Sandwich zusammengeklebt und zu kleinen Quadraten geschnitten. Es wurden sechs dieser Quadrate auf eine OLED aufgebracht (Abb. 61).</p>	<p>Die Kupferfolie verursacht im Gegensatz zum Magnesiumband keine Korrosion des Galinstans und führt zu höheren Lebensdauern der Devices. Mit einer Stärke von 0,035 mm ist die Kupferfolie zudem sehr dünn, so dass der rückwärtige Verschluss der OLED mit herkömmlichem Tesafilm anstelle von Klebeband erfolgen kann. Dies ist von großem Vorteil, da das „Galinstanloch“ optisch zugänglich bleibt, was die Injektion der Legierung stark vereinfacht. Da die Kupferfolie selbstklebend ist und auf der Schutzfolie des Klebebands haftet, muss diese nicht mehr entfernt werden, was ebenfalls von Vorteil ist (s. Ergebnis V3.2).</p> <p>Die Verwendung kleiner Quadrate aus Lochverstärkern hat den Vorteil, dass bis zu sechs Emissionskreise pro OLED realisiert werden können. Nachteilig ist der höhere Aufwand der Verklebung der „Lochverstärker-Päckchen“. Auch wird das emittierte Licht an der transparenten Oberfläche der Lochverstärker kaum reflektiert, so dass die Lichtauskopplung schwächer ausfällt als bei den OLEDs mit Klebeband.</p>
		
<p><b>Abb. 61: OLED mit Cu-Folie und Klebeband (ohne Galinstan) (l). OLED mit 6 Lochverstärkern (mit Galinstan) [112, S.21] (m). OLED mit Lochverstärker in Betrieb bei 9 V (r).</b></p>		

#### 4. Untersuchungen zu alternativen Emittern

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V4.1	<p><b>OLED mit Triplettemitter Ir(ppy)<sub>3</sub> nach [107]<sup>16-17</sup></b> 20 mg des Triplettemitters <i>fac</i>-tris-(2-Phenylpyridin)iridium Ir(ppy)<sub>3</sub> wurden mit 680 mg des Matrixpolymers Poly(N-Vinylkarbazol) (PVK) und mit 300 mg des Elektronentransporters 2-(4-tert-Butyl-phenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) (Verhältnis 0,02:0,68:0,30) vermenget. 333 mg des Blends wurden etwa zwei Stunden in 10 mL Chlorbenzol gerührt. Auf Basis dieser Lösung wurden sowohl Einschicht-OLEDs (ohne PEDOT:PSS) als auch Zweischicht-OLEDs (mit PEDOT:PSS) mit Klebeband, Galinstan und Kupferfolie per Spincoating gefertigt und die EL wurde untersucht.</p>	<p>Der Triplettemitter ist ein leuchtend grüner, kristalliner Feststoff. PVK und PBD sind weiße, puderartige Feststoffe. Alle drei Komponenten ließen sich gut abwägen und lösten sich rückstandslos in Chlorbenzol. Die Lösung war klar und hatte eine grünliche Farbe. Die Viskosität der Lösung war geringer als die der SY-Lösung. Die per Spincoating aufgetragene Schicht wirkte sehr dünn und war mit dem Auge nur schwer erkennbar. Die gefertigten Zweischicht-OLEDs zeigten bei Spannungen ab ca. 14 V schwache bis mittlere EL, die in ihrer Intensität sehr schnell abklang. Die Einschicht-OLEDs hingegen zeigten auch bei 20 V keine sichtbare EL.</p>
V4.2	<p><b>OLED mit MEH-PPV als Emitter nach [104]<sup>18-19</sup></b> Es wurden 35 mg Poly[2-Methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) etwa 10 h in 10 mL Chloroform gerührt (Lösung A).</p> <p>Alternativ wurde die gleiche Menge MEH-PPV in 10 mL Toluol unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde in zwei Portionen aufgeteilt, wobei eine über Nacht ruhend gelagert wurde (Lösung B1) und die zweite mit einer Nutsche filtriert wurde (Lösung B2).</p> <p>Auf Basis der Lösungen A, B1 und B2 wurden sowohl Einschicht-OLEDs (ohne PEDOT:PSS) als auch Zweischicht-OLEDs (mit PEDOT:PSS) mit Klebeband, Galinstan und Kupferfolie per Spincoating gefertigt und die EL wurde untersucht.</p>	<p>MEH-PPV ist ein kristalliner, leuchtend-oranger Feststoff. Das Polymer bildete mit Chloroform nach einigen Stunden Rühren eine klare, orangefarbene Lösung und mit Toluol selbst nach 12 Stunden Rührvorgang lediglich eine kolloidale Dispersion. Die Viskosität der Lösungen war etwas geringer als die von herkömmlichem Speiseöl. Die Schichten, die aus der Toluol-Dispersion per Spincoating aufgetragen wurden, wiesen deutlich erkennbare kristalline Einschlüsse auf und führten zu keinen funktionsfähigen OLEDs. Erst nach Filtration der Lösung bzw. nach dem Sedimentieren wurden homogene, tiefrote Filme ohne sichtbare Einschlüsse erhalten. Solche Schichten wurden auch aus Lösung A erhalten. Die aus den Lösungen A, B1 und B2 gefertigten Zweischicht-OLEDs zeigten bereits ab Spannungen von 3 V deutlich erkennbare, orangefarbene EL, die bei 9 V auch bei Umgebungslicht wahrnehmbar war. Die Einschicht-OLEDs hatten Einschaltspannungen von 6-7 V und erreichten bei 12 V nach einigen Minuten im Betrieb mittelstarke bis starke EL.</p>

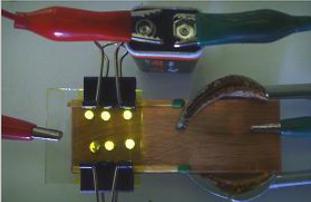
Nr.	Durchführung	Ergebnis
V4.3	<p><b>OLEDs mit Blauemitter SPB0-2T (Merck)</b> <sup>20-21</sup></p> <p>Das Poly-Spirofluoren SPB0-2T wurde von Merck KgaA zur Verfügung gestellt. 140 mg des Polymers wurden in 10 mL einer Mischung aus Anisol und Xylol (Verhältnis 1:1) für etwa 10 h gerührt. Auf Basis dieser Lösung wurden sowohl Einschicht-OLEDs (ohne PEDOT:PSS) als auch Zweischicht-OLEDs (mit PEDOT:PSS) mit Klebeband, Galinstan und Kupferfolie per Spincoating gefertigt und die EL wurde untersucht.</p>	<p>SPB0-2T ist ein faseriger, fahlblauer Feststoff, der sich nach einigen Stunden Rühren rückstandslos in dem Lösemittelgemisch löste. Die leicht bläuliche Lösung wies eine ölige Viskosität auf und eignete sich gut zum Spincoaten. Es wurden fahlblaue, etwas schwer erkennbare, homogene Schichten erhalten. Die gefertigten Zweischicht-OLEDs zeigten ab Spannungen von 17 V schwache blaue EL, die bis 20 V kontinuierlich anstieg und im Dunkeln gut erkennbar war. Die Intensität der EL nahm jedoch schnell im Betrieb ab. Die Einschicht-OLEDs zeigten bei Spannungen &gt;15 V sehr schwache EL, die im Dunkeln mit dem Auge schwer zu erkennen war.</p>
V4.4	<p><b>OLEDs mit P3HT als Emittter</b></p> <p>Von der Arbeitsgruppe Prof. Scherf (BUW – FB C, Makromolekulare Chemie) wurde Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) zur Verfügung gestellt. Es wurden ca. 8 mg des Polymers in 1,5 mL Chloroform etwa 10 h lang gerührt. Aus der erhaltenen Lösung wurden sowohl Einschicht-OLEDs (ohne PEDOT:PSS) als auch Zweischicht-OLEDs (mit PEDOT:PSS) mit Klebeband, Galinstan und Kupferfolie per Spincoating gefertigt und die EL wurde untersucht.</p>	<p>Das P3HT ist ein violetter, grobkörniger Feststoff, der sich nach mehreren Stunden Rühren in Chloroform rückstandslos auflöste. Die intensiv violette Lösung hatte eine ölige Viskosität und bildete beim Spincoating tiefviolette, homogene Schichten. Die gefertigten Zweischicht-OLEDs zeigten ab Spannungen von 12 V schwache rote EL, die im Dunkeln aber erkennbar war. Die Intensität der EL nahm im Betrieb deutlich ab. Die Einschicht-OLEDs zeigten eine ähnlich schwache EL, die jedoch erst nach einigen Minuten Betriebszeit zu sehen war.</p>

## 5. Weitere Optimierung und Variation der Eigenbau-OLED

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V5.1	<p><b>Aufbringung der organischen Schichten</b></p> <p>Anfänglich wurden die organischen Schichten mit einem Laborspincoater aufgetragen. Da dieser mit 2500 EUR sehr kostspielig ist, wurden low-cost Beschichtungs-Alternativen untersucht. (Zum Testen wurden aus den beschichteten Gläsern Einschicht-OLEDs gefertigt und in ihrer EL untersucht.)</p> <p>a) <b>Dippen:</b> Eine schmale DC-Kammer wurde etwa 2cm hoch mit SY-Lösung befüllt. Das nach V1.1c vorbehandelte FTO-Glas wurde für etwa eine Stunde senkrecht in das Gefäß gestellt, so dass es zu Zweidrittel in die Lösung eintauchte.</p> <p>b) <b>Rakeln:</b> Analog zu V1.5b wurde die SY-Lösung auf ein nach V1.1c vorbehandeltes FTO-Glas gerakelt.</p> <p>c) <b>low-cost Spincoater:</b> Anstelle mit dem Laborspincoater wurden die vorbehandelten FTO-Gläser mit einer Bohrmaschine, einem Winkelschleifer und einem PC-Lüfter beschichtet. Eine genaue Beschreibung für die Verwendung der Bohrmaschine als Spincoater ist in V1.3 gegeben. Der Winkelschleifer wird analog verwendet, benötigt jedoch kein Stativmaterial zur Befestigung. Der PC-Lüfter sollte mind. eine Drehzahl von 2500 U/min aufweisen und mit 12 V DC betrieben werden können. Es wurde stets im Abzug beschichtet.</p>	<p>Die per Dippen beschichteten Gläser zeigten eine kaum sichtbare Aufnahme des Farbstoffes. Der gebildete Film wirkte äußerst dünn. Die gerakelten Schichten wiesen zahlreiche Lücken auf. Beide Beschichtungsarten führten zu keinen funktionsfähigen OLEDs. Die Devices zeigten in der Regel Kurzschlussverhalten, was auf eine sehr inhomogene Beschichtung zurückzuführen ist.</p> <p>Sowohl mit den Bohrmaschinen (es wurden zwei getestet) als auch mit dem Winkelschleifer (Abb. 62r) wurden sehr homogene Schichten ohne sichtbare Defekte erhalten. Die auf dieser Basis gefertigten OLEDs zeigten eine hervorragende und reproduzierbare EL. Der PC-Lüfter drehte sich unter der Last des FTO-Glases nicht mit voller Drehkraft und erzeugte eine zu dicke Schicht, mit der keine EL erzielt werden konnte. Für dünnere Gläser oder zur Beschichtung leitfähiger Folien stellt er sicherlich eine sinnvolle Alternative dar. Der Winkelschleifer stellt in Bezug auf Zuverlässigkeit und Handhabbarkeit die beste Alternative dar, aber auch die Bohrmaschine ist ein empfehlenswerter low-cost Spincoater.</p> <p>Für die verwendete SY-Lösung (<math>c = 5 \text{ g/L}</math>) wurde eine Drehzahl von 3000 U/min verwendet. Geringere Drehzahlen führen zu dickeren Schichten mit höheren Einsatzspannungen. Höhere Drehzahlen führen zwar zu dünneren Schichten (mit geringeren Einsatzspannungen), jedoch steigt dann die Wahrscheinlichkeit, Fehlstellen in der Beschichtung zu erhalten.</p>

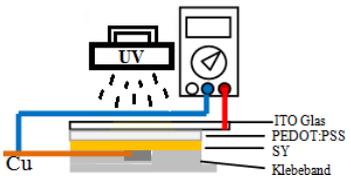


Abb. 62: Labor-Spincoater (l), low-cost Spincoater (r)

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V5.2	<p><b>Optimierung der Injektion von Galinstan</b><sup>↗22</sup></p> <p>Bei der Injektion von Galinstan passiert es immer wieder, dass die SY-Schicht durch die Kanüle verletzt wird, was den Kurzschluss der Diode verursacht. Um diesem Problem entgegenzuwirken wurden verschiedene Strategien verfolgt.</p> <p>a) Anstelle von drei Lagen Klebeband, wurden vier und fünf Lagen Klebeband zusammengeschildet.</p> <p>b) Um den Injektionsvorgang zu umgehen, wurden Tropfen von Galinstan in die Aussparungen des Klebebands, welches zuvor auf das beschichtete FTO-Glas geklebt wurde, vorgelegt. Anschließend wurden die mit Galinstan befüllten Löcher mit Tesafilm zugeklebt.</p> <p>c) Die Kanüle der Galinstan-Spritze wurde auf eine Länge von 2mm abgeschnitten.</p>	<p>Die Verwendung von dickeren Klebebandschichten vergrößert den Spielraum für die Injektion, führte aber auch zu einem signifikant höheren Galinstanverbrauch. Prinzipiell sank jedoch die Gefahr einer Beschädigung durch diese Methode.</p> <p>Das Verfahren, zuerst Galinstan vorzulegen und darauf den Tesafilm anzupressen, erwies sich als schwierig. Es ist äußerst prekär, die genaue Menge abzuschätzen, so dass in aller Regel zu wenig Galinstan vorgelegt und der nötige Kontakt nicht erreicht wurde oder aber zu viel genommen wurde und beim Anpressen die Legierung aus dem gesamten Bauteil austrat.</p> <p>Die simpelste Lösung war das Abschneiden der Kanüle. Hierdurch sank die Wahrscheinlichkeit, zu tief in den Hohlraum einzudringen, signifikant nach unten und die Erfolgsquote stieg nach oben.</p>
V5.3	<p><b>Flexi-OLED</b><sup>↗23</sup></p> <p>Von einer leitfähigen ITO-PET-Folie wurde ein Stück (3,5 x 3,5 cm) abgeschnitten. Die Schutzfolie wurde entfernt und das obere Drittel der PET-Folie mit einem Tesafilm abgeklebt. Die Folie muss nicht gereinigt werden. Dann wurde die Folie mit einer Mischung aus drei Tropfen PEDOT:PSS und zwei Tropfen Propanol (Lösungsvermittler) per Spincoating beschichtet und mit dem Fön getrocknet. Anschließend folgte die Beschichtung mit SY-Lösung ebenfalls durch Spincoating. Als Vergleichsprobe wurde auch eine Einschicht-OLED ohne HIL hergestellt.</p> <p>Die OLEDs wurden auf herkömmliche Weise mit Klebeband, Galinstan und Kupferfolie gefertigt und in ihrer EL untersucht. Zum Test der Flexibilität wurden die OLEDs im Betrieb auf einen Winkel von bis zu 120° verbogen.</p>  <p><b>Abb. 63: Zweischicht-Flexi-OLED bei 9V</b></p>	<p>Die Beschichtung der ITO-PET-Folie mit PEDOT:PSS und Propanol als Lösevermittler funktionierte sehr gut. Es entstanden homogene Schichten. Auch die SY-Beschichtung erfolgte problemlos. Die gebildeten Schichten unterschieden sich optisch nicht von denen auf FTO-Glas. Ohne Propanol verteilt sich das PEDOT:PSS sehr ungleichmäßig auf der Folie.</p> <p>Die Einschicht-Flexi-OLEDs zeigten sehr schwache EL selbst bei Spannungen &gt;12 V. Die Zweischicht-Flexi-OLEDs leuchteten bei 12 V in etwa so stark wie die OLEDs auf FTO-Glas bei 9 V. Sie zeigten selbst beim Verbiegen um bis zu 120° eine unveränderte EL (Abb. 63). Bei zu starkem Biegen kam es allerdings dazu, dass Galinstan aus dem Bauteil austrat und der Kontakt zur Polymerfläche verloren ging.</p>
V5.4	<p><b>Easy-OLED</b><sup>↗24</sup></p> <p>Ein FTO-Glas wurde nach V1.1c vorbehandelt und nach 1.3 mit SY-Lösung beschichtet. Eine Kupferelektrode (andere Metallelektroden sind ebenfalls geeignet) wurde waagrecht in eine Stativklammer fixiert. Zwei Streichhölzer (oder Zahnstocher etc.) wurden an den Kanten der Elektrode platziert. Es wurden Tropfen aus Galinstan zwischen den Streichhölzern auf der Metallplatte platziert, die in ihrer Höhe die Streichhölzer überragten. Anschließend wurde das beschichtete Glas mit der Beschichtung auf die Streichhölzer gelegt, so dass es zu einem engen Kontakt zwischen den Galinstantropfen und der SY-Schicht kam. Der Aufbau wurde mit Foldback-Klammern (Staples) fixiert. Der Pluspol einer Spannungsquelle wurde dann an das freiliegende FTO-Glas geklemmt und der Minuspol an die Metallelektrode. Die EL wurde bei 6-12 V beobachtet.</p>  <p>Alternativ wurde die Easy-OLED auch in der Zweischichtvariante getestet.</p> <p><b>Abb. 64: Easy-OLED mit 6 kleinen Emissionskreisen bei 9V.</b></p>	<p>Das EL Verhalten der Easy-OLED unterscheidet sich nicht von der Klebebandvariante. Die EL setzt bei den Einschicht-Devices bei etwa 6 V ein und erreicht ein Maximum zwischen 9 und 12 V (Abb. 64). Die Zweischicht-Varianten benötigen niedrigere Spannungen. Allerdings ist die Lichtauskopplung schlechter als bei der Klebebandvariante, da die weiße Reflexionsschicht des Klebebands fehlt. Ein weiterer Nachteil ist dadurch gegeben, dass das Galinstan nicht fixiert wird. Hierdurch ist das Bauteil weniger agil als die Klebeband-Variante.</p> <p>Insgesamt bietet die Easy-OLED eine sehr bequeme und schnelle Möglichkeit, um eine OLED im Unterricht mit hoher Erfolgsquote herzustellen. Da die Streichhölzer verhältnismäßig dick sind, benötigt man relativ große Galinstanmengen, um den nötigen Kontakt zu gewährleisten. Hier empfiehlt es sich, anstelle der Streichhölzer flachere Abstandshalter wie etwa schmale Streifen aus Gummi oder Klebeband einzusetzen.</p>

### 3.6.2 Experimentelle Untersuchungen zur OPV

#### 6. Betrieb der OLED als Photovoltaik-Zelle

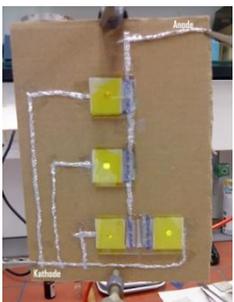
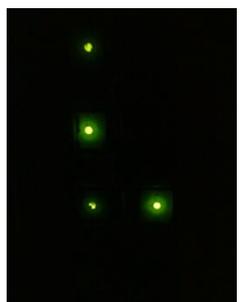
Nr.	Durchführung	Ergebnis
V6.1	<p><b>Messung von Photospannung und Photostrom</b><sup>25</sup></p> <p>Für den OPV-Betrieb wurden Ein- und Zweischicht-OLEDs über die Kupferzuleitung an den COM-Eingang eines Handmultimeters angeschlossen. Der FTO-Kontakt der OLEDs wurde dann zur Messung der Spannung bei offenem Stromkreis <math>V_{OC}</math> (open-circuit) mit der Anschlussbuchse für die Spannungsmessung verbunden und zur Messung des Kurzschlussstroms <math>J_{SC}</math> (short-circuit) mit der Anschlussbuchse für die Strom-</p>  <p>messung. Es wurde in einem Abstand von 20 cm für 5 min bestrahlt. Die getesteten Lichtquellen waren:</p>	<p>Das Messgerät zeigte bereits beim Anklempfen der Zweischicht-OLEDs eine Spannung von ca. 2-5 mV bei Raumbelichtung an. Bei Bestrahlung mit der UV-Laborlampe im Langwellenbereich wurden Photospannungen von 150-200 mV gemessen. Diese ließen sich durch Abschalten und Wiedereinschalten der Strahlungsquelle reversibel auf- und abbauen. Die Einschicht-OLEDs lieferten durchweg geringere Photospannungen als die OLEDs mit HIL. Beim Vergleich der Messwerte verschiedener OLEDs fiel auf, dass diejenigen OLEDs mit starker EL (optisch beurteilt) auch hohe Photospannungen lieferten.</p> <p>Bei der Bestrahlung mit der Ultravitalux Lampe wurden Photospannungen bis 800 mV erreicht. Die Lampe strahlte jedoch viel Wärme aus, wodurch sich die OLED erhitzte. Dies führte dazu, dass die Viskosität des Galinstans abnahm und der Kontakt nach und nach verloren ging. Die Photospannung nahm hierdurch mit zunehmender Betriebszeit ab. Nach Abkühlung konnte die Photospannung jedoch wieder regeneriert werden.</p> <p>Sowohl mit der UV-LED-Taschenlampe als auch mit der LED-Wellenleiterquelle konnte mit 1002 mV die höchste Photospannung generiert werden.</p> <p>Im Kurzschlussbetrieb konnte selbst im Mikroamperebereich keine der vier Lichtquellen einen nennenswerten Photostrom generieren.</p>

**Abb. 65: Betrieb der OLED als PV-Zelle**

- eine UV-Laborlampe ( $\lambda_{mx} = 366$  nm)
- eine Ultravitalux Lampe (UV-VIS)
- UV-LED-Taschenlampe ( $\lambda_{mx} \approx 400$  nm)
- LED-Wellenleiterquelle ( $\lambda_{mx} \approx 455$  nm)

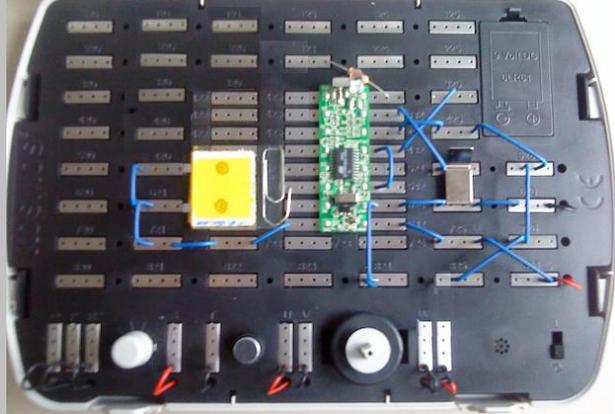
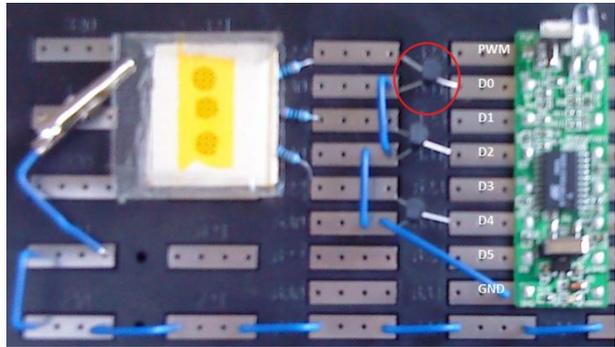
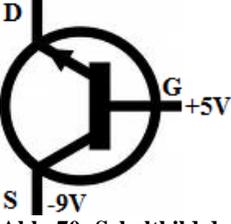
### 3.6.3 Experimentelle Untersuchungen zum Modell-Display

#### 7. Verschaltung von OLED-Emissionskreisen zu einem Mikroprozessor gesteuerten Modell-Display

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V7.1	<p><b>Erstes statisches OLED-Modell-Display</b><sup>25</sup></p> <p>Es wurden vier Einschicht-OLEDs mit jeweils einem Emissionskreis gefertigt. Die OLED Elemente wurden auf einem Pappkarton (ca. DIN A4) zu einem „L“ angeordnet und mit doppelseitigem Klebeband fixiert (Abb. 66). Mit Aluminiumfolie wurden Leiterbahnen konstruiert, welche auf der einen Seite die FTO-Gläser mit dem gemeinsamen Pluspol der 12 V Spannungsquelle und auf der anderen Seite alle Kathodenzuleitungen mit dem gemeinsamen Minuspol verbunden. Die Aluminiumfolie wurde mit Büroklammern an die entsprechenden Kontakte geklemmt.</p> 	<p>Bei einer Spannung von 12 V war im Dunkeln das intendierte „L“ deutlich zu erkennen (Abb. 67). Zum Einstieg ist diese Variante ausreichend und verdeutlicht das Prinzip von Displays: die Anzeige von Informationen mithilfe einzelner Bildpunkte. Die Konstruktion mit Aluminiumfolie hatte an mehreren Stellen Wackelkontakte, hier wäre ein verlötetes System empfehlenswert.</p> 

**Abb. 66: Erstes statisches OLED Modell-Display (bei Raumlicht).**

**Abb. 67: Erstes Modell-Display im Dunkeln.**

Nr.	Durchführung	Ergebnis	
V7.2	<p><b>Erstes dynamisches Modell-OLED-Display</b><sup>26</sup></p> <p>Es wurde mit dem Experimentierkasten Kosmos-Microcontroller [116] eine elektronische Schaltung nach Abb. 68 konstruiert. Auf den mittig im Bild zu erkennenden Mikroprozessor (MP) wurde ein werksseitig vorgegebenes Programm für ein Lauflicht geladen. Die im rechten Bildausschnitt zu erkennenden blauen Kabelbrücken dienen der Stromversorgung. Eine Einschicht-OLED mit zwei Emissionskreisen wurde mithilfe einer Büroklammer anodenseitig mit einem der Steuer-Ausgänge (dritter von unten links) des MPs kontaktiert. Über weitere Kabelbrücken wurden die beiden Kathodenkontakte der OLED mit der -9 V Speisung des MPs (Ausgang unten links) verbunden. Der Raum wurde komplett abgedunkelt und der Experimentierkasten in Betrieb genommen.</p>	<p>Die Konstruktion der Schaltung ist sehr intuitiv und verlief unproblematisch. Bei Inbetriebnahme des Experimentierkastens konnte im Dunkeln ein sehr schwaches, regelmäßiges Aufleuchten der beiden Emissionskreise beobachtet werden.</p> <p>Als Problem stellte sich heraus, dass an den Ausgängen des MPs lediglich +5 V Anodenspannung zur Verfügung gestellt wird. Für ein ausgeprägtes Leuchten benötigt die Einschicht-OLED zwischen 7-9 V. Zudem verfügt die Eigenbau-OLED über getrennte Kathoden aber nur eine gemeinsame Anode. Zur individuellen Ansteuerung der Emissionskreise müssen also die Kathoden angesteuert werden und nicht die Anode. Die Einschicht-OLED hat zusätzlich das Problem einer langen Ansprechzeit, die Leuchtkraft nimmt in den ersten Sekunden der Kontaktierung stark zu. Dies ist bei hohen Schaltfrequenzen problematisch.</p> <p>Es wurde im Anschluss eine Zweischicht-OLED im Modell-Display getestet. Diese konnte bei 5 V eine mittlere Helligkeit aufweisen, lag dennoch unterhalb einer überzeugenden Leuchtkraft. Die höhere Lichtausbeute ist auch auf die sehr kurze Ansprechzeit der Zweischicht-OLED zurückzuführen. Dennoch wurde das Problem der individuellen Ansteuerung der Emissionskreise mithilfe der Zweischicht-OLED nicht gelöst.</p>	
	<p><b>Abb. 68: Display-Schaltung mit Kosmos-Microcontroller</b></p>		
V7.3	<p><b>Transistor gesteuertes OLED-Modell-Display</b><sup>26</sup></p> <p>Zur Lösung des aus V7.2 hervorgegangenen Spannungsproblems wurde eine Transistorschaltung nach Abb. 69 konstruiert. Zum Einsatz kamen drei handelsübliche NPN-Transistoren (z.B. Conrad Electronic, Teile-Nr. BC 547 C). In die Schaltung wurde eine Zweischicht-OLED mit drei Emissionskreisen integriert. Die Transistoren (roter Kreis in Abb. 69 und Abb. 70) wurden mit ihrem Gate an den Ausgängen D0, D2 bzw. D4 des MPs angeschlossen. Die Source-Eingänge der Transistoren wurden mit der -9 V-Spannung des MP-GND Ausgangs gespeist. Ihre Drain-Ausgänge wurden über 120R-Widerstände mit den Kupferzuleitungen der drei Emissionskreise verbunden. Die Anode der OLED wurde mittels Krokodilklemme und Kabelbrücken direkt mit der +9 V Speisung des Experimentierkastens (nicht abgebildet) verbunden. Anschließend wurde das System mit einem werksseitig aufgespielten Lauflicht-Programm getestet.</p>	<p>Es bedarf etwas Übung, um die Transistoren und Widerstände fest in das Kosmos-System zu integrieren. Die Widerstände limitieren den Stromfluss und verlängern die Lebensdauer der OLED. Da diese jedoch ohnehin relativ kurz ist, kann optional auf deren Einsatz verzichtet werden, um den Aufbau weiter zu vereinfachen.</p> <p>Sobald ein Ausgang des MPs die Steuerspannung von +5 V trägt, schaltet der entsprechende Transistor die -9 V Speisung vom Source auf den Drain (Abb. 70) und somit zum entsprechenden Emissionskreis. Dieser leuchtet dann solange mit voller Leuchtkraft auf, bis das Steuersignal wieder vom Gate genommen wird.</p>	
	<p><b>Abb. 69: Modell-Kosmos-Display mit Transistor-Schaltung</b></p>		<p><b>Abb. 70: Schaltbild des NPN-Transistors</b></p>
	<p>Beim Einschalten des Experimentierkastens leuchteten die drei Emissionskreise nacheinander hell auf. Das Lauflicht wiederholte sich kontinuierlich. Das Transistor-Modell-Display konnte hinsichtlich seiner Leuchtkraft und Ansprechzeit sehr überzeugen.</p>		

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V7.4	<p><b>Eigener Algorithmus für das Modell-OLED-Display</b> <sup>07-08</sup></p> <p>Das OLED-Display aus V7.3 wurde mit einem eigenen Lauflicht-Algorithmus getestet. Für die Programmierung wurde die von KOSMOS mitgelieferte Software verwendet (Abb. 71). Das Programm startet mit der Initialisierung der beiden Variablen A und B, welche die Wartezeit zwischen dem Wechsel der Leuchtkeise und somit das Tempo des Lauflichts steuern. Der Befehl PDir = 21 schaltet die drei Ausgänge zu den Transistoren frei. In der Schleife (L1) werden nacheinander die drei Leuchtkeise angesteuert (Portout = 1, 4 und 16), wobei der Delay-Befehl die gewünschte Verzögerung einfügt. Der Goto-Befehl lässt das Programm in einer Endlosschleife laufen.</p> <pre> Rem Lauflicht 1 A = 50 B = 5 Pdir = 21 L1: Schleife 1   A = A + B   Portout = 1   Delay = A   Portout = 4   Delay = A   Portout = 16   Delay = A   Portout = 4   Delay = A   Goto L1: Schleife 1 End                     </pre>	<p>Das Eigenbau-OLED-Display konnte den selbst programmierten Algorithmus problemlos abspielen. Selbst bei den anfänglich hohen Schaltfrequenzen gab es keine Verschlierungen oder Reaktionsverzögerungen. Dies ist vor allem dem Einsatz des HILs zu verdanken, der die Reaktionszeit der OLED stark herabsetzt.</p> <p>Der erste Durchgang der Schleife läuft mit einer Wartezeit von A = 55 (Millisekunden). In jedem weiteren Schleifendurchlauf wird die Wartezeit um 5 ms erhöht, wodurch der Eindruck eines immer langsamer werdenden Lauflichts entsteht. Erreicht A den Grenzwert 255, beginnt der nächste Durchlauf mit einer Wartezeit von 0 ms und das Lauflicht schaltet wieder mit sehr hoher Frequenz, die anschließend erneut stetig abnimmt.</p>

Abb. 71: Eigenes Lauflicht-Programm

V7.5 **Verschaltung zum Modell-Equalizer-Display** <sup>09, 27</sup>

Es wurde ein interaktives Modell-Equalizer-Display mithilfe des im Kosmos-Baukasten integrierten Mikrofons entwickelt. Hierzu wurde die Schaltung von V7.3 um Stromleitungen zum Mikrofon und um eine Signalleitung vom Mikrofon zum Eingang des Mikroprozessors erweitert. Abb. 72 und Abb. 73 zeigen die Verschaltung.

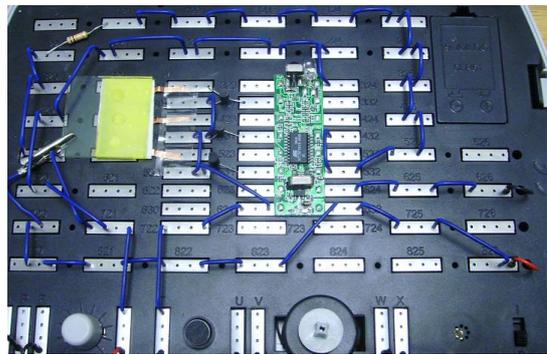


Abb. 72: Foto der Equalizer-Verschaltung

Das Mikrofon wurde gemäß der Kosmos-Anleitung angeschlossen (Abb. 73). Kathodenseitig wurde es über die Leitung d mit der -9 V Speisung des MP-GND Ausganges verbunden. Anodenseitig wurde das Mikrofon über die Leitung e und einem 1kΩ Widerstand mit der +5 V Speisung des MPs verbunden. Die Leitung f sendet das Mikrofonsignal an den MP-Eingang (Uin).

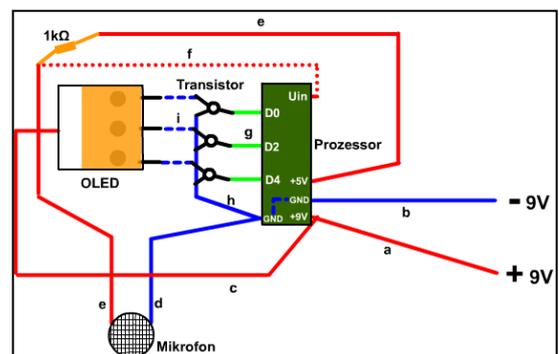
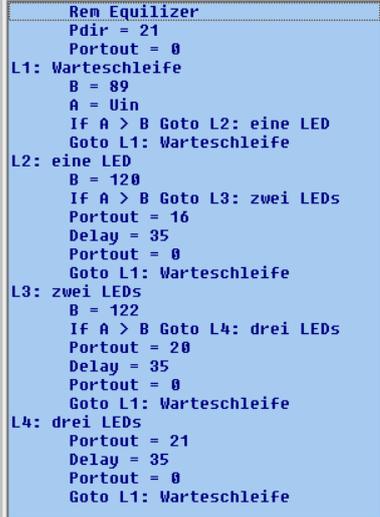


Abb. 73: Schema der Equalizer-Verschaltung

a: +9V Spannung MP, b: -9V Spannung MP, c: +9V Spannung OLED, d: -9V Spannung MIC, e: +5V Spannung MIC, f: MIC-Signal zum MP, g: Steuerleitungen zu den Transistoren, h: -9V Spannung Transistoren, i: Steuerleitungen zur OLED.

Nr.	Durchführung	Ergebnis
V7.6	<p><b>Algorithmus zum Modell-Equalizer-Display</b><sup>10-12</sup></p> <p>Mit dem in Abb. 74 dargestellten Algorithmus wurde das Equalizer-Display angesteuert. Zu Beginn des Programms werden die drei Steuerausgänge des MP's auf Bereitschaft gestellt (Pdir = 21) und die drei Emissionskreise ausgeschaltet (Portout = 0). Anschließend wechselt das Programm in die Warteschleife (L1). Hier wird die Variable B mit dem empirisch ermittelten Schwellenwert 89 initialisiert und die Variable A mit dem Eingangswert des MP's (Uin) belegt, an welchem das Mikrofonssignal gekoppelt ist. Die bedingte Anweisung (if A &gt; B...) überprüft nun, ob das Eingangssignal den Schwellenwert B überschreitet. Ist dies der Fall, wechselt das Programm zum Label „L2: eine LED“, ansonsten wird in der Warteschleife verweilt. Im Label L2 wird nun der Schwellenwert B auf 120 erhöht und erneut überprüft, ob dieser vom Mikrofonssignal überschritten wird. Ist dies der Fall, wird zum Label „L3: zwei LEDs“ gewechselt, ansonsten wird die unterste LED für 35 ms angesteuert und wieder</p>	<p>Der Algorithmus führte dazu, dass das OLED-Display dynamisch zur Umgebungslautstärke leuchtete. Bei keiner bis schwacher Lautstärke blieb das Display komplett dunkel, bei mittlerer Lautstärke flimmerte die unterste LED auf, bei starker Lautstärke die unteren beiden und bei sehr hoher Lautstärke flimmerten alle drei LEDs. Auf diese Weise konnte der Effekt eines Equalizers realisiert werden, der beispielsweise zum Takt eines Musiktitels leuchtet. Auf der beigefügten DVD sind zwei Videos des Equalizer-OLED-Displays zu sehen<sup>11-12</sup>.</p>
	 <pre> Rem Equalizer Pdir = 21 Portout = 0 L1: Warteschleife   B = 89   A = Uin   If A &gt; B Goto L2: eine LED   Goto L1: Warteschleife L2: eine LED   B = 120   If A &gt; B Goto L3: zwei LEDs   Portout = 16   Delay = 35   Portout = 0   Goto L1: Warteschleife L3: zwei LEDs   B = 122   If A &gt; B Goto L4: drei LEDs   Portout = 20   Delay = 35   Portout = 0   Goto L1: Warteschleife L4: drei LEDs   Portout = 21   Delay = 35   Portout = 0   Goto L1: Warteschleife </pre>	<p>Die empirisch zu ermittelnden Schwellenwerte für das Mikrofonssignal variieren stark von Baukasten zu Baukasten. Es wurden Schwellenwerte im Bereich zwischen 80 – 250 festgestellt.</p>
	<p><b>Abb. 74: Equalizer-Programm</b></p>	<p>Das Mikrofon des Baukastens sollte laut Anleitung mit einer Verstärker-Schaltung betrieben werden, um empfindlicher reagieren zu können. Da diese die Verschaltung jedoch stark verkompliziert, wurde auf die Mikrofon-Verstärkung verzichtet. Daher muss der Abstand zwischen Lautsprecher bzw. Testperson und dem Mikrofon so gering wie möglich gehalten werden. Bewährt hat sich die Demonstration mit einem kleinen Aktivlautsprecher oder einem Handylautsprecher, welcher direkt an das Mikrofon des Baukastens rangehalten wird.</p>
		<p>Insgesamt konnte das Equalizer-Display sehr überzeugen und ist eine sinnvolle Ergänzung zur Eigenbau-OLED.</p>

## 4. Didaktisch-konzeptionelle Erschließung

In diesem Kapitel wird zunächst eine didaktische Standortbestimmung der Themen „konjugierte Polymere“ und „Elektrolumineszenz“ in Schulbüchern und in fachdidaktischer Literatur vorgenommen. Im Anschluss wird das OLED-Experiment aus Kap. 3 (S. 40) sowie die Theorie der Elektrolumineszenz in polymeren LEDs in didaktisch reduzierter Form diskutiert. Abschließend wird das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Multimedia-Lerntool zusammen mit weiteren Arbeitsmaterialien vorgestellt und es werden zwei didaktische Konzepte für einen möglichen Unterrichtsgang und einen interdisziplinären Lernzyklus mit Quervernetzungen zur Physik und Informatik beschrieben.

### 4.1 Didaktische Standortbestimmung

#### 4.1.1 Schulbuchinhalte zu konjugierten Polymeren und zur Elektrolumineszenz

Es wurden vier gängige Chemie-Schulbücher für die Sekundarstufe II hinsichtlich der im Zusammenhang mit Elektrolumineszenz stehenden Lerninhalte aus dem Kapitel Farbstoffe sowie der Thematisierung konjugierter Polymere untersucht. Die beiden nachfolgenden Tabellen fassen die Ergebnisse zusammen.

<b>Chemie heute SII [117]</b> Erscheinungsjahr 2009 ISBN: 978-3-507-10652-9	<b>Chemie im Kontext [118]</b> Erscheinungsjahr 2006 ISBN: 978-3-06-031130-9	<b>Elemente Chemie 2 [119]</b> Erscheinungsjahr 2010 ISBN: 978-3-12-756830-1	<b>Chemie 2000+ SII [120]</b> Erscheinungsjahr 2007 ISBN: 978-3-7661-3415-8
<b>Energiestufenmodell:</b> Wird angewendet, jedoch nicht eingeführt oder erläutert, keine Betrachtung von Schwingungsniveaus	<b>Energiestufenmodell:</b> Wird kurz eingeführt und angewendet, keine Betrachtung von Schwingungsniveaus	<b>Energiestufenmodell:</b> Nur implizit in einer kleinen Abbildung angewendet.	<b>Energiestufenmodell:</b> Ausführliche Beschreibung auch mit Schwingungsniveaus, Anwendung auf Farbigkeit u.a.
<b>Orbitalmodell:</b> Wird hier nicht angewendet	<b>Orbitalmodell:</b> Nur die Begriffe HOMO und LUMO werden angewendet	<b>Orbitalmodell:</b> Wird hier nicht angewendet	<b>Orbitalmodell:</b> Wird im Zusammenhang mit Farbigkeit eingeführt und auf diese angewendet.
<b>Struktur-Eigenschaft:</b> Absorption wird mit dem delokalisierten Elektronensystem in Zusammenhang gebracht	<b>Struktur-Eigenschaft:</b> Absorption wird mit dem delokalisierten Elektronensystem in Zusammenhang gebracht	<b>Struktur-Eigenschaft:</b> Absorption wird mit dem delokalisierten Elektronensystem in Zusammenhang gebracht.	<b>Struktur-Eigenschaft:</b> Absorption wird mit dem delokalisierten Elektronensystem in Zusammenhang gebracht, Emission wird auch in Zusammenhang mit der Starrheit des Molekülgerüsts gebracht
<b>Inhalte/ Fachbegriffe:</b> konjugierte C=C-Zweifachbindungen, delokalisierte Elektronen, Grundzustand, angeregter Zustand, Lumineszenz: Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Chemolumineszenz	<b>Inhalte/ Fachbegriffe:</b> konjugierte Doppelbindungen, $\pi$ -Elektronen, Grundzustand, angeregter Zustand, Lumineszenz: Fluoreszenz, Phosphoreszenz	<b>Inhalte/ Fachbegriffe:</b> konjugierte Doppelbindungen, delokalisierte Elektronen, Grundzustand, angeregter Zustand, keine Betrachtung von Lumineszenz	<b>Inhalte/ Fachbegriffe:</b> konjugierte Doppelbindungen, delokalisierte Elektronen, Grundzustand, angeregter Zustand, niedrigste unbesetzte und höchste besetzte Energiestufe, Singulett-/Tripletzustand, HOMO/LUMO, Lumineszenz: Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Chemolumineszenz, Elektro(chemo)lumineszenz mit Begriffen: Loch $h^+$ , Elektron-Loch-Paar, Rekombination

Tabelle 8: Vergleich der für die Elektrolumineszenz relevanten Lehrbuchinhalte aus dem Themenfeld Farbstoffe

<b>Chemie heute SII [117]</b> Erscheinungsjahr 2009 ISBN: 978-3-507-10652-9	<b>Chemie im Kontext [118]</b> Erscheinungsjahr 2006 ISBN: 978-3-06-031130-9	<b>Elemente Chemie 2 [119]</b> Erscheinungsjahr 2010 ISBN: 978-3-12-756830-1	<b>Chemie 2000+ SII [120]</b> Erscheinungsjahr 2007 ISBN: 978-3-7661-3415-8
<b>Umfang:</b> ca. 3 Seiten für Leiter/Halbleiter ca. 8 Zeilen für konj. Polym.	<b>Umfang:</b> ca. 3 Seiten für Leiter/Halbleiter ca. 1/2 Seite für konj. Polym.	<b>Umfang:</b> ca. 1 Seite für Leiter, keine HL ca. 8 Textzeilen, 1 Abb.	<b>Umfang:</b> ca. 4 Seiten für Leiter/Halbleiter ca. 2 Seiten für konj. Polym.
<b>Inhalte/ Fachbegriffe:</b> Elektronengasmodell für Leiter, Energiebändermodell für Halbleiter, leitfähige Polymere, konjugierte C=C-Zweifachbindungen, delokalisierte Elektronen, Dotierung	<b>Inhalte/ Fachbegriffe:</b> Elektronengasmodell für Leiter, Energiebändermodell für Halbleiter, intrinsisch leitfähige Polymere (ohne Bezug zur Struktur), organische Transistoren, Aufbau und Prinzip einer OLED (ohne Fachbegriffe)	<b>Inhalte/ Fachbegriffe:</b> Elektronengasmodell für Leiter, konjugierte Doppelbindungen, freibewegliche Elektronen, Störstellen durch Oxidation, Elektronen-Loch	<b>Inhalte/ Fachbegriffe:</b> Elektronengasmodell für Leiter, Energiebändermodell für Halbleiter, p/n-Übergang, anorg. LED, leitfähige Polymere, konjugierte Doppelbindungen, delokalisierte $\pi$ -Elektronen, Dotierung mit Iod, organische Halbleiter, Elektron-Loch-Paare, Aufbau und Prinzip einer OLED: Ladungsinjektion, Transport, Rekombination, Emission
<b>Beispiele:</b> Polyethin, Polyphenylen, Polypyrrol (mit Strukturen)	<b>Beispiele:</b> Thiophen, Pyrrol, Anilin, PEDOT (ohne Strukturen)	<b>Beispiele:</b> Polypyrrol mit Struktur und Prinzip des Ladungstransports	<b>Beispiele:</b> Polyacetylen, Polythiophen, Polypyrrol, PPP, PPV, u.a.
<b>Experimente/ Aufgaben:</b> keine	<b>Experimente/ Aufgaben:</b> 1 Aufgabe, mit dem Buch allein jedoch nicht lösbar	<b>Experimente/ Aufgaben:</b> keine	<b>Experimente/ Aufgaben:</b> >6 Aufgaben

Tabelle 9: Vergleich von Lehrbuchinhalten zu konjugierten Polymeren

Der Vergleich zeigt, dass fast alle untersuchten Schulbücher wichtige Grundbegriffe, Konzepte und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zur Farbigkeit behandeln, welche der Behandlung der Elektrolumineszenz vorausgehen sollten. Die Tiefe der Behandlung beschränkt sich in [117-119] schwerpunktmäßig auf die Farbigkeit durch Absorption, während die Lumineszenz am Rande in einem Exkurs oder einem gesonderten Kasten erwähnt bleibt. Ausnahme bildet das Lehrwerk [120], welches die Lumineszenz auf zwei Seiten (mit Experimenten) und die Elektrolumineszenz (genauer Elektrochemolumineszenz) gesondert auf einer Seite behandelt. *Sackmann* stellte im Rahmen seiner Masterarbeit für die oben genannten Schulbücher einen sehr detaillierten Vergleich der Farbstoff-Kapitel auf [112, S. 37 - 56].

Wichtig für die Elektrolumineszenz ist auch das Verständnis von elektrischer Leitfähigkeit und von den energetischen Verhältnissen in Halbleitern. Hier behandeln [117] und [118] etwa in gleichem Umfang die elektrische Leitfähigkeit von Metallen am Elektronengasmodell und ziehen das Energiebändermodell heran, um die Eigenschaften von anorganischen Halbleitern zu erklären. [119] bietet in diesem Themenzusammenhang von den vier Lehrwerken die geringste Informationstiefe. Hier bleiben Halbleiter und das Energiebändermodell gänzlich unerwähnt. Im Gegensatz hierzu bietet [120] die mit Abstand höchste Informationsdichte. Zwar wird hier das Elektronengasmodell der Metalle nur in einem kleinen, abgesetzten Kasten im Kapitel zur Elektrochemie erwähnt, dafür werden im Kapitel zu den Farbstoffen die Halbleiter am Beispiel der anorganischen LED (mit Aufbau, Funktionsprinzip am Energiebändermodell, Dotierung) detailliert auf insgesamt vier Seiten behandelt.

Elektrisch leitfähige Polymere werden in [117-119] als Highlights aus der Forschung am Ende des Kapitels Kunststoffe erwähnt. In [118] wird zwar kurz auf deren Anwendung in organischen Leuchtdioden eingegangen, allerdings fehlt jegliche Betrachtung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. In [117] und [119] werden die konjugierten Doppelbindungen und delokalisierten Elektronen als zentrales Strukturmerkmal leitfähiger Kunststoffe erwähnt. Auch zum Thema konjugierte Polymere nimmt [120] eine Sonderstellung ein. Diese sind hier nicht wie in den anderen Lehrwerken bei den Kunststoffen verortet, sondern werden zum Ende des Kapitels Farbstoffe im Zusammenhang mit „Organischen Materialien für Licht und Farben“ behandelt. Neben der elektrischen Leitfähigkeit wird auch die wichtige Funktion als Halbleiter für die Optoelektronik herausgestellt. Als strukturelle Besonderheit dieser (halb)leitenden Polymere werden das System konjugierter Doppelbindungen und die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen genannt.

### Fazit

Insgesamt zeigt sich, dass die meisten Schulbücher wichtige Grundbegriffe und Konzepte der Farbigkeit, Leitfähigkeit und Makromoleküle behandeln. Somit sind gute Anknüpfungspunkte zur curricularen Integration von konjugierten Polymeren gegeben. Bedingt durch die inhaltliche Gliederung der Schulbücher nach Themen finden sich die betreffenden Informationen jedoch breit verstreut in den Büchern und stehen entsprechend in verschiedenen Sinnzusammenhängen.

### 4.1.2 Konjugierte Polymere und Elektrolumineszenz in der fachdidaktischen Literatur

In den vergangenen 25 Jahren gab es in der deutschsprachigen chemiedidaktischen Literatur etwa ein Dutzend Veröffentlichungen im Bereich der leitfähigen oder halbleitenden Polymere. Die meisten Publikationen stammen von Fachwissenschaftlern (Chemikern, Physikern oder Materialwissenschaftlern) [10,50,64,98,121,122,123,124] und behandeln das jeweilige Thema vom fachwissenschaftlichen Standpunkt mit wenigen (meist keinen) didaktischen, curricularen oder experimentellen Zugängen. Eine Ausnahme stellt die Publikation von *Holze et al.* [125] dar, in der low-cost Experimente zur Herstellung und Untersuchung einer leitfähigen Polyanilin-Folie beschrieben sind. Unter den chemiedidaktischen Beiträgen wurden zwei Veröffentlichungen mit experimentellen Zugängen gefunden. *Jansen et al.* [100a, 100b], später neu aufgegriffen und erweitert von *Köhler-Krützfeld* [100c], beschreiben die Herstellung und Untersuchung einer leitfähigen Polypyrrol-Folie im Schulversuch. *Bohrmann-Linde et al.* [102] liefern mit ihrem Artikel „Von der Elektrolysezelle zur Leuchtdiode“ experimentelle und konzeptionelle Zugänge zum Thema Elektrolumineszenz (in anorganischen Leuchtdioden) für den Chemieunterricht. Es zeigt sich analog zur Situation in den Schulbüchern, dass auch in

der fachdidaktischen Literatur die organische Elektronik (respektive OLEDs) eine untergeordnete Rolle mit nur wenigen experimentellen und konzeptionellen Zugängen spielt.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden drei Artikel mit didaktischen und experimentellen Zugängen zum Thema konjugierte Polymere am Kontext der OLEDs in deutschsprachiger Fachdidaktik-Literatur publiziert [11,26,111]. Eine englischsprachige Publikation befindet sich zum Zeitpunkt der Verfassung dieses Absatzes im Peer-Review Prozess der Fachzeitschrift *Journal of Chemical Education*.

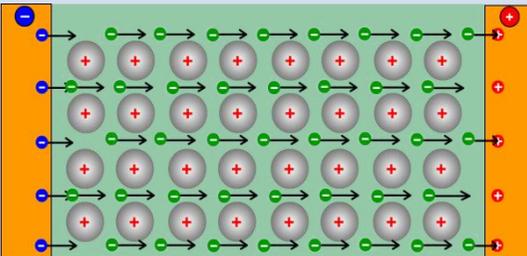
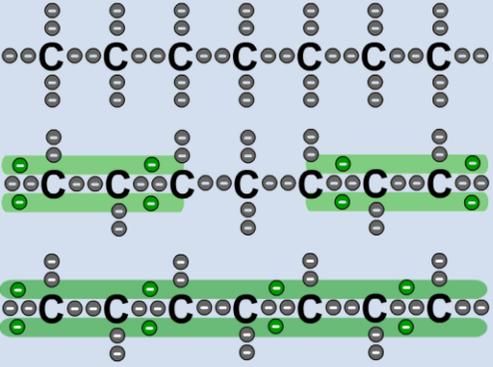
## **4.2 Didaktische Reduktion der Fachinhalte**

Für eine curriculare Integration neuer Fachinhalte ist es eine wichtige Aufgabe, die Tragweite fachwissenschaftlicher Erkenntnisse, Theorien und Modelle auf antizipierte Unterrichts-Szenarien bzw. Lernziele didaktisch anzupassen. Das dritte Ziel dieser Arbeit war daher die Reduktion der fachwissenschaftlichen Inhalte zu konjugierten Polymeren und zur Elektrolumineszenz in OLEDs für drei unterschiedliche didaktische Einsätze. Diese umfassen den Einsatz im regulären Chemieunterricht der Sekundarstufe I und II sowie in einem interdisziplinären Projekt mit Quervernetzungen zur Physik und Informatik.

Die Tabellen auf den nachfolgenden (querformatierten) Seiten fassen die Ergebnisse zusammen, wobei sich die vorgeschlagenen Inhalte und didaktischen Kommentare auf ein zu erreichendes Maximalziel beziehen. Es ist Aufgabe des Lehrers, dieses auf die jeweilige Lerngruppe anzupassen. In den Tabellen finden sich darüber hinaus didaktische Modelle, die im Rahmen dieser Arbeit der didaktischen Zielsetzung entsprechend entwickelt wurden. Sie werden im Kap. 4.4.1 (S. 90) gesondert diskutiert. Die komplette Zusammenstellung (auf den S. 78-83) könnte auch als Handreichung für Lehrer zur Ergänzung von Schulbüchern fungieren.

### 4.2.1 Für die Behandlung der Elektrolumineszenz in der SEK I

Für die Behandlung des Themas in der Sekundarstufe I empfiehlt es sich, die theoretischen Betrachtungen auf die elementaren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und auf die Funktion der Polymermoleküle in der OLED zu beschränken. Nach dem Kernlehrplan Chemie G8 [126, S. 34] lassen sich die konjugierten Polymere am besten im Inhaltsfeld „Organische Chemie“ am Ende der Behandlung der Kunststoffe verorten.

Didaktisch reduzierte Fachinhalte	Didaktische Modelle	Didaktischer Kommentar
<p><b>Elektrische Leitfähigkeit konjugierter Polymere</b></p> <p>Die Möglichkeit Ladungen weiterzuleiten ist das zentrale Eigenschaftsmerkmal konjugierter Polymere, welches das Gebiet der organischen Elektronik erschloss. Im Chemieunterricht der SEK I wird die elektrische Leitfähigkeit im Zusammenhang mit der Metallbindung (in der Regel) am Elektronengasmodell eingeführt (Abb. 75). Dieses Modell kann als Vorlage dienen, um auch die elektrische Leitfähigkeit in konjugierten Polymeren zu erklären. Es wird vorgeschlagen zu diesem Zweck ein simples didaktisches Modell zu verwenden (Abb. 76), welches die Polymer-Hauptkette mit allen Valenzelektronen (aber ohne den Substituenten) betrachtet.</p> <p>In diesem Modell werden Elektronen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen und isolierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen als lokalisiert definiert. Elektronen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die miteinander in Konjugation stehen, werden als delokalisiert (frei beweglich) innerhalb des Konjugationssystems definiert. Mit diesem Anschauungsmodell kann sehr einfach erklärt werden, dass „klassische“ Kunststoffe den elektrischen Strom nicht leiten können, weil in ihren Molekülen kein Ladungstransport möglich ist. In Polymeren aus teilkonjugierten Molekülen können Elektronen nur in den konjugierten Molekülabschnitten geleitet werden, was ebenfalls zu keiner nennenswerten Leitfähigkeit des Materials führt. Nur Polymere aus durchkonjugierten Molekülen sind elektrisch leitfähig, da in ihren Molekülen Elektronen über die gesamte Moleküllänge transportiert werden können.</p>	<p><b>Abb. 75: Leitfähigkeit der Metalle am Elektronengasmodell.</b></p>  <p>● Atomrumpf ● Kathodenelektron ● delokalisiertes Elektron ● Loch ■ Bereich der Delokalisation</p> <p><b>Abb. 76: Einfaches Teilchenmodell zur Erklärung der Leitfähigkeit in konjugierten Polymeren.</b></p>  <p>● lokalisiertes Elektron ● delokalisiertes Elektron ■ Bereich der Delokalisation. Oben: nicht konjugiert; Mitte: teilkonjugiert; Unten: durchkonjugiert.</p>	<p>Es ist üblich, die Delokalisation von Elektronen mit dem Orbitalmodell zu beschreiben. Das Orbitalmodell gehört in keinem Bundesland mehr zu den obligatorischen Inhalten des Schulcurriculums. Dem wird hier Rechnung getragen, indem auf den Formalismus und die Terminologie dieses Modells verzichtet wird. Stattdessen wird ein stark vereinfachtes Modell angewendet, welches aufbauend auf den Wissensstand in der SEK I die elektrische Leitfähigkeit konjugierter Polymere erklärt.</p> <p>Für eine konsistente Beschreibung der Ladungsweiterleitung in konjugierten Polymeren sollte auch der Hoppingmechanismus betrachtet werden. Aus zeitlichen Gründen ist es jedoch vertretbar (und zu empfehlen), diesen Aspekt im Rahmen des Chemieunterrichts in der SEK I zu vernachlässigen.</p> <p>Es ist wichtig, bei der Behandlung der Leitfähigkeit klar zwischen der Teilchenebene und der Stoffebene zu trennen. Elektrische Leitfähigkeit ist eine makroskopische Eigenschaft (genau wie Temperatur, Farbe etc.). Einzelne konjugierte Polymermoleküle weisen daher keine elektrische Leitfähigkeit auf sondern nur ein Verband aus konjugierten Polymermolekülen. Dies gilt es zu betonen.</p> <p>Auf energetische Betrachtungen anhand des Bändermodells oder dem Aspekt der Dotierung sollte in der SEK I der Einfachheit halber verzichtet werden.</p>

**Tabelle 10: Didaktische Reduktion der Fachinhalte zur elektrischen Leitfähigkeit konjugierter Polymere für die SEK I**

**Didaktisch reduzierte Fachinhalte**

Die Elektrolumineszenz auf einem stark vereinfachten Niveau  
Die Schüler sollten den Aufbau eines OLED-Devices als Sandwich aus drei dünnen, eng aufeinander liegenden Schichten (Anode:Emitter:Kathode) anhand des Experimentes kennenlernen (Abb. 77). Die Notwendigkeit einer flüssigen Kathode für einen guten Ohmschen Kontakt sollte betont werden. Die Elektrolumineszenz wird an den drei Elementarschritten Injektion, Transport und Rekombination auf der Teilchenebene erschlossen<sup>35</sup>. Eine energetische Betrachtung erfolgt an dieser Stelle nicht. Die Lichterscheinung wird als Konsequenz der Begegnung von Elektronen und Löchern in halbleitenden Polymermolekülen formuliert. Dabei wird das konjugierte Doppelbindungssystem des Halbleiterpolymers als Strukturmerkmal für die Eigenschaft der Elektrolumineszenz beschrieben. Ebenso wird auch die Farbe des emittierten Lichts mit der Struktur des Polymers in Verbindung gebracht, ohne darauf im Detail einzugehen.

*Die Elektrolumineszenz für profilierte Klassen der SEK I*

In profilierten Chemiekursen der SEK I kann die Elektrolumineszenz mithilfe des Modells in Abb. 78 auf höherer Abstraktionsebene behandelt werden. An der Kathode erfolgt die Injektion von Elektronen in die niedrigste unbesetzte Energiestufe der Polymermoleküle. An der Anode werden Löcher in die höchste besetzte Energiestufe von Polymermolekülen injiziert. Beide Ladungsträger werden von der jeweiligen Gegenelektrode angezogen und hüpfen (Hopping) gemäß der Feldrichtung auf benachbarte Moleküle. Durch simultanes Hopping eines Elektrons (in die NUE) und eines Lochs (in die HBE) eines Moleküls gelangt dieses in den elektronisch angeregten Zustand. Es wird ein Elektro-Loch-Paar gebildet, welches unter Lichtemission rekombiniert. Das Molekül gelangt zurück in den Grundzustand. Die Wellenlänge bzw. Farbe des Lichts ist von der Energielücke zwischen der HBE und NUE des Polymermoleküls abhängig.

**Didaktische Modelle**

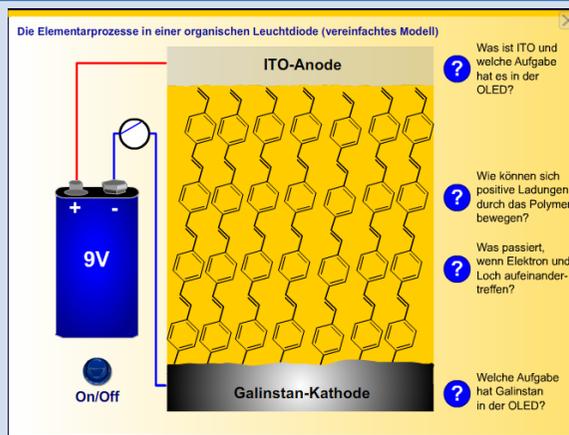


Abb. 77: Einfaches Teilchenmodell der Eigenbau-OLED. Screenshot aus dem Multimedia-Lerntool (→Kap. 4.3, S. 84)

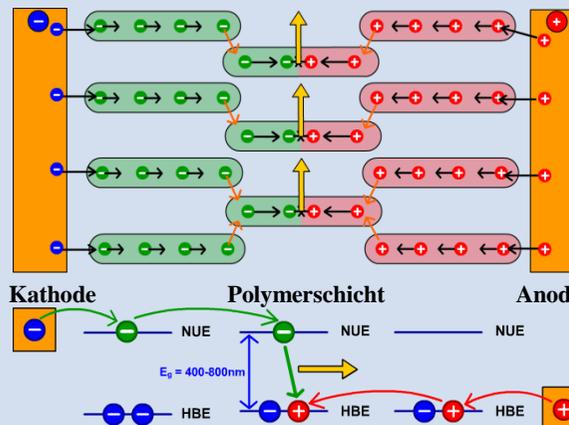


Abb. 78: Elementarprozesse in der OLED in einem einfachen Teilchenmodell (oben) und im Energiestufenmodell (unten).  
NUE: niedrigste unbesetzte Energiestufe  
HBE: höchste besetzte Energiestufe

**Didaktischer Kommentar**

In der SEK I sollten vornehmlich das Experiment und das Phänomen der Elektrolumineszenz im Vordergrund stehen. Daher ist es vertretbar, die theoretische Betrachtung auf die Teilchenebene zu beschränken. Das Modell in Abb. 77 ist hierfür besonders gut geeignet, da es ausgehend vom Experiment die Vorgänge der Elektrolumineszenz in einem Strukturmodell visualisiert. Es ist wichtig auch hier die elektrische Leitfähigkeit als eine makroskopische Eigenschaft zu betonen, die nicht unmittelbar auf einzelne Moleküle übertragen werden kann. Die Darstellung in Abb. 77 ist daher als eine starke Vereinfachung zu betrachten, die aus didaktischen Gründen gewählt wurde. Nach Möglichkeit ist diese mit dem Modell aus Abb. 78 zu ergänzen.

Auf die energetische Betrachtung der Injektionsprozesse unter Einbezug der Energiebarrieren sollte in der SEK I aus zeitlichen und didaktischen Gründen verzichtet werden. Die Rekombination wird vereinfacht als „Zusammenfinden“ der beiden Ladungsträger mit gleichzeitiger Desaktivierung in den Grundzustand vermittelt. Dies vereinfacht das Verständnis, da der Terminus „Rekombinieren“ intuitiv auf das Zurückkombinieren von Elektron und Loch übertragen und der Begriff Exziton vernachlässigt werden kann. Die thermische Desaktivierung kann bereits hier erwähnt werden, sollte aber der Einfachheit halber nicht weiter vertieft werden. Auf die strukturellen Zusammenhänge der Farbigkeit sollte nicht näher eingegangen werden, da die Betrachtung von Chromophoren erst in der SEK II bei der Behandlung der Farbstoffe vorgesehen ist.

**Tabelle 11: Didaktische Reduktion der Fachinhalte zur Elektrolumineszenz in OLEDs für die SEK I**

<sup>35</sup> Der letzte Elementarprozess der Desaktivierung wird der Einfachheit halber zum Schritt der Rekombination hinzugezählt.

### 4.2.2 Für die Behandlung der Elektrolumineszenz in der SEK II

Die relevanten Inhalte zu elektrisch leitfähigen und lichtemittierenden Polymeren für die Sekundarstufe II vertiefen die Erkenntnisse und das Fachwissen der Ausführungen zur SEK I. Die didaktischen Kommentare geben Hinweise auf mögliche Einsätze auch über das Maximalniveau hinaus (z.B. für die universitäre Lehre).

Didaktisch reduzierte Fachinhalte	Didaktische Modelle	Didaktischer Kommentar
<p><i>Elektrische Leitfähigkeit konjugierter Polymere</i></p> <p>In der SEK II bietet es sich je nach Kenntnisstand der Schüler an, die elektrische Leitfähigkeit konjugierter Polymere auch mit dem Energiestufenmodell (angelehnt an das Bändermodell) zu beschreiben. Je mehr Doppelbindungen in einem Molekül in Konjugation stehen, desto dichter liegen die Energiestufen des jeweiligen Moleküls beieinander und desto kleiner ist die Energielücke zwischen der höchsten besetzten und der niedrigsten unbesetzten Energiestufe (Abb. 79). Konjugierte Polymermoleküle weisen keine konkreten Energiestufen auf sondern analog zu den Metallen und Halbmetallen Energiebänder. Die Größe der Bandlücke <math>E_g</math> entscheidet, ob sich der Kunststoff wie ein Isolator (<math>E_g</math> im ultravioletten Bereich), Halbleiter (<math>E_g</math> im sichtbaren Bereich) oder Metall (<math>E_g</math> im infraroten Bereich) verhält.</p> <p>Nun kann auch ein einfaches Erklärungsmodell für die oxidative und reduktive Dotierung konjugierter Polymere eingeführt werden. Demnach erzeugt die Oxidation positive Fehlstellen (positive Polaronen) in der Hauptkette. Diese Fehlstellen führen vereinfacht betrachtet zu einer energetischen Absenkung der unteren Leitungsbandkante (bzw. NUE). Die Reduktion erzeugt hingegen negative Überschussstellen (negative Polaronen) und führt zur energetischen Anhebung der oberen Valenzbandkante (bzw. HBE). In beiden Fällen verkleinert sich die Bandlücke und die Leitfähigkeit des Kunststoffes nimmt zu.</p>	<p style="text-align: center;">Ethen      1,3-Butadien      konjugiertes Oligomer      konjugiertes Polymer</p>	<p>Anstelle des Energiestufenmodells lässt sich optional das Orbitalmodell [120, S. 294f] zur Erklärung der Leitfähigkeit konjugierter Polymere heranziehen. Danach kommt es innerhalb von Kettenabschnitten mit ausschließlich <math>sp^2</math> hybridisierten Atomen durch Kombination der parallel ausgerichteten <math>p_z</math>-Orbitale zu ausgedehnten <math>\pi</math>-Molekülorbitalen, in denen die <math>\pi</math>-Elektronen delokalisiert sind. Die Begriffe höchste besetzte und niedrigste unbesetzte Energiestufe sind dann sinngemäß gegen die Termini HOMO und LUMO auszutauschen.</p> <p>Es ist ratsam, den Schülern die halbleitenden Polymere als durchkonjugiert zu vermitteln. Die effektive Konjugationslänge von ca. 10-15 Wiederholungseinheiten zu thematisieren, führt hier unnötig zu Verständnisproblemen und sollte der Einfachheit halber vernachlässigt werden.</p> <p>Es reicht aus, die Dotierung auf dem beschriebenen Niveau zu behandeln, ohne den Terminus Midgap-Zustand einzuführen. Dies dient ebenfalls der Vereinfachung und verhindert die Überforderung der Schüler über ihre kognitiven Fähigkeiten hinaus.</p>

Tabelle 12: Didaktische Reduktion der Fachinhalte zur elektrischen Leitfähigkeit konjugierter Polymere für die SEK II

**Didaktisch reduzierte Fachinhalte**

*Elementarprozesse der Elektrolumineszenz*

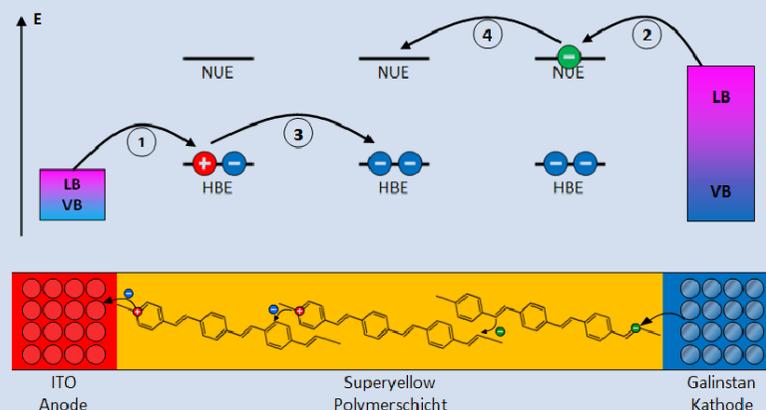
Vertiefend zu den Ausführungen zur SEK I sollten in der SEK II die einzelnen Elementarprozesse detaillierter betrachtet werden. Für die Injektionen der Ladungen müssen Energiebarrieren überwunden werden. Löcher müssen anodenseitig die Energiebarriere zwischen der HBE (bzw. HOMO) des Polymers und dem Leitungsband des ITOs überwinden, während Elektronen kathodenseitig die Energiebarriere zwischen dem Leitungsband der Kathode (Galinstan) und der NUE (bzw. LUMO) des Polymers überwinden müssen (Abb. 80).

Beim Transport der Ladungsträger sollten auch Hoppingprozesse thematisiert werden (Abb. 80), da sie in der polymeren Elektronik eine wichtige Rolle spielen. Das Hopping kann vereinfacht als eine Redoxreaktion zwischen zwei Molekülen verstanden werden. Die Triebkraft für den Prozess entspringt dem elektrischen Feld, das sich über die Diode erstreckt. Je weniger Hoppingprozesse benötigt werden, um die Ladungen aufeinander zuzuführen und je einfacher solch ein Prozess erfolgt, desto effizienter verläuft die Elektrolumineszenz.

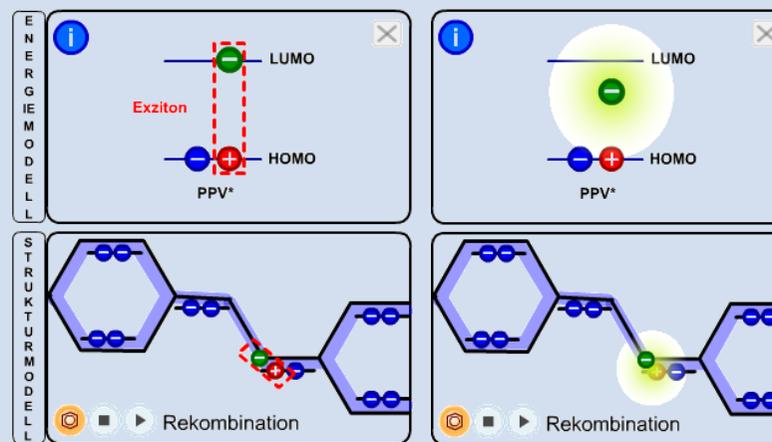
In der SEK II können Rekombination und Desaktivierung als zwei getrennte Teilprozesse betrachtet werden. Ersteres beschreibt die Ausbildung des Exzitons, einem gebundenen Zustand zwischen Elektron und Loch (Abb. 81). Hieran lässt sich die Differenzierung in Singulett- und Triplett-Exzitonen anschließen, um die Vorzüge phosphoreszenter gegenüber fluoreszenter OLEDs zu verdeutlichen.

Neben der strahlenden Desaktivierung (Abb. 81r), kann auch die thermische Deaktivierung oder die Energieübertragung auf Sauerstoffmoleküle mit anschließender Photooxidation betrachtet werden.

**Didaktische Modelle**



**Abb. 80: Ladungsinjektion und Hoppingprozesse in der OLED im Energiestufenmodell (mit Hervorhebung der Energiebänder der Elektroden) und im Strukturmodell.**  
 1) Lochinjektion, 2) Elektroneninjektion, 3) Loch-Hopping, 4) Elektronen-Hopping



**Abb. 81: Rekombination (l) und Desaktivierung (r) in zwei verschiedenen Modellen.**  
 Beide Abbildungen zeigen Screenshots aus dem Multimedia-Lerntool, das im Kapitel 4.3 (S. 84) näher beschrieben ist.

**Didaktischer Kommentar**

Die Betrachtung der Injektionsprozesse auf energetischer Ebene vertieft das Verständnis über die Funktionsweise der OLED. So kann etwa begründet werden, wieso gerade unedle Metalle mit niedriger Austrittsarbeit gute Kathodenmaterialien darstellen. Hierauf aufbauend kann vertieft werden, wie eine Lochinjektionsschicht funktioniert und auf welche Weise weitere Schichten wie ECHBL (electron conducting, hole blocking layer) die Effizienz der OLED steigern können.

Im Zusammenhang der Rekombination ist die Information ausreichend, dass 25% Singulett- und 75% Triplett-Exzitonen gebildet werden, ohne auf die Gründe näher einzugehen. Die Spinstatistik übersteigt den Rahmen der SEK II deutlich und sollte daher nicht thematisiert werden. Stattdessen können die Unterschiede zwischen den beiden angeregten Zuständen  $S_1$  und  $T_1$  verdeutlicht werden, da diese auch in anderen Zusammenhängen (z.B. Photolumineszenz) eine Rolle spielen.

Um die thermische Desaktivierung zu begründen, bedarf es der Betrachtung von Schwingungs-Niveaus, deren Ausprägung wiederum von den Freiheitsgraden des Polymermoleküls abhängt. In der fluoreszenten OLED gehen immerhin 75% der Exzitonen thermisch verloren. Den Schülern sollte klargemacht werden, dass beim Betrieb der OLED kein Stoffumsatz erwünscht ist. Die Photooxidation sollte als Problem behandelt werden, um zu verdeutlichen, weshalb die hermetische Verkapselung der OLED für ihre Lebensdauer von immenser Bedeutung ist.

**Tabelle 13: Didaktische Reduktion der Fachinhalte zur Elektrolumineszenz in OLEDs für die SEK II**

## Didaktisch reduzierte Fachinhalte

## Didaktische Modelle

## Didaktischer Kommentar

*Struktur-Eigenschafts-Beziehungen*

Das zentrale Strukturmerkmal der Moleküle halbleitender Polymere ist das konjugierte Doppelbindungssystem. Dies sollte den Schülern wiederholt verdeutlicht werden. Es sollte auch diskutiert werden, dass die Planarität des Moleküls für die Delokalisation der Elektronen eine wichtige Rolle spielt. Die Moleküle aller gängigen Halbleiterpolymere enthalten daher aromatische Ringe in ihren Wiederholungseinheiten, die die Moleküle in der Ebene stabilisieren und gegenüber chemischen Angriffen unempfindlicher machen.

Die Art des Konjugationssystems beeinflusst die Bandlücke des Moleküls und wirkt sich auf makroskopischer Ebene auf die Leitfähigkeit und die Emissionsfarbe des Polymers aus. An dieser Stelle sollte das Vorwissen aus der Farbstoffchemie reaktiviert und die Abhängigkeit der Bandlücke von der Ausprägung des chromophoren (konjugierten) Systems besprochen werden. Abb. 82 zeigt die Strukturformel von Superyellow<sup>®</sup>. Die Phenylsubstituenten tragen mit einem +M-Effekt zur Vergrößerung des PPV-Chromophors bei. Vereinfacht kann den Schülern vermittelt werden, dass die elektronische Struktur der Hauptkette primär die Bandlücke definiert, während die Seitengruppen diese „fein-tunen“ können.

Die langkettigen Alkylsubstituenten fungieren wie Abstandhalter zu benachbarten Molekülen und verhindern eine Aggregation dieser. Dies erhöht die Löslichkeit des Substrats in unpolaren Lösemitteln. Das ist ein wichtiger Aspekt für die Prozessierung der Polymere.

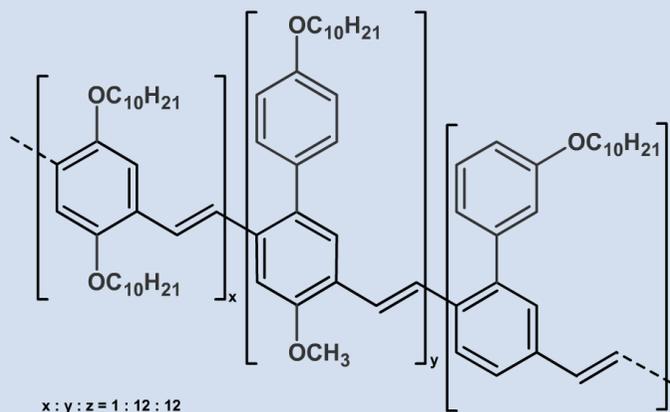


Abb. 82: Strukturformel des Copolymers Superyellow<sup>®</sup>.

Den Aspekt der effektiven Konjugationslänge kann man bei geeigneten Lerngruppen an dieser Stelle aufgreifen, falls die Frage aufkommt, ob der Polymerisationsgrad die Größe der Bandlücke beeinflusst. Tatsächlich bestimmt der Polymerisationsgrad nicht die optischen sondern mehr die filmbildenden Eigenschaften konjugierter Polymere. Da die effektive Konjugationslänge der Polymermoleküle über die Polymerschicht hinweg statistisch verteilt ist, kann mit ihr sehr schön begründet werden, weshalb polymere Emittler breitbandig emittieren, während anorganische LEDs annähernd monochromatisches Licht liefern.

Der Begriff Chromophor ist im Zusammenhang der EL-Polymere bedingt geeignet, da dieser einen Strukturausschnitt bezeichnet, der zur Absorption von sichtbarem Licht führt und die entsprechende Substanz farbig erscheinen lässt. Bei EL-Polymeren interessiert hingegen das Emissionsspektrum, das nicht zwangsläufig mit dem Absorptionsspektrum übereinstimmen muss. Zur Vereinheitlichung ist es jedoch vertretbar Schülern gegenüber auch bei EL-Polymeren von Chromophoren zu sprechen.

Tabelle 14: Didaktische Reduktion der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen halbleitender Polymere für die SEK II

### 4.2.3 Für ein interdisziplinäres Lehr-Lern-Szenario mit Quervernetzung zur Physik und Informatik

OLEDs bürgen ein hohes Motivationspotenzial für Schüler, da sie dieser neuen Technologie bereits heute wegen des Einsatzes in Displays vieler mobiler Hightech-Produkte begegnen. Die Abkürzung OLED setzt sich immer mehr als Modewort für brillante, effiziente und künftig auch transparente oder flexible Bildschirme durch. In diesem Abschnitt werden daher relevante Fachinhalte aus der Physik und Informatik zusammengetragen, die in Zusammenhang mit dem Modell-Display (→Kap. 3.5, S. 58) stehen und sich für ein mögliches interdisziplinäres Schulprojekt eignen.

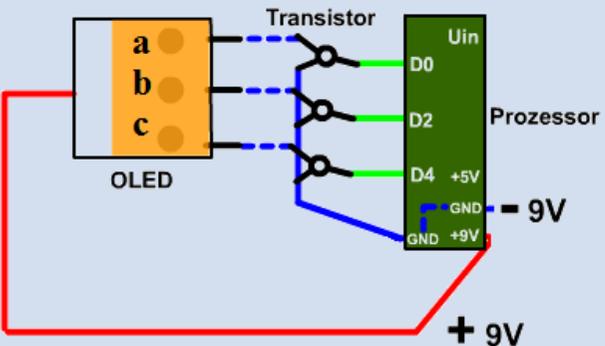
Didaktisch reduzierte Fachinhalte	Didaktische Modelle	Didaktischer Kommentar																																				
<p><i>Matrix Display (Physik)</i>                      Abb. 83 zeigt die Verschaltung der Eigenbau-OLED mit dem Kosmos-Baukasten zum OLED-Display. Es handelt sich um ein sehr rudimentäres Matrix-Display, wobei die Matrix lediglich aus einer Spalte und drei Zeilen besteht. Die drei Emissionskreise (a-c) sind über die blau gestrichelten Zeilenleitungen mit den Transistoren verbunden. Die Spalte stellt das gesamte ITO-Glas der OLED dar, welches mit +9 V Spannung versorgt wird.</p> <p>Wird ein Transistor über die grüne Steuerleitung vom Prozessor angesprochen, so schaltet er die -9 V Schaltspannung, die auf seinem Source (unterer Fuß) anliegt, auf seinen Drain (oberer Fuß) und somit weiter zum Emissionskreis. Dieser beginnt zu leuchten, bis das Steuersignal vom Prozessor wieder von der Leitung genommen wird.</p>		<p>Bei der hier realisierten Verschaltung kann streng genommen nicht von einem Matrix-Display gesprochen werden. Auch die Zuordnung zu einer passiven oder aktiven Matrixsteuerung fällt nicht eindeutig aus. Die Transistorsteuerung spricht für die Zuordnung zur Aktiv-Matrix, jedoch werden hier keine Kondensatoren eingesetzt, was eher einer passiven Matrixadressierung entspricht.</p>																																				
<p><i>Programmierung (Informatik)</i>                      Die Programmierung des Prozessors zur Ansteuerung erfolgt mit der Kosmos-Software. Für die Programmierung einfacher Leuchtfolgen wie wechselnde Leuchtmuster oder eines Lauflichts reichen bereits die drei in Abb. 84 beschriebenen Befehle.</p> <p>Das Beispielprogramm lässt in den Zeilen 2 – 7 die Leuchtkreise a – c nacheinander in Abständen von 250 ms aufleuchten. In Zeile 8 werden mit dem Befehl <i>Portout = 21</i> alle drei Leuchtkreise auf einmal angesprochen. Der Wert ergibt sich aus der Codesumme 1 + 4 + 16 = 21. Nach 250 ms Wartezeit (Zeile 9) werden dann in Zeile 10 alle Leuchtkreise ausgeschaltet (<i>Portout = 0</i>). Das Programm endet mit dem Standardbefehl <i>End</i> in Zeile 11.</p>	<p><b>Abb. 83: Schaltbild für die Integration der Eigenbau-OLED in den Kosmos-Baukasten Microcontroller.</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Code</th> <th>Befehl</th> <th>Bedeutung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td><code>Pdir = 21</code></td> <td></td> </tr> <tr> <td>2</td> <td><code>Portout = 1</code></td> <td>Schaltet die Ausgänge D0, D2, D4 auf Bereitschaft</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td><code>Delay = 250</code></td> <td></td> </tr> <tr> <td>4</td> <td><code>Portout = 4</code></td> <td></td> </tr> <tr> <td>5</td> <td><code>Delay = 250</code></td> <td></td> </tr> <tr> <td>6</td> <td><code>Portout = 16</code></td> <td>Aktiviert die Ausgänge mit der Codesumme x. (Codewerte: D0=1, D2=4, D4=16)</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td><code>Delay = 250</code></td> <td></td> </tr> <tr> <td>8</td> <td><code>Portout = 21</code></td> <td></td> </tr> <tr> <td>9</td> <td><code>Delay = 250</code></td> <td></td> </tr> <tr> <td>10</td> <td><code>Portout = 0</code></td> <td></td> </tr> <tr> <td>11</td> <td><code>End</code></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Code	Befehl	Bedeutung	1	<code>Pdir = 21</code>		2	<code>Portout = 1</code>	Schaltet die Ausgänge D0, D2, D4 auf Bereitschaft	3	<code>Delay = 250</code>		4	<code>Portout = 4</code>		5	<code>Delay = 250</code>		6	<code>Portout = 16</code>	Aktiviert die Ausgänge mit der Codesumme x. (Codewerte: D0=1, D2=4, D4=16)	7	<code>Delay = 250</code>		8	<code>Portout = 21</code>		9	<code>Delay = 250</code>		10	<code>Portout = 0</code>		11	<code>End</code>		<p>Die Schüler kommen vermutlich zuerst auf die Idee, die OLED direkt an die Ausgänge des MP anzuschließen. Die Transistorschaltung sollte dann problemorientiert eingeführt werden. Der MP liefert +5 V Signalspannung, diese ist 1. nicht ausreichend und 2. nur zur Ansteuerung der Anode der OLED geeignet. Bei leistungsstärkeren Lerngruppen können komplexere Verschaltungen realisiert werden, z.B. mit Hilfe des integrierten Mikrofons (→ Kap. 3.6.3, S. 70).</p> <p>Die Programmiersprache ist stark vorstrukturiert und dadurch für Einsteiger gut geeignet. Für erfahrene Schüler können anspruchsvolle Aufgaben erstellt werden, die Sprungbefehle, Variablen oder Falls-Abfragen behandeln.</p>
Code	Befehl	Bedeutung																																				
1	<code>Pdir = 21</code>																																					
2	<code>Portout = 1</code>	Schaltet die Ausgänge D0, D2, D4 auf Bereitschaft																																				
3	<code>Delay = 250</code>																																					
4	<code>Portout = 4</code>																																					
5	<code>Delay = 250</code>																																					
6	<code>Portout = 16</code>	Aktiviert die Ausgänge mit der Codesumme x. (Codewerte: D0=1, D2=4, D4=16)																																				
7	<code>Delay = 250</code>																																					
8	<code>Portout = 21</code>																																					
9	<code>Delay = 250</code>																																					
10	<code>Portout = 0</code>																																					
11	<code>End</code>																																					

Tabelle 15: Didaktische Reduktion der Fachinhalte zur Verschaltung und Programmierung des Modell-OLED-Displays für ein interdisziplinäres Projekt.

### 4.3 Ein multimediales Lerntool zur Elektrolumineszenz in OLEDs 28

Für die Visualisierung chemischer Vorgänge sind Computeranimationen prädestiniert, da vor allem dynamische Prozesse verständlich dargestellt werden können und eine interaktive Auseinandersetzung mit dem Lerninhalt ermöglicht wird. Zudem hat das Medium Computer auf Schüler (immer noch) eine motivierende Wirkung im Kontext von Lernen. Auf die lernpsychologischen und mediendidaktischen Aspekte multimedialen Lernens wurde an anderer Stelle intensiv eingegangen [127].

Das nachfolgende Multimedia-Lerntool wurde im Rahmen dieser Arbeit konzipiert, programmiert, evaluiert und weiterentwickelt. Es ist in drei Abschnitte aufgeteilt und behandelt den Aufbau der Eigenbau-OLED sowie ihre Funktion in einem einfachen und in einem detaillierten Modell. Die Lerneinheit wurde mit Macromedia Flash 8 (jetzt Adobe Flash) erstellt. Flash ist ein weitverbreiteter Standard zur Programmierung und Darstellung multimedialer, interaktiver und animierter Inhalte und kann auf den meisten Betriebssystemen wiedergegeben werden. In den nächsten Abschnitten wird das Lerntool didaktisch vorgestellt. Auf technische Aspekte der Entwicklung und Programmierung wird nicht eingegangen.

#### 4.3.1 Der Start-Bildschirm



Abb. 85: Startbildschirm des Multimedia-Lerntools (l) und eingeblendetes Hilfe-Fenster (r).

Das Lerntool wurde so entwickelt, dass die Bedienung möglichst intuitiv erfolgen kann. So geben sich beispielsweise alle Schaltelemente (Buttons etc.) zu erkennen, sobald man mit dem Mausezeiger darüberfährt. Die gesamte Lerneinheit ist bilingual (auf Deutsch und Englisch) verfügbar. Über die Flaggen-Buttons in der linken oberen Ecke kann jederzeit zwischen den Sprachen gewechselt werden. In der rechten oberen Ecke ist ein Button mit einem Fragezeichen platziert, über welchen man jederzeit die Hilfeseite aufrufen kann (Abb. 85). Diese gibt allgemeine Hinweise zur Bedienung der Animation sowie didaktische und experimentelle Auskünfte zur Eigenbau-OLED. Von der Startseite aus gelangt man zu den drei Bausteinen, die sich mit dem Aufbau und der Funktion der OLED befassen.

### 4.3.2 Der Baustein – Aufbau der OLED



Abb. 86: Aufbau der Eigenbau-OLED vom ersten Schritt (l) bis zur fertigen OLED (r).

In diesem Baustein wird der Aufbau der Eigenbau-OLED in einer schematischen Darstellung schrittweise erklärt. Bei jedem Schritt werden wichtige Zusatzinformationen gegeben und die Funktionen der einzelnen Komponenten erläutert. Auf diese Weise kann sich der Lernende im individuellen Tempo mit den Bestandteilen der OLED vertraut machen und ist auf das Experiment gut vorbereitet. Die Animation beschränkt sich auf die makroskopische Ebene. Es soll primär der Aufbau der OLED als Sandwich aus drei Schichten (Anode:Emitter:Kathode) und die korrekte Verschaltung der OLED mit der Spannungsquelle verdeutlicht werden. Anhand der Animation wird auch ersichtlich, dass die Emission des Lichts von der Rückseite (Glasseite) der OLED erfolgt und die Emissionsfläche sich auf den Bereich zwischen dem Galinstan und der ITO-Schicht<sup>36</sup> beschränkt.

### 4.3.3 Der Baustein – Elementarprozesse im vereinfachten Modell



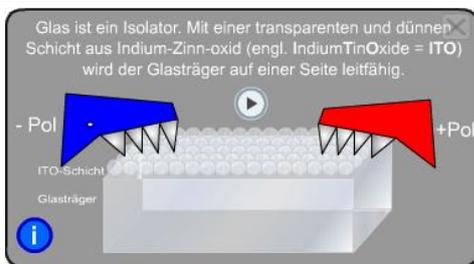
Abb. 87: Elementarprozesse der OLED im einfachen Modell (l). Genauere Betrachtung der Rekombination (r).

Das einfache Erklärungsmodell zeigt den Aufbau der Eigenbau-OLED modellhaft (Abb. 87l). Die Darstellung der 9 V Batterie (einem makroskopischen Objekt) parallel zur Darstellung der

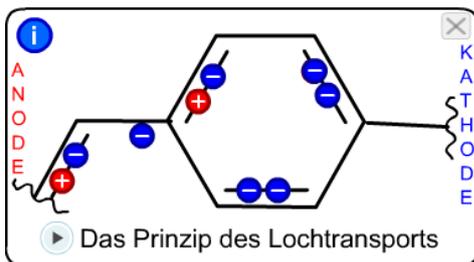
<sup>36</sup> ITO ist in der Fachliteratur gängiger als FTO und wird daher in der Animation stellvertretend anstelle von FTO verwendet.

Polymerschicht auf der Teilchenebene mag didaktisch inkongruent sein. Der Autor entschied sich dennoch für diese Art der Darstellung, um den Lernenden mit möglichst vielen vertrauten Komponenten aus dem Experiment zu konfrontieren.

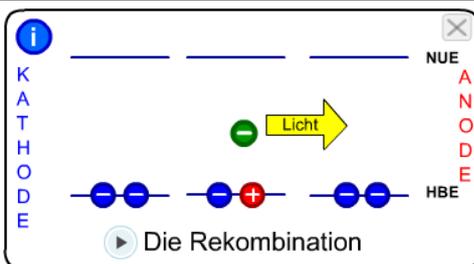
In der schematischen Darstellung der OLED sind die Elektroden vereinfacht als graue Flächen dargestellt, um das Augenmerk der Lernenden auf die Polymerschicht zu lenken. Diese ist mit den Strukturen der PPV-Moleküle<sup>37</sup> hervorgehoben, da sich hier die relevanten Elementarprozesse abspielen. Durch Betätigung des On/Off Buttons wird die Animation gestartet und man kann drei wichtige Elementarprozesse (Injektion, Transport, Rekombination) im Strukturmodell beobachten (Abb. 871). Am rechten Bildschirmrand finden sich vier Leitfragen, über welche der Benutzer zu weiteren Informationen und Teilanimationen zu den Elementarprozessen und den Komponenten der OLED gelangt (Tabelle 16).



*Was ist ITO und welche Aufgabe hat es in der OLED?*  
 In dieser Teilanimation wird dem Lernenden erklärt, dass ITO-Glas aufgrund einer dünnen, transparenten Schicht von Indiumzinnoxid auf einer Seite elektrisch leitfähig ist. Auf die genaue Zusammensetzung des Metalloxids und dessen elektrischen Eigenschaften wird nicht eingegangen.



*Wie können sich positive Ladungen durch das Polymer bewegen?*  
 Um die Fehlvorstellung zu vermeiden, es würden sich Protonen entlang der Polymerketten bewegen, zeigt diese Teilanimation den genauen Vorgang des Lochtransports am Ausschnitt eines PPV-Moleküls. Zu erkennen ist, dass sich Löcher nur indirekt bewegen.



*Was passiert, wenn Elektron und Loch aufeinander treffen?*  
 Das Strukturmodell allein kann nicht erklären, wieso bei der Begegnung von Elektron und Loch Licht emittiert wird. Daher betrachtet diese Teilanimation die Rekombination zusätzlich im Energiestufenmodell und anhand des Grund- und angeregten Zustandes.

Galinstan hat die Aufgabe, Elektronen aus der Spannungsquelle in Polymerelemente zu injizieren. Dabei zeichnet sich die Legierung aus Gallium, Indium und Zinn besonders durch zwei Eigenschaften aus.

1. Das Leitungsband der Galliumatome liegt in der Nähe der  $n_{uE}$ -Energie des verwendeten Polymers. Somit ist die Injektion von Elektronen begünstigt.
2. Die Legierung ist flüssig, sodass ein guter ohmscher Kontakt zwischen der Kathode und der PPV-Schicht gewährleistet ist.

*Welche Aufgabe hat Galinstan in der OLED?*  
 Aus dem Experiment allein wird nicht genau deutlich, weshalb für die Kathode ein flüssiges Metall benötigt wird. Dieses Informationsfenster gibt daher genauere Auskünfte über das Galinstan.

**Tabelle 16: Beschreibung der Teilanimationen zu den vier Leitfragen des einfachen Erklärungsmodells.**

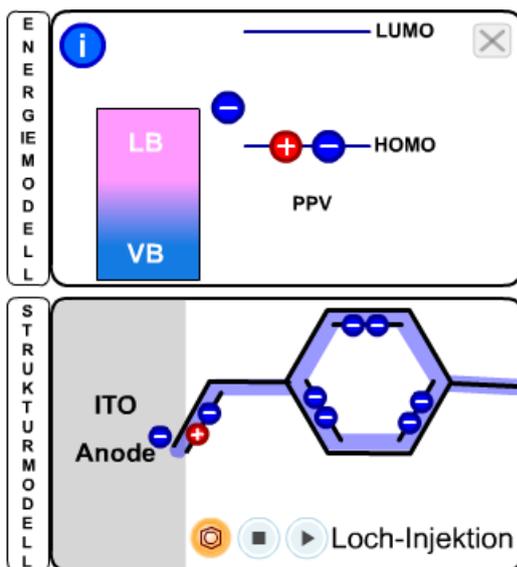
<sup>37</sup> Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Moleküle mit lediglich vier Wiederholungseinheiten abgebildet und ihre Seitengruppen wurden gänzlich weggelassen. Die Moleküle sind zudem so dargestellt, als ob sie von der Anode zur Kathode reichen. Dies ist selbstverständlich eine starke Simplifikation und dient lediglich der leichteren Verständlichkeit.

### 4.3.4 Der Baustein – Elementarprozesse im detaillierten Modell



Abb. 88: Elementarprozesse der OLED im Detailmodell (l). Fokussierung der Prozesse an den Hotspots (r).

Das detaillierte Erklärungsmodell (Abb. 88l) zeigt die Polymerschicht realitätsgetreuer als im einfachen Modell. Durch Betätigen des On/Off Buttons lassen sich auch hier zunächst alle relevanten Elementarprozesse im Strukturmodell beobachten. Zu den im einfachen Erklärungsmodell dargestellten Prozessen kommen in diesem Baustein das Hopping und die thermische Desaktivierung des Exzitons hinzu. Der Hotspot-Button bietet die Möglichkeit, jeden Elementarprozess per Knopfdruck gezielt aufzurufen (Abb. 88r). Die genaue Auseinandersetzung mit der Animation und den Aspekten der Elektrolumineszenz erfolgt auch hier über die Leitfragen am rechten Bildschirmrand. Diese werden in Tabelle 17 genauer erläutert.

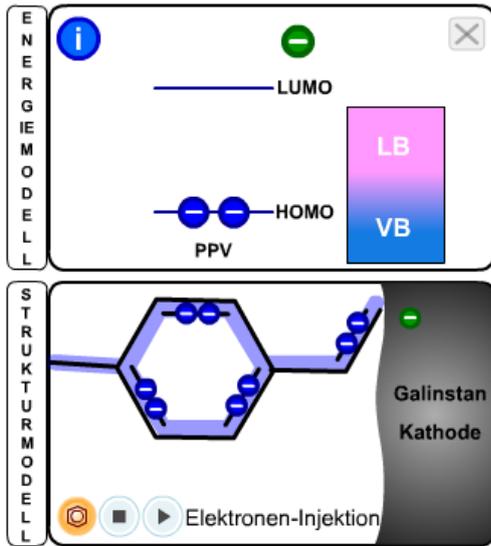


#### Wie erfolgt die Injektion von Löchern?

In dieser Teilanimation wird detailliert erläutert, auf welche Aspekte es bei der Lochinjektion ankommt. Hierzu wird die Polymer-ITO-Schnittstelle parallel am Energie- und Strukturmodell betrachtet. Im Energiemodell wird für ITO das Bändermodell verwendet, da es sich hier um einen (anorganischen) Leiter handelt. Das PPV-Molekül hingegen ist ein organischer Halbleiter und wird im Energiestufenmodell dargestellt. Anstelle der Abkürzungen HBE und NUE werden in Anlehnung an das Orbitalmodell die Termini HOMO und LUMO verwendet<sup>38</sup>. Die parallele Verwendung verschiedener Modelle stellt hohe kognitive Anforderungen an die Lernenden. Aufgrund des starken Visualisierungscharakters des Computers ist dies jedoch vertretbar und bietet die Chance, das Modelldenken bei den Schülern stärker zu fördern. Es ist gerade in der Chemie wichtig, aufzuzeigen, dass in Abhängigkeit des Betrachtungsobjektes unterschiedliche Modelle zur Erklärung von Phänomenen und Vorgängen Anwendung finden.

Tabelle 17: Beschreibung der Teilanimationen zu den fünf Leitfragen des detaillierten Erklärungsmodells.

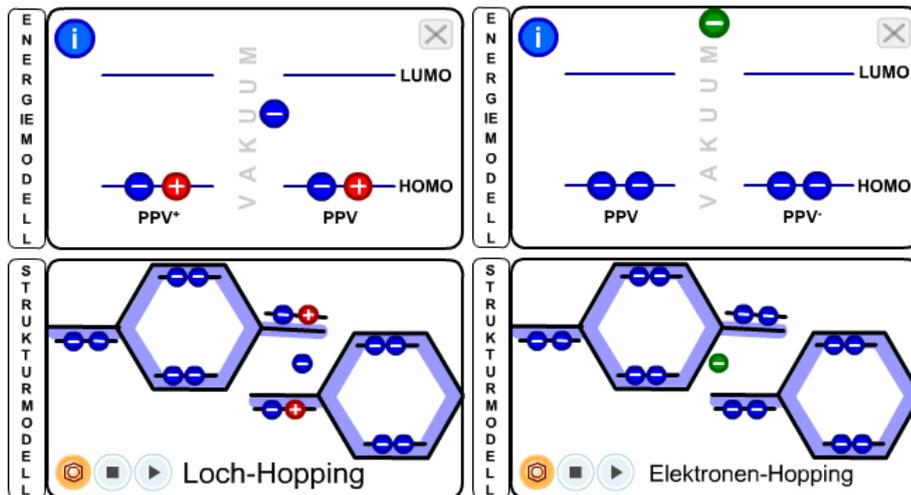
<sup>38</sup> Falls das Orbitalmodell nicht bekannt sein sollte, sollte den Lernenden ein Hinweis zu den Begriffen gegeben werden.



*Wie erfolgt die Injektion von Elektronen?*

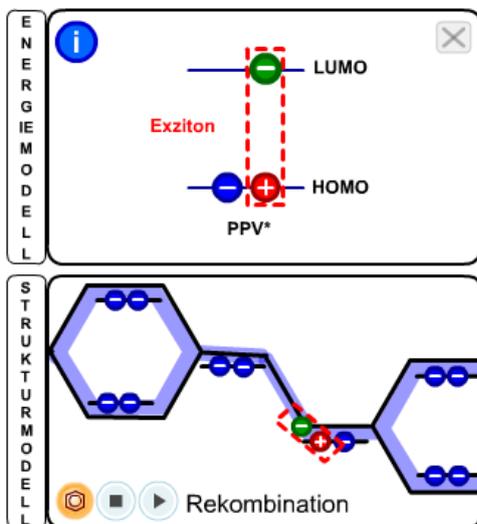
Analog zur Teilanimation der Lochinjektion ist auch die Elektroneninjektion in zwei Modellen dargestellt. Im oberen Modell ist das PPV-Molekül wiederum im Energiestufenmodell abgebildet und das Galinstan im Bändermodell. Bei entsprechenden Vorkenntnissen kann sich der Lernende den Begriff der Injektionsbarriere erschließen. Deutlich wird, wieso diese umso kleiner ausfällt, je näher die obere Leitungsbandkante (Fermi-Niveau) der Kathode an das LUMO des Polymermoleküls liegt. Daher eignen sich unedle Metalle als Kathode.

Mit dem orangenen Button im unteren Modell kann die Visualisierung der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen an- und ausgeschaltet werden. Die Delokalisation ist bewusst in hoher Geschwindigkeit dargestellt, um den Eindruck einer Elektronenwolke zu vermitteln.



*Wie erfolgt der intermolekulare Loch- bzw. Elektronentransport?*

Diese beiden Teilanimationen beschäftigen sich mit dem Hopping-Prozess. Die Übertragung der Ladungen wird vereinfacht als Redoxreaktion zwischen PPV-Molekülen beschrieben. Es wird betont, dass das Hopping energetisch erschwert ist, da die Moleküle nur schwach miteinander in Wechselwirkung stehen.



*Wie erfolgt die Rekombination?*

Auch bei der Rekombination werden die Vorgänge parallel auf struktureller und energetischer Ebene betrachtet. Im Vergleich zum einfachen Erklärungsmodell wird hier auch die Ausbildung des Exzitons betrachtet. Der Terminus wird vereinfacht mit dem Begriff des Elektron-Loch-Paares gleichgesetzt. Die Animation fasst den Schritt der Desaktivierung zur Rekombination hinzu. Dies widerspricht zwar den wissenschaftlichen Ansichten, ist jedoch aus Gründen der Vereinfachung durchaus vertretbar. Die Konkurrenz zwischen strahlender und thermischer Desaktivierung wird kurz aufgegriffen und mit den eingeschränkten Freiheitsgraden des Moleküls in Verbindung gebracht. Es wird erläutert, dass bei der Rekombination insgesamt die Energie zwischen dem LUMO und HOMO des Polymermoleküls frei wird.

Tabelle 17: Beschreibung der Teilanimationen zu den fünf Leitfragen des detaillierten Erklärungsmodells.

### 4.3.5 Didaktische Analyse und Evaluation des Lerntools

Das Multimedia-Lerntool zur Elektrolumineszenz in OLEDs setzt bereits einige Kenntnisse beim Lernenden voraus. So sollten beispielsweise die Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren und das Energiestufenmodell bekannt sein. Die Lerneinheit ist daher für Schüler und Studenten konzipiert, die sich bei geeigneten Vorkenntnissen vertieft mit diesem Thema auseinandersetzen möchten bzw. sollen. Die Lerneinheit baut direkt auf die Eigenbau-OLED auf, so dass sie im Anschluss an das Experiment dazu genutzt werden kann, um die theoretischen Inhalte der Elektrolumineszenz möglichst schüleraktiv zu erschließen. Für die weitere Entwicklung des Lerntools wurden bereits Animationen zur elektrischen Leitfähigkeit konjugierter Polymere<sup>39</sup> und der Ausbildung von Energiebändern in solchen Molekülen<sup>30</sup> implementiert, welche in das Lerntool noch eingebettet werden müssen. Geplant ist weiterhin ein Button mit der Aufschrift „Modellkritik“. Dieser soll die Lernenden mit Fragestellungen konfrontieren und zu eigenen Fragestellungen anregen, die zu einer kritischen Auseinandersetzung mit diesem Lerntool und Computermodellen allgemein auffordern.

Jahr	Monat	Zugriffe
2009	12	44
2010	1	60
2010	2	76
2010	3	65
2010	4	51
2010	5	49
2010	6	21
2010	7	23
2010	8	23
2010	9	77
2010	10	27
2010	11	67
2010	12	32

**Tabelle 18: Zugriffe auf die OLED-Animation in 2010.**

Um das Multimedia-Lerntool einer möglichst breiten Gruppe kostenlos zur Verfügung zu stellen, wurde dieses auf der Webseite der Wuppertaler Chemiedidaktik veröffentlicht [128] und in fachdidaktischer Literatur publiziert [11,26]. Tabelle 18 listet die Webseitenzugriffe auf die Animation für das Jahr 2010 auf<sup>39</sup>. Die meisten Zugriffe erfolgten im September 2010, nachdem die Eigenbau-OLED und das Multimedia-Lerntool auf der 26. Fortbildungsveranstaltung der Fachgruppe Chemieunterricht der GDCH in Dortmund vorgestellt wurden. Im Laufe des Jahres 2010 wurde insgesamt ca. 550-mal auf das Lerntool zugegriffen. In Feedbackgesprächen mit den Fachkräften wurde deutlich, dass die Multimediaeinheit das Verständnis der relativ komplexen Vorgänge auf der Teilchenebene sehr vereinfacht und daher als ein Gewinn für den Chemieunterricht angesehen werden kann. Der Einsatz der Animationen erfolgte in der Regel im Lehrervortrag, da es für eine schüleraktive Auseinandersetzung mit dem Lerntool an geeigneten Aufgabenstellungen fehlte<sup>40</sup>. Aus diesem Grund wurden Arbeitsblätter für die curriculare Einbindung des Lerntools entwickelt, die im Kap. 4.4.2 (S. 92) gesondert vorgestellt werden.

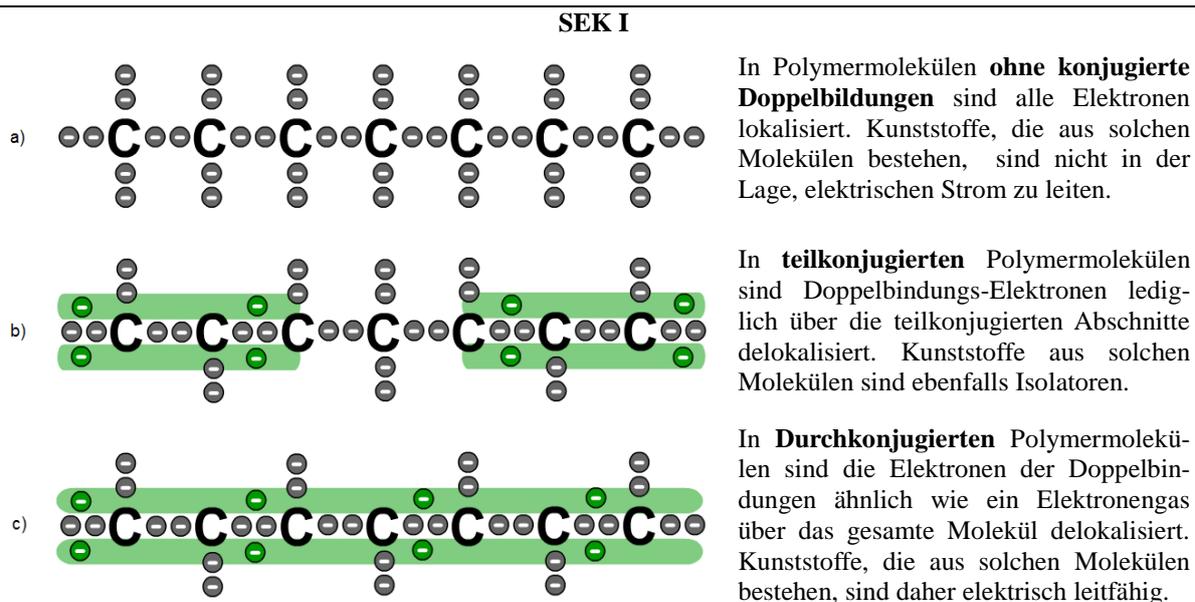
<sup>39</sup> Das Zählverfahren differenzierte nicht zwischen neuen und wiederholten Seitenzugriffen.

<sup>40</sup> Es ist zu empfehlen, die Lernenden mit geeigneten Arbeitsaufträgen durch die Lerneinheit zu leiten, da die meisten Schüler mit einer zu offenen Aufgabenstellung vermutlich überfordert sein werden.

## 4.4 Weitere didaktische Lehr-Lern-Materialien

### 4.4.1 Eigenentwickelte Lern- und Anschauungsmodelle <sup>☞31-37</sup>

Neben dem multimedialen Lerntool wurden auch statische Anschauungsmodelle in Form von Abbildungen für die Verwendung in Printmedien wie Arbeitsblätter oder Zeitschriftenbeiträge entwickelt. Es handelt sich dabei um didaktische Reduktionen, die teilweise bis auf das Niveau der Unterrichtsinhalte der SEK I hinunter reichen. Nachfolgend werden diese Modelle vorgestellt und erläutert.

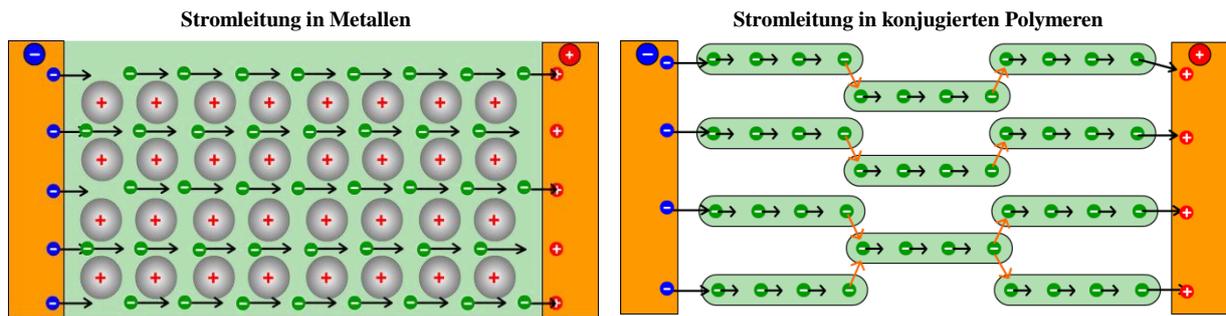


**Abb. 89: Einfaches Modell zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit von Polymeren.** Dargestellt ist ein Ausschnitt des jeweiligen Molekül-Rückgrats; ● lokalisiertes Elektron ● delokalisiertes Elektron ■ Bereich der Delokalisation

Abb. 89 zeigt ein sehr einfaches Modell für die Erklärung der elektrisch-isolierenden Eigenschaft nicht-konjugierter (a) und teilkonjugierter Polymere (b) und der elektrischen Leitfähigkeit durchkonjugierter Polymere (c). Dieses Modell betrachtet jeweils das Polymer-Rückgrat und vernachlässigt die Substituenten. Das Modell basiert auf die bekannte Lewis- bzw. Valenzstrichformel, wobei anstelle der üblichen Striche alle Elektronen als kleine Kreise mit einem Minuszeichen aufgeschrieben werden. Die Elektronen der C-C-Einfachbindungen sind grau dargestellt. Diese halten das Rückgrat zusammen und sind daher fest am Platz lokalisiert. Die Elektronen der C-C-Doppelbindungen sind grün dargestellt. Sie sind innerhalb eines konjugierten Abschnittes delokalisiert (grüne Fläche).

Dieses Modell greift die Schülervorstellung des Elektronengases in Metallen auf und erklärt analog zu dieser die elektrische Leitfähigkeit in konjugierten Polymeren. Die Darstellung der Doppelbindungen (grüne Elektronen) ober- und unterhalb der Einfachbindungen (graue Elektronen) ist dabei an die Orbitaldarstellung angelehnt. Die grünen Flächen entsprechen den beiden Orbitalloben des energieärmsten bindenden  $\pi$ -Molekülorbitals. Dennoch verzichtet das Anschauungsmodell auf den Formalismus und die Terminologie des Orbitalmodells.

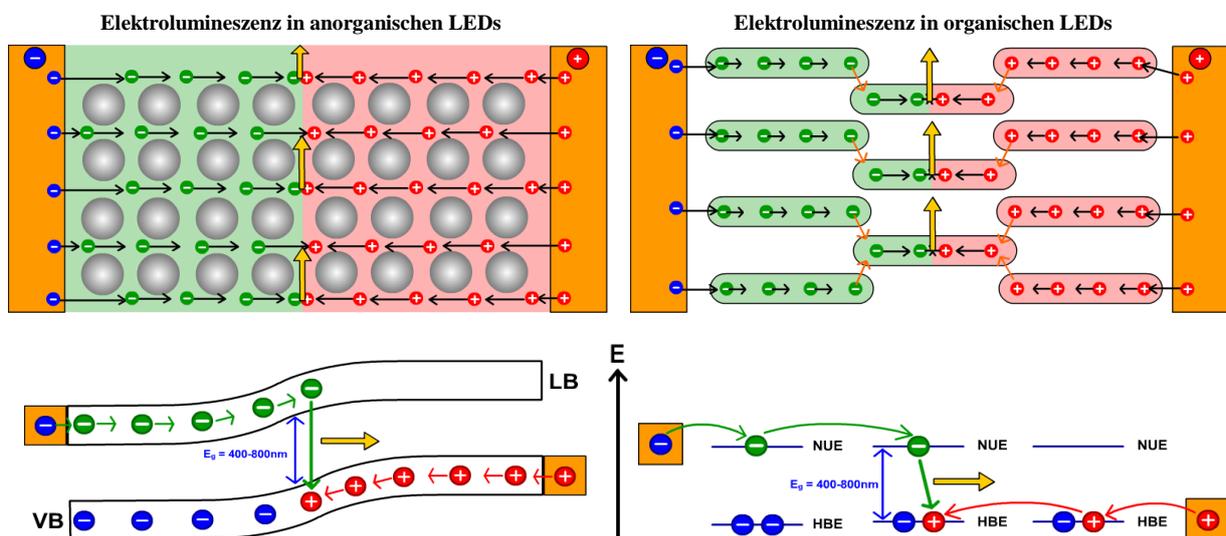
SEK II



**Abb. 90: Modell der Stromleitung durch eine Stoffportion eines Metalls (l.) und eines konjugierten Polymers (r.)**  
 ⦿ Atomrumpf ⦿ Kathodenelektron ⦿ delokalisiertes Elektron ⦿ Loch ⦿ Bereich der Delokalisation ⦿ Polymermol.

In Abb. 90 wird die Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit von einzelnen Molekülen (Teilchenebene) zu einer Stoffportion (Stoffebene) angedeutet. Dabei wird erneut der Vergleich zu den Metallen gezogen. Das Modell legt den Fokus auf den Bereich der Delokalisation der Elektronen und veranschaulicht den gehemmten Ladungstransport in der Polymerphase. Es werden die Hoppingprozesse (rote Pfeile in Abb. 90r) eingeführt, die vereinfacht als Begründung für eine verhältnismäßig schlechte elektrische Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren im Vergleich zu Metallen aufgeführt werden können. In diesem Modell sind die Polymermoleküle vereinfacht als Stäbchen gezeichnet, da vorausgesetzt wird, dass die Struktur-Eigenschafts-Beziehung konjugierter Polymere nach Abb. 89 bekannt ist.

SEK II+



**Abb. 91: Modell der Elektrolumineszenz in anorganischen (l.) und organischen (r.) LEDs.** Jeweils im Strukturmodell (oben) und im Energieband- bzw. Energiestufenmodell (unten). ⦿ Halbleiter-Atom ⦿ Elektron niedriger Energie (VB/HBE) ⦿ Elektron höherer Energie (LB/NUE) ⦿ Loch ⦿ Lichtemission VB: Valenzband LB: Leitungsband NUE: niedrigste unbesetzte Energiestufe HBE: höchste besetzte Energiestufe

Für die Behandlung der Elektrolumineszenz wird das in Abb. 91 aufgeführte Modell vorgeschlagen. Es stellt analog zum Multimedia-Lerntool die Elementarprozesse parallel in einem Strukturmodell (oberer Teil) und einem Energiemodell (unterer Teil) dar. Vergleichend ist hier

die Elektrolumineszenz in halbleitenden LEDs aufgeführt, um die Unterschiede in beiden Halbleiterarten aufzuzeigen. Die Injektionsprozesse an den Elektroden weisen in der anorganischen LED nur geringe Energiebarrieren auf (gekennzeichnet durch die annähernd lückenlose Anbindung der Elektroden-Niveaus an die Energiebänder des Halbleiters). Hingegen unterliegen die Injektionsprozesse im organischen Halbleiter relativ hohen Energiebarrieren (gekennzeichnet durch die Lücken zwischen den Molekülen und den Elektroden im Strukturmodell sowie den geschwungenen Pfeilen im Energiemodell). Der Transport der Ladungsträger im Halbleiter erfolgt ebenfalls annähernd barrierefrei, während die Ladungsträger im organischen Halbleiter die zwischenmolekularen Energiebarrieren via Hoppingprozesse überwinden müssen (gekennzeichnet durch die roten Pfeile im Strukturmodell und durch geschwungene Pfeile im Energiemodell).

#### 4.4.2 Prozess- und kompetenzbezogene Arbeitsblätter zur EL in der OLED<sup>38</sup>

Es wurden Arbeitsblätter mit kompetenzbezogenen Aufgaben zur Organisation des Lernprozesses der Schüler entwickelt. Die Materialien beziehen sich sowohl auf das low-cost Experiment als auch auf das in Kap. 4.3 (S. 84) vorgestellte Multimedia-Lerntool. Der Einsatz der Arbeitsblätter empfiehlt sich daher im Rahmen einer Unterrichtseinheit, bei der zunächst das Experiment mit den Schülern durchgeführt wird. Anschließend helfen die Aufgaben dabei, die Schüler durch die theoretischen Grundlagen der Elektrolumineszenz zu führen und das Lerntool strukturiert durchzuarbeiten. Eine entsprechende Unterrichtseinheit wird in Kap. 4.5 (S. 94) vorgeschlagen. Die Arbeitsblätter finden sich zusammen mit den antizipierten Lösungen im Anhang (S. 120) sowie auf der DVD<sup>38</sup>. In der nachfolgenden Tabelle werden alle Aufgaben der Arbeitsblätter didaktisch analysiert und in die prozessbezogenen Kompetenzbereiche [129] (→ Anhang S. 118) sowie in die drei Anforderungsbereiche [130] eingeordnet.

Aufgabe	Didaktischer Kommentar	Prozessbezogene Kompetenzen und Anforderungsbereiche
A1 1-3)	Das Arbeitsblatt 1 hilft den Schülern, sich auf das Experiment vorzubereiten. Die Aufgaben beziehen sich auf das online verfügbare Video [128] zum Bau der low-cost OLED und erfordern lediglich eine Reproduktion der im Video gezeigten Inhalte (AB1). Die vertiefte Auseinandersetzung mit dem Video macht die Lernenden im Vorfeld mit den Arbeitsschritten und Komponenten der OLED vertraut und entlastet so die Unterrichtsstunde, in der die OLED gebaut wird.	AB: 1
A2 1)	Es wird vorausgesetzt, dass den Schülern sowohl die Polymer-Schreibweise mit eckigen Klammern als auch die verkürzte Strukturschreibweise geläufig ist. Dann erfordert 1a) lediglich die Anwendung des Wissens auf drei Beispiele (AB1). 1b) erfordert die Reaktivierung des Fachbegriffs „konjugierte Doppelbindung“ und dessen Anwendung auf die drei dargestellten Molekülausschnitte (AB2). Somit fällt 1b) in PE3.	PE3 AB: 1, 2

**Tabelle 19: Didaktische Analyse der Arbeitsblätter zur EL in der OLED und Zuordnung der Aufgaben in prozessbezogene Kompetenzbereiche.** A1-A3: Arbeitsblätter 1-3; AB1-3: Anforderungsbereiche 1-3 nach [130]; PE/ PK/ PB: Prozessbezogene Kompetenz in der Erkenntnisgewinnung/ Kommunikation/ Bewertung nach [129].

Aufgabe	Didaktischer Kommentar	Prozessbezogene Kompetenzen und Anforderungsbereiche
A2 2)	Die 2. Aufgabe erfordert die Aneignung des vorgestellten Modells zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit und die Anwendung dessen auf die drei Polymere der 1. Aufgabe. Dies spricht die Kompetenzbereiche PE8 und PB7 an. Aufgrund der Transferleistung ist die Aufgabe dem AB2 zuzuordnen. Ziel der Aufgabe ist die Vermittlung des Struktur-Eigenschaftsprinzips am Beispiel des Polypyrrol-Moleküls, dessen konjugiertes Doppelbindungssystem zu einer elektrischen Leitfähigkeit führt.	PE8, PB7 AB: 2
A3 1)	1a) erfordert die Kenntnis und die Reaktivierung der Nomenklatur organischer Moleküle. Ziel der Aufgabe ist die Beschäftigung mit dem Molekül (AB1). In 1b) wird die Aufstellung einer eigenen Hypothese bzw. Begründung verlangt (AB2). Es werden die Kompetenzbereiche PK1 und PK2 angesprochen. Die Intention ist es, den Fokus auf das konjugierte Rückgrat zu legen und zu betonen, dass die Seitengruppen wenig Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften des Polymers haben. In wie weit auf die Funktion der Substituenten eingegangen wird, ist dem Lehrer überlassen.	PK1, PK2 AB: 1, 2
A3 2)	Die Aufgabe 2) hat das Ziel, die Schüler mit der tatsächlichen Größe von Polymermolekülen zu konfrontieren. Dies ist wichtig, da im Lerntool zur Veranschaulichung Moleküle mit nur 4-6 Repetiereinheiten dargestellt sind. Die Aufgabe spricht PE4 an und gehört zum AB1.	PK4 AB: 1
A3 3)	Aufgabe 3) erfordert eine konzentrierte Auseinandersetzung mit dem Lerntool, wodurch sich die Lernenden mit diesem vertraut machen. Die zu erbringende kognitive Leistung ist der Transfer der Informationen aus dem dynamischen Computermodell auf das statische Modell. Die Aufgabe spricht PK6 und PK7 an und gehört zum AB1.	PK6, PB7 AB: 1
A3 4)	Durch den Vergleich beider Modelle (AB1) in Aufgabe 4) gelangen die Schüler im Sinne der Progression auf eine höhere Abstraktionsebene. Hier wird der Kompetenzbereich PE3 und PK4 angesprochen.	PE3, PK4 AB: 1
A3 5-6)	Aufgabe 5) dient der strukturierten Auseinandersetzung mit dem Detailmodell des Lerntools und fixiert alle Elementarprozesse, die in der OLED ablaufen (AB1). In Aufgabe 6) werden dann nur die Elementarprozesse der Elektrolumineszenz aufgegriffen und müssen auf das statische Modell übertragen werden (AB2). Die angesprochenen Kompetenzbereiche sind PK6 und PB7.	PK6, PB7 AB: 1, 2
A3 7)	Diese Aufgabe erfordert ein vertieftes Verständnis der Zusammenhänge der Elektrolumineszenz auf energetischer Ebene. Für ihre Beantwortung muss der Schüler das (relativ) anspruchsvolle Energiediagramm (mit Begriffen wie Fermi-Niveau, HOMO, LUMO) erfassen und selbstständig den dargestellten Prozess der Lochinjektion über eine Lochinjektionsschicht erkennen. Am Ende muss er aus den Zusammenhängen zu einer plausiblen Erkenntnis gelangen, welche den Vorteil des HILs erklärt. Die Aufgabe ist daher dem AB3 zuzuordnen und spricht die Bereiche PE8, PK4 und PB7 an.	PE8, PK4, PB7 AB: 3
A3 8-9)	Die letzten beiden Aufgaben des 3. Arbeitsblattes beziehen sich auf das Experiment und sind gut als Hausaufgabe geeignet. Durch das Auftragen der Daten und der Erstellung der I/U-Kennlinien (PK6) können die Schüler die Güte ihrer OLED als Halbleiterdiode charakterisieren (AB1). Eine Halbleiterzelle erzeugt eine exponentielle Kurve, eine Ohmsche Zelle hingegen einen linearen Verlauf. In 9) geht es um die Abschätzung der Effizienz der Eigenbau-OLED. Da die Leuchtdichte nicht ohne weiteres messbar ist, werden für die Berechnung Leuchtdichten nach persönlichem Empfinden abgeschätzt. Hier geht es nicht um die exakte Quantifizierung der Effizienz sondern um die Größenordnung, in welcher die Eigenbau-OLED rangiert. Diese liegt bis zu fünf Zehnerpotenzen unterhalb der Effizienzen industriell gefertigter OLEDs und führt vor Augen, dass die Performance einer OLED nicht allein von der Wahl der Materialien sondern auch von der Bauteilfertigung und weiteren Faktoren abhängt.	PE6 AB: 1

Fortsetzung der Tabelle 19

## 4.5 Didaktisches Konzept für eine Unterrichtsreihe „vom Plexiglas zur OLED“

Unter Berücksichtigung des Kernlehrplans (G8) der gymnasialen Oberstufe in NRW wurde ein Unterrichtsgang für das zweite Qualifikationsjahr (ehemals 13. Klassenstufe) entwickelt. Das vorgegebene Leitthema der finalen Jahrgangsstufe lautet „Chemische Forschung – Erkenntnisse, Entwicklungen und Produkte“ und soll den Schülern Einblicke in ein aktuelles, chemisches Forschungsgebiet geben. Das Leitthema soll nach Vorgaben unter Einbezug mindestens eines Themenfeldes und eines Theoriekonzeptes aus Tabelle 20 unterrichtet werden, wobei auch weitere Themenfelder in die Auswahl mit einbezogen werden können.

Themenfelder				
A	Farbstoffe und Farbigekeit			
B	Pharmaka und Drogen			
C	Natürliche und synthetische Werkstoffe			
D	Weiterentwicklung und Optimierung eines Anwendungsproduktes			
E	Ein technisches Produktionsverfahren			
F	Analytische Verfahren in der Anwendung			
G	Energie: Quellen – Nutzung – Umweltbelastung			
H	Unsere Nahrungsmittel: Herstellung, Analyse, Struktur und Abbau im Organismus			
I	Umweltchemie: Wasser, Luft und Boden			
J	Naturstoffe und ihre Bedeutung			
K	Nachwachsende Rohstoffe			
L	...			

Theoriekonzepte				
<b>Das aromatische System</b>	<b>Die koordinative Bindung</b>	<b>Kristalline und nicht kristalline Festkörperstrukturen</b>	<b>Makromoleküle</b>	<b>Energetik</b>
Modellvorstellung zum Verständnis wichtiger organischer Verbindungen	Modellvorstellung zum Verständnis komplexer Verbindungen	Prinzipien für den Aufbau vieler Stoffe	Bausteine vieler Natur- und Kunststoffe	Ein wichtiges Prinzip zum Verständnis von Energieumwandlungen und der Steuerung chem. Reaktionen

**Tabelle 20: Themenfelder und Theoriekonzepte für das 2. Qualifikationsjahr der gymnasialen Oberstufe nach dem NRW-Kernlehrplan für Chemie in der SEK II [131, S. 37].**

Das vorgeschlagene Unterrichtskonzept „Vom Plexiglas zur OLED“ verbindet die Themenfelder „*Farbstoffe und Farbigekeit*“ und „*Natürliche und synthetische Werkstoffe*“ sowie die Theoriekonzepte „*Das aromatische System*“ und „*Makromoleküle*“. Dadurch ist es möglich, die Unterrichtsreihe sowohl an die Kunststoffe als auch an die Farbstoffe anzugliedern. Mit der organischen Leuchtdiode bzw. ihrer Anwendung in ultraflachen, brillanten und hocheffizienten Displays wird die Reihe von einem aktuellen und hochmotivierenden Kontext begleitet. Der Unterrichtsgang ist in drei Phasen gegliedert. In der 1. Phase erfolgt der Einstieg in das Thema und die Reaktivierung der „klassischen“ Kunststoffe. In der 2. Phase wird das Strukturmerkmal der Moleküle elektrisch leitfähiger Polymere erarbeitet. Die 3. Phase behandelt dann die Elektrolumineszenz in halbleitenden Polymeren für OLEDs. Das Konzept empfiehlt eine methodische Vorgehensweise. Es soll jedoch nicht bindend sein. Vielmehr soll der Lehrer nach eigenem Ermessen und in Anpassung an die jeweilige Lerngruppe die sachlogisch aufgeführten Inhalte auch über andere Methoden vermitteln können.

#### 4.5.1 Phase 1: Einstieg und Reaktivierung der (klassischen) Kunststoffe

Für einen motivierenden Einstieg in die Unterrichtsreihe empfiehlt sich die Präsentation eines kurzen Videoausschnittes über ein flexibles OLED-Display z.B. von Samsung<sup>39</sup> [132]. Das Video fasziniert nicht nur die Schüler, sondern weckt auch das Interesse für die Thematik<sup>41</sup>. Dieser Einstieg kann dazu genutzt werden, mit den Schülern gemeinsam einen Anforderungskatalog an ein solches Display zu erstellen. Es ist zu erwarten, dass eine Vielzahl an Kriterien genannt wird. Einige Stichpunkte seien beispielhaft zusammengetragen:

- nicht aus Glas, - aus Plastik/ Kunststoff, - flexibler Stoff, - muss Leuchten,
- Umwandlung von elektrischer Energie in Licht, - verschiedene Farben,
- elektrische Leitfähigkeit, - Verschaltung, - Elektronik, Pixel, RGB, etc.

Im Anschluss sollte der Lehrer kurz über den Beitrag der Chemie zur OLED informieren. Dieser liegt hauptsächlich in den werkstofflichen Eigenschaften (Flexibilität u.a.) und in den optoelektronischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Lichtemission) des verwendeten Leuchtstoffes. Auch die Beiträge der Physik bzw. Elektrotechnik zur Verschaltung und Ansteuerung von OLED-Pixeln sollten zur Betonung des interdisziplinären Charakters der Thematik genannt aber nicht weiter vertieft werden. Es sollte nun der Hinweis folgen, dass in der OLED die Umwandlung von elektrischer Energie in Lichtenergie mithilfe spezieller Kunststoffe<sup>42</sup> erfolgt, was beim Schüler einen kognitiven Konflikt auslöst, weil Kunststoffe den Schülern aus dem Alltag meist als Isolatoren (z.B. für Kabelummantelung etc.) bekannt sind. Diesen Konflikt sollte der Lehrer sich zunutze machen, um auf die zentrale Problemfrage hinzuführen:

**Problem:** „Welche strukturellen Eigenschaften muss ein Kunststoff aufweisen, um elektrische Energie in Licht umzuwandeln?“

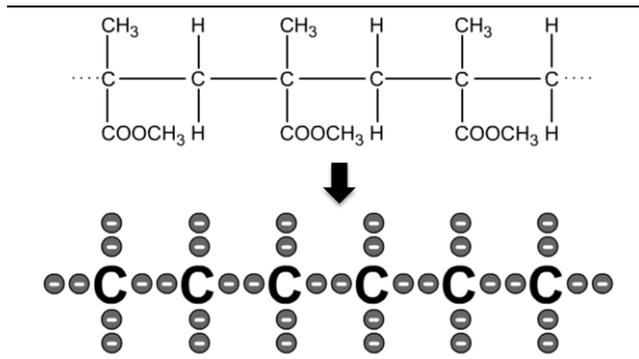
Aus didaktischen Gründen sollte diese Frage vom Lehrer in die zwei Teilprobleme

1. „elektrische Leitfähigkeit“ und
2. „Fähigkeit zur Lichtemission“ aufgeteilt werden.

Es beginnt nun die erste Erarbeitungsphase der Unterrichtsreihe, bei der das Schülerwissen über die Kunststoffe unter dem Gesichtspunkt der elektrischen Leitfähigkeit reaktiviert wird. Polymere wie Polyethylen sollten den Schülern zu diesem Zeitpunkt aus der SEK I bekannt sein. Für die experimentelle Unterstützung dieser Phase ist vorgesehen, im Schülerversuch eine PMMA-Scheibe nach dem Kammergießverfahren [120, S. 270-271] herzustellen (→Anhang S. 129<sup>40</sup>). Der elektrische Widerstand der Scheibe wird gemessen.

<sup>41</sup> Dies konnte mehrfach in den Workshops der Wuppertaler *Chemie-Labothek* und bei Vorträgen bestätigt werden.

<sup>42</sup> Aus didaktischen Gründen sollten die Small Molecules unerwähnt bleiben, da die Progression der Unterrichtsreihe auf der logischen Verknüpfung der strukturellen Merkmale von Halbmetallen, Kunststoffen und Farbstoffen zu halbleitenden, makromolekularen Farbstoffen für OLEDs beruht.



**Abb. 92: Einfaches Modell zur Erklärung der Isolatoreigenschaft von PMMA.** Der Ausschnitt aus der Polymerstruktur wird in ein einfaches Modell überführt, welches nur die Hauptkette und die zugehörigen Valenzelektronen betrachtet.

Für die Deutung der Isolator-Eigenschaft von PMMA wird ein Vergleich zu den Metallen gezogen, da diese den Schülern als typische elektrische Leiter bekannt sind. Es wird das Elektronengasmodell reaktiviert. Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen beruht auf ein Elektronengas, welches aus den „freien“ Valenzelektronen der Metallatome im Kristallgitter gebildet wird.

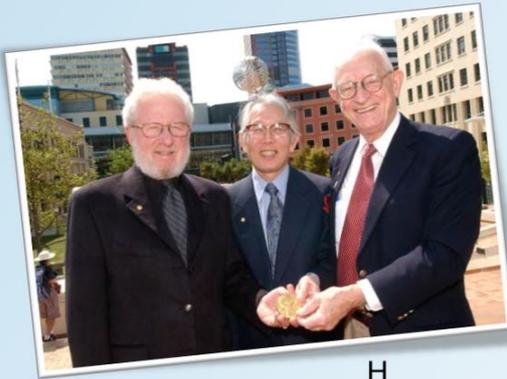
Es folgt die Hypothese, dass die „klassischen“ Kunststoffe kein solches Elektronengas aufweisen. Zur Überprüfung der Hypothese wird das in Abb. 92 dargestellte, einfache Modell eingeführt. Es überführt die Valenzstrichformel von PMMA in eine Darstellung, in der die Seitengruppen des Polymermoleküls vernachlässigt sind. Für die elektrische Leitfähigkeit kommt es in erster Linie auf den Ladungstransport entlang der Hauptketten an. Im Modell sind die Valenzelektronen als kleine Kreise mit einem Minuszeichen dargestellt. So wird deutlich, dass alle Valenzelektronen im Molekül C-C- oder C-H-Einfachbindungen ausbilden. Diese Elektronen sind nicht „frei“ und können nicht zur Ausbildung eines Elektronengases und somit nicht zur elektrischen Leitfähigkeit des Kunststoffes beisteuern. Die Hypothese wird beispielhaft bestätigt. Im Anschluss können weitere Strukturen von „klassischen“ Polymeren wie PE oder PVC unter dem Aspekt der elektrischen Leitfähigkeit betrachtet werden.

#### 4.5.2 Phase 2: Das Strukturmerkmal elektrisch leitfähiger Polymere

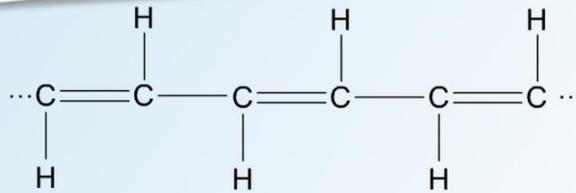
In der zweiten Erarbeitungsphase der Unterrichtsreihe wird die Lösung für das erste Teilproblem („*elektrisch leitfähige Polymere*“) erörtert. Hierzu kann mit der Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahre 2000 (Abb. 93) eingestiegen werden. Dies betont die Aktualität des Themas<sup>43</sup>. Über die Betrachtung von Polyacetylen als Prototyp eines leitfähigen Polymers wird das molekulare Strukturmerkmal für die elektrische Leitfähigkeit von Kunststoffen erschlossen: ein System konjugierter Doppelbindungen, das sich über das gesamte Molekül erstreckt. Es wird der Begriff „*konjugiertes Polymermolekül*“ eingeführt.

<sup>43</sup> Der Lehrer sollte darauf hinweisen, dass der Nobelpreis stets für Grundlagenforschungen vergeben wird. Eventuelle Anwendungsbereiche werden (wenn überhaupt) in der Regel erst viele Jahre später erschlossen.

## Elektrisch leitfähige Polymere



- 2000 erhielten Alan **Heeger**, Hideki **Shirakawa** und Alan **MacDiarmid** den Nobelpreis für Chemie für ihre Entdeckung der **leitfähigen Polymere**.



### Polyacetylen

Abb. 93: Beispielfolie für den Einstieg in das Teilproblem „leitfähige Polymere“. Bildquelle: [133]

Zur experimentellen Bestätigung des neu erworbenen Wissens folgt die Herstellung einer leitfähigen Polypyrrolfolie nach [100c] ( $\rightarrow$  Anhang S. 130<sup>41</sup>). Vor der Durchführung des Experimentes sollte jedoch diskutiert werden, warum nicht das strukturell einfacher aufgebaute Polyacetylen selbst synthetisiert wird. Ausgehend von dieser Frage erfolgt ein Ausflug in die Aromatenchemie. Die Tiefe der Behandlung bleibt dem Lehrer überlassen, es sollten aber die Mesomeriestabilisierung, der aromatische Charakter, die Hückel-Regel, die Delokalisation der Doppelbindungs-Elektronen und die Planarität aromatischer Ringe besprochen werden. Auf der Basis dieses Wissens können die Schüler argumentieren, dass Polypyrrol aufgrund der aromatischen Ringeinheiten in seinen Molekülen chemisch stabiler ist als Polyacetylen.

Nach der Herstellung der Polypyrrolfolie wird diese gewaschen, getrocknet und ihr elektrischer Widerstand wird gemessen. Dieser liegt bei ca. 60 – 100  $\Omega$ ·cm (gemessen mit einem schulüblichen Multimeter) und ist ausreichend niedrig, um den Stromkreis zwischen einer 4,5 V Flachbatterie und einer handelsüblichen LED zu schließen und diese zum Leuchten zu bringen (Abb. 94)<sup>42</sup>.



Abb. 94: Demonstration der Leitfähigkeit der Polypyrrolfolie

Für die Deutung des Versuchsergebnisses wird als nächstes auf den Zusammenhang zwischen dem Strukturmerkmal konjugierter Polymermoleküle und der Stoffeigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit eingegangen. Diesen Zusammenhang erarbeiten sich die Schüler selbstständig mithilfe des Arbeitsblatts 2 ( $\rightarrow$  Anhang S. 121<sup>38</sup>). Das darin vorgestellte einfache Modell (vgl. auch Abb. 89) erweitert das Modell aus Abb. 92 und erklärt die Leitfähigkeit von

Kunststoffen, die aus konjugierten Polymermolekülen aufgebaut sind, aufgrund der Ausbildung eines Elektronengases (delokalisierte Elektronen), welches sich über die gesamte Länge der Polymermoleküle und somit über die gesamte Stoffportion hinweg erstreckt.

In einem weiteren Schritt werden die Schüler auf die relativ schwache Leitfähigkeit der hergestellten Polypyrrolfolie hingewiesen. Dies kann beispielsweise durch einen einfachen Vergleich der Folie mit bekannten Metallen erfolgen. Das Problem der geringen Leitfähigkeit führt zur Abstraktion von der Teilchenebene hin zur Betrachtung eines Teilchenensembles. Mithilfe des in Abb. 90 dargestellten Modells wird der wesentliche Unterschied zwischen dem metallischen und dem polymeren elektrischen Leiter aufgezeigt und das Hopping von elektrischen Ladungen als notwendiger Elementarprozess im Leitungsmechanismus eingeführt.

Die Schüler können nun: **1.** die strukturelle Voraussetzung in Polymermolekülen nennen, die zur elektrischen Leitfähigkeit von Kunststoffen führt und **2.** den Ladungstransport in einer Stoffportion eines Kunststoffs aus konjugierten Polymermolekülen (auch im Unterschied zum Metall) beschreiben. Somit ist das erste Teilproblem „*elektrische Leitfähigkeit*“ gelöst.

### 4.5.3 Phase 3: Die Elektrolumineszenz in OLEDs

In der dritten Phase des Unterrichtsgangs wird das Teilproblem „*Fähigkeit zur Lichtemission*“ gelöst und das Prinzip der Elektrolumineszenz erschlossen. Für den Einstieg in diese Phase empfiehlt sich zunächst eine generelle Betrachtung der Wechselwirkung von Licht und Materie. Auch hier bestimmt der Lehrer, wie tief er in die Thematik eindringen möchte. Für das Verständnis der Elektrolumineszenz sind folgende Aspekte von Bedeutung:

- Elektromagnetisches Spektrum (von UV über VIS bis IR)
- Elektronischer Grundzustand und elektronisch angeregter Zustand
- Das Energiestufenmodell (wahlweise mit Betrachtung von Schwingungsniveaus)
- Farbigkeit durch Lichtabsorption und -emission (Fluoreszenz)
- Struktur und Farbigkeit (Chromophor, konjugierte Doppelbindungen)

Auf Basis dieser Kenntnisse über Farbstoffe kann gemeinsam mit den Schülern Polypyrrol aufgrund seiner optischen Eigenschaften als möglicher Farbstoff für eine OLED ausgeschlossen werden. Denn Polypyrrol ist ein schwarzer Feststoff. Folglich müssen seine Moleküle im gesamten VIS-Bereich absorbieren, was wiederum bedeutet, dass ihre elektrischen Energieniveaus sehr nahe beieinander liegen und somit sehr viele Elektronenübergänge möglich sind. Es kann nun gemeinsam mit den Schülern die Hypothese entwickelt werden, dass ein potentieller OLED-Emitter nur in einem bestimmten Bereich des VIS absorbieren, d.h. einen möglichen Elektronenübergang aufweisen, sollte.

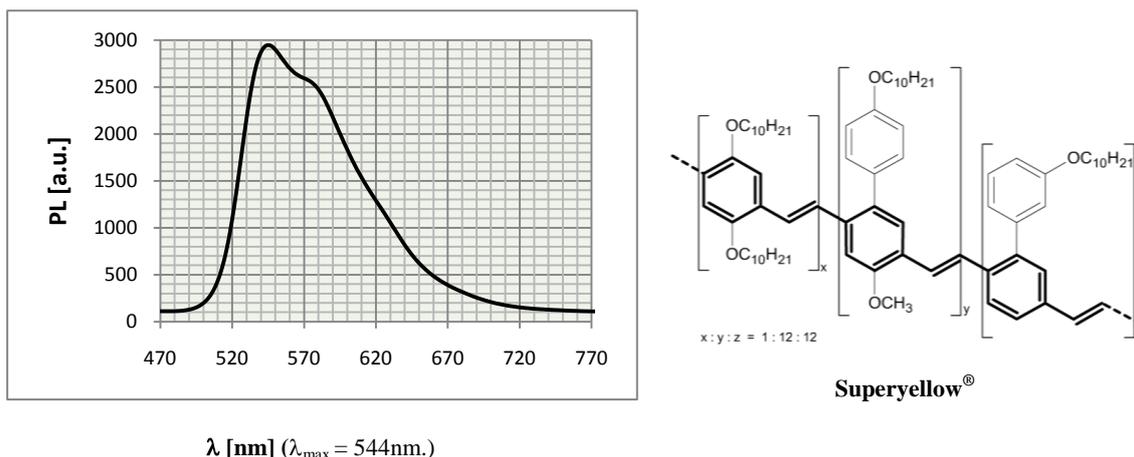


Abb. 95: Photolumineszenzspektrum (in Toluol; UV-Anregung) und Struktur eines Superyellow®-Moleküls.

Anhand des Photolumineszenzspektrums und der Strukturformel wird den Schülern als nächstes Superyellow® als ein hoch effizienter OLED-Emitter präsentiert (Abb. 95). Das Emissionsspektrum gibt Aufschluss über die Existenz einer definierten Energielücke im sichtbaren Bereich und bestätigt die zuvor aufgestellte Hypothese. Es sollte sich um einen Emitter für den gelb-grünen Bereich handeln. Die Analyse der Struktur lässt die erörterten Strukturmerkmale (aromatische Ringe und konjugiertes Doppelbindungssystem) in der Hauptkette wiedererkennen. Bei der Betrachtung der Seitengruppen wird diskutiert, dass die langkettigen Alkylreste die Löslichkeit der Komponente in unpolaren Lösemitteln erhöhen, was die Verarbeitung des Farbstoffes vereinfacht. Die Fluoreszenz von Superyellow® wird experimentell demonstriert<sup>44</sup> und somit die prinzipielle Eignung des Polymers als Emitter in einer OLED aufgezeigt. Es sind nun alle Voraussetzungen (elektrische Leitfähigkeit, Farbigkeit und Fluoreszenz des Materials Superyellow®) gegeben, um in die Elektrolumineszenz organischer Leuchtdioden einzusteigen. Ausgehend von der Tatsache, dass in einer LED elektrische Energie in Lichtenergie umgewandelt wird, sollte der Lehrer nun zur Problemfrage hinleiten:

**Problem:** „Wie kann Superyellow® elektrische Energie in Lichtenergie umwandeln?“

In Bezugnahme auf die Photolumineszenz von Superyellow® werden die Schüler auf den elektronisch angeregten Zustand als unmittelbare Voraussetzung für die Lichtemission hingewiesen. Dieser wird bei der PL durch Einstrahlung bzw. Absorption von UV-Quanten erreicht. Aufbauend auf diese Überlegungen und den bisherigen Unterrichtsgang sollten die Schüler in der Lage sein, folgende Hypothese aufzustellen:

**Hypothese:** „Superyellow®-Moleküle müssen auf elektrischem Weg in den elektronisch angeregten Zustand überführt werden.“

<sup>44</sup> Eine Superyellow-Toluol-Lösung fluoresziert im UV-Licht leuchtend grün-gelb.

Die Hypothese kann in leistungsstarken Gruppen (ggf. mit Hilfestellung) spezifiziert werden:

*„Superyellow<sup>®</sup>-Moleküle müssen simultan in der höchsten besetzten Energiestufe oxidiert und in der niedrigsten unbesetzten Energiestufe reduziert werden.“*

Zur Überprüfung dieser Hypothese kann nun zum Highlight des Unterrichtsganges übergegangen werden, der Herstellung der low-cost Eigenbau-OLED im Schülerversuch (Anhang S. 131<sup>☞43</sup>). Da das Experiment haptisch anspruchsvoll ist und einige ungewohnte Techniken (wie das Aufschleudern von Superyellow<sup>®</sup> oder das Einspritzen von Galinstan) erfordert, empfiehlt es sich, die Schüler mit einer Hausaufgabe auf das Experiment vorzubereiten. Hierfür wurden das Arbeitsblatt 1 (Anhang S. 120<sup>☞38</sup>) und eine Videoanleitung<sup>☞44-46</sup> [128] zum Bau der OLED entwickelt. Bei entsprechender Vorbereitung und Übung ist es möglich, die Eigenbau-OLED mit drei Leuchtkreisen im Schülerversuch binnen einer Unterrichtsstunde fertigzustellen. Um Zeit einzusparen oder bei zu großen Schülergruppen, kann der Versuch auch als Demonstrationsexperiment durchgeführt werden, wovon allerdings aus didaktischen Gründen abzuraten ist. Die intensive Auseinandersetzung mit der OLED beim selbststättigen Bau führt zu einem tiefen Verständnis der Device-Struktur und erleichtert die Erfassung der im Multimedia-Lerntool behandelten Elementarprozesse.

Die Auswertung des Experimentes erfolgt anhand des Arbeitsblattes 3 (Anhang S. 122 – 124<sup>☞38</sup>) und des entwickelten Multimedia-Lerntools. Die Aufgaben leiten schrittweise durch die Multimediaeinheit und führen schließlich zum...

**Erkenntnisgewinn:** *„In der OLED ist das Polymer zwischen zwei Elektroden einer Gleichstromquelle eingebettet. Am Pluspol werden Löcher in die HBE und am Minuspol Elektronen in die NUE von Molekülen injiziert. Die Ladungen hüpfen durch die Polymerschicht aufeinander zu. Wenn in einem Molekül gleichzeitig ein Elektron in die NUE und ein Loch in die HBE gelangt, wird dieses in den elektronisch angeregten Zustand überführt. Dieser desaktiviert über Fluoreszenz, wodurch es zur Lichterscheinung kommt.“*

Das einfache Erklärungsmodell des Multimedia-Lerntools ist für das Grundprinzip der Elektrolumineszenz bereits ausreichend und beantwortet die Problemfrage. Für eine fachlich konsistente Behandlung ist aber die Abstraktion von der Teilchen- auf die Stoffebene sehr bedeutend<sup>45</sup>. Hierfür wurde das detaillierte Erklärungsmodell konzipiert, in welchem die Elementarprozesse nicht nur innerhalb einzelner Moleküle, sondern auch zwischen den Molekülen (Hopping) betrachtet und auf einem höheren Abstraktionsniveau diskutiert werden.

---

<sup>45</sup> Vor allem für die elektrische Leitfähigkeit ist es wichtig, dass diese nicht auf einzelne Moleküle übertragen wird. Elektrische Leitfähigkeit ist wie die Farbe oder die Temperatur eine (makroskopische) Stoffeigenschaft.

An dieser Stelle endet der Unterrichtsgang. Als zusammenfassende Erkenntnis sollten sich die konjugierten Polymere als Multitalent herauskristallisieren, welche die optoelektronischen Eigenschaften der Halbmetalle mit den synthetischen und werkstofflichen Vorteilen der Kunststoffe verbinden. In einem abschließenden Gespräch können weitere Anwendungsbereiche konjugierter Polymere mit den Schülern besprochen werden, hier ist vor allem die Plastiksolarzelle zu nennen. In diesem Zusammenhang kann auch die Funktion der Eigenbau-OLED als photovoltaische Plastikzelle vorgeführt werden<sup>46</sup>.

Das Experiment zur Eigenbau-OLED bietet eine Vielzahl weiterer Beobachtungen, auf die in der Animation im Einzelnen nicht eingegangen wird. Tabelle 21 fasst die wichtigsten dieser Beobachtungen zusammen und gibt entsprechende Hinweise zur fachlichen Auswertung.

Beobachtung	Fachliche Auswertung/ Hinweise
Das Galinstan ist metallisch glänzend und flüssig.	Der Aggregatzustand ist entscheidend, da die flüssige Legierung sich eng an die Superyellow®-Schicht anschmiegt und so einen maximalen Ohmschen Kontakt erzielt. Auf diese Weise kann man auf das Aufdampfen der Metallschicht verzichten.
ITO muss als Anode (Pluspol) und Galinstan als Kathode (Minuspol) geschaltet werden. Bei umgekehrter Polung leuchtet die OLED nicht.	ITO hat ein Fermi-Niveau (obere Leitungsbandkante) nahe der HBE von Superyellow®, wodurch die Lochinjektion begünstigt ist. Der energetische Abstand zur NUE ist jedoch so hoch, dass Elektronen in das Polymermolekül nicht injiziert werden können. Analog hierzu liegt das Fermi-Niveau von Galinstan (bzw. allgemein von unedlen Metallen) in der Nähe der NUE von Superyellow®-Molekülen. Dadurch ist aber eine Lochinjektion in die HBE (d.h. die Überführung eines Elektrons von der HBE in die obere Leitungsbandkante von Galinstan) energetisch erschwert. Der Stromfluss ist in der Diode aufgrund hoher Energiebarrieren in Sperrichtung blockiert.
Die Leuchtfläche der OLED beschränkt sich jeweils auf den mit Galinstan ausgefüllten Bereich.	Die Emission kann nur dort erfolgen, wo Elektronen und Löcher sich in der Polymerschicht begegnen. Bedingt durch die energetisch aufwendigen Hopping-Prozesse, nehmen die Ladungen den kürzesten Weg (mit dem geringsten Widerstand) durch die Polymerschicht. Dadurch ist die Emission auf den Bereich zwischen den Elektroden beschränkt. OLEDs sind daher Flächenemitter.
Die Leuchtkraft der OLED lässt nach ein paar Tagen bereits deutlich nach.	Die OLED ist nicht hermetisch versiegelt. Es gelangen Sauerstoff und Feuchtigkeit in das Bauteil, was allmählich zur Photooxidation führt. Auch beim Betrieb der OLED bilden sich permanent elektronisch angeregte Zustände aus, die nicht immer über Lichtemission deaktivieren müssen, sondern z.B. eine chemische Reaktion (u.a. mit Wasser) auslösen können.

**Tabelle 21: Erklärung weiterer experimenteller Beobachtungen aus dem OLED-Experiment**

<sup>46</sup> Wenn die OLED an ein Voltmeter angeschlossen wird und die Emissionskreise mit einer Ultravitalux-Lampe oder einer leistungsfähigen UV-LED-Taschenlampe bestrahlt werden, können Photospannungen bis zu 1V generiert werden.

## 4.6 Interdisziplinäre Erweiterung zum Modell-OLED-Display

Die nachfolgende Konzeption erweitert die in Kap. 4.5 (S. 94) vorgestellte Unterrichtsreihe um eine interdisziplinäre Einheit zur Verschaltung (Physik) und Programmierung (Informatik) der Eigenbau-OLED zu einem Modell-Display. Die Einheit ist fachinhaltlich nicht an die vorherigen Bausteine angegliedert und kann daher unabhängig von diesen behandelt werden. Für eine optimale Lernprogression empfiehlt es sich jedoch, die Erweiterung integrativ an die vorangegangene Unterrichtsreihe anzuknüpfen. Der Vorteil liegt in der Verwendung der selbst hergestellten OLED als Leuchtmatrix für das Modell-Display anstelle von kommerziell erhältlichen LEDs. Dadurch wird seitens der Schüler eine stärkere Identifizierung mit dem Operationsobjekt erzielt. Die Einbettung der OLED in ein Mikroprozessor-gesteuertes Schaltsystem stellt den letzten Schritt<sup>47</sup> zur Erschließung des Funktionsprinzips eines Displays und somit des Hauptkontextes der gesamten Unterrichtsreihe dar.

Der didaktische Baustein ist in zwei Phasen gegliedert. In der ersten Phase erfolgen die Problemfindung und die Erarbeitung des zugrundeliegenden Schaltsystems mit Quervernetzungen zum Physikunterricht. In der zweiten Phase wird der Algorithmus zur Ansteuerung der Leuchtkreise erarbeitet und die Equalizer-Steuerung programmiert.

### 4.6.1 Phase 1: Das Schaltsystem des Modell-Displays

Für einen motivierenden Einstieg in die Thematik empfiehlt sich die Präsentation eines Elektrolumineszenz-Shirts<sup>48</sup> (Abb. 96). Dadurch lässt sich das Problem vom Handydisplay zunächst auf die Funktionsweise des EL-Shirts reduzieren. Dies bringt wesentliche Verständnismöglichkeiten mit sich:

- Die Anzahl der Leuchtpunkte ist überschaubar.
- Die Anordnung in einer Matrix ist gut zu erkennen.
- Es wird lediglich eine Leuchtfarbe benötigt.



Abb. 96: EL-T-Shirt [134]

Es wird den Schülern als Unterrichtsziel angekündigt, das Funktionsprinzip des Equalizers mit der Eigenbau-OLED nachzumodellieren. Dabei wird die Problemfrage in die zwei Teilprobleme **1.** „*physikalische Schaltung*“ und **2.** „*algorithmische Ansteuerung*“ aufgeteilt.

In der ersten Unterrichtsphase werden die Schüler mithilfe des Arbeitsblattes 4 (Anhang S. 125<sup>☞47</sup>) in den Aufbau eines einfachen Matrix-Displays eingeführt und erschließen problem-

<sup>47</sup> Bezüglich eines Unterrichtsganges oder Projektes „vom Plexiglas zum OLED-Display“.

<sup>48</sup> Ein EL-Shirt ist ein kommerziell erhältliches Spaßprodukt, das bei Jugendlichen auf große Beliebtheit stößt. Es besteht aus einem Panel mit einer Matrix aus sehr dünnen LEDs, welches auf einem handelsüblichen Baumwollshirt mittels Klett befestigt wird. Das Panel ist über ein Flachbandkabel mit der Steuerungseinheit verbunden, welche ein Mikrofon, die Mikroelektronik und Batterien für die Spannungsversorgung enthält. Die LEDs werden in Abhängigkeit der Umgebungslautstärke angesteuert und erzeugen den Effekt eines Equalizers: Je lauter das Eingangssignal ist, desto mehr LEDs leuchten auf.

orientiert die Integration der Eigenbau-OLED in eine Transistorschaltung. Die Lernenden erkennen auf diese Weise das Zusammenspiel der verschiedenen Naturwissenschaften und erfassen die Notwendigkeit der interdisziplinären Vernetzung wissenschaftlichen Denkens, um zu anwendungsorientierten Hightech-Produkten zu gelangen. Es wird auf die Funktionsweise eines Transistors eingegangen und dessen Funktion im Schaltsystem erarbeitet. Der genaue Aufbau und die verschiedenen Arten von Transistoren werden nicht thematisiert.

Für den Aufbau und Test der Schaltung empfiehlt es sich, die Schüler zunächst mit den herkömmlichen LEDs arbeiten zu lassen, welche dem Kosmos-Baukasten beiliegen. Erst am Ende der zweiten Unterrichtsphase werden dann die LEDs gegen die Eigenbau-OLED ausgetauscht. Diese Vorgehensweise bietet den Vorteil, dass die Schaltung zunächst mit den wesentlich robusteren und langlebigeren LEDs erarbeitet werden kann, bevor der eigentliche Betrieb des Displays mit der Eigenbau-OLED erfolgt. Hierfür muss allerdings erst ein geeigneter Algorithmus entwickelt werden, was das Ziel der zweiten Unterrichtsphase darstellt.

#### 4.6.2 Phase 2: Die Algorithmische Ansteuerung des Modell-Displays

Die Erarbeitung des Algorithmus für die Equalizer-Steuerung erfolgt in zwei Progressionsschritten: **1.** die Realisierung einer einfachen Leuchtfolge zur Einführung in die Programmierumgebung und **2.** die Programmierung der komplexeren Equalizer-Steuerung.

Mithilfe des Arbeitsblattes 5 (Anhang S. 126 – 128<sup>48</sup>) führt der Lehrer zunächst einmal in die Programmierumgebung ein. Die Aufgaben 1 – 3 helfen hierbei und führen die Schüler in die drei Befehle *PDir*, *Portout* und *Delay* ein, mit denen die LEDs (und später die OLED-Leuchtkreise) angesteuert werden können. Im Anschluss an die Aufgabe 3 kann die Realisierung eines einfachen Lauflichts in einer Endlosschleife aufgetragen werden, was in die Verwendung von *Labels* einführt. Labels strukturieren den Algorithmus und ermöglichen Sprungbefehle, was die Programmiermöglichkeiten stark erweitert.

Für den Betrieb der LEDs als Equalizer wird die Schaltung um das Mikrofonsignal erweitert<sup>27</sup>. Dies kann entweder seitens der Schüler erfolgen, wobei der Lehrer hier unterstützend einhelfen sollte, oder aber der Lehrer gibt die komplette Schaltung vor (dies spart etwas Zeit ein). Nach korrekter Verschaltung empfängt der Mikroprozessor-Eingang *Uin* in Abhängigkeit der Lautstärke am Mikrofon einen Signalwert zwischen ca. 120 – 250 (abhängig vom jeweiligen Baukasten). Die Schüler ermitteln den Schwellenwert für das Mikrofon empirisch und programmieren anschließend die Equalizer-Steuerung. Hierfür ist die Aufgabe 4 vorgesehen. Diese ist stark vorstrukturiert und hilft gerade Programmierunerfahrenen bei der Erarbeitung des Algorithmus. Der Lehrer kann leistungsstärkere Schüler darauf hinweisen, die Aufgabe ohne die bereitgestellten Hinweise zu bearbeiten.

Nach Fertigstellung des Equalizer-Algorithmus wird dieser nun zunächst mit den herkömmlichen LEDs getestet. Es erfolgt als nächstes der Austausch der LEDs gegen die Eigenbau-OLED, wobei dies aus nachfolgenden Gründen nicht ganz unproblematisch ist:

- Nur in den seltensten Fällen erhalten die Schüler eine OLED mit drei funktionierenden Leuchtkreisen, was jedoch die Voraussetzung für den Betrieb als Display darstellt.
- Die Einschicht-OLED (ohne PEDOT:PSS) hat relativ hohe Ansprechzeiten. Bei sehr schnellen Leuchtfolgen wie beim Equalizerbetrieb ist die Leuchtstärke des Modell-Displays verhältnismäßig schwach und kann nur bei starker Verdunklung überzeugen.

Die Schüler sollten in jedem Fall die Möglichkeit erhalten, ihre Eigenbau-OLED im Modell-Display zu testen, selbst bei nur einem funktionierenden Leuchtkreis<sup>49</sup>. Dies ist aus lernpsychologischer Sicht wichtig, da die gesamte Unterrichtsreihe „Vom Plexiglas zum OLED-Display“ genau auf dieses Zielprodukt hinarbeitet. Auf diese Weise erhalten die Schüler ein Modell-Display, das in seinen wesentlichen Komponenten (von den Leuchtdioden über die Verschaltung bis hin zum Algorithmus) in kompletter Eigenarbeit entstanden ist.

An dieser Stelle endet die Erweiterungseinheit. Das Modell-Display kann in einem abschließenden Gespräch mit dem Display eines modernen Smartphones<sup>50</sup> verglichen werden. Tabelle 22 zeigt drei mögliche Diskussionspunkte am Beispiel des Samsung Galaxy S II<sup>51</sup> auf.

Vergleich des Modell-Displays mit Samsung Galaxy S II	Fachliche Hintergrundinformationen
Die OLED Spots im Modell-Display sind 3 mm breit. Die Auflösung beträgt 1 x 3 „Pixel“ auf einer Fläche von ca. 6 cm <sup>2</sup> . Das Galaxy S II bietet 480 x 800 Pixel auf einer Bildfläche von ca. 50 cm <sup>2</sup> .	In Galaxy S II liegen die OLED Punkte in einen Abstand von ca. 0,13 mm zueinander und sind selbst nicht breiter als 0,1 mm. Solche Displays lassen sich nicht von Hand fertigen, sondern werden maschinell durch Aufdampf-, Druck- oder Siebverfahren produziert. Auch die Ansteuertechnik muss als Mikroelektronik realisiert und maschinell angefertigt werden.
Das Modell-Display leuchtet nur in einer Farbe. Das Galaxy S II kann 16 Mio. Farben darstellen.	Für die Farbwiedergabe muss jedes Pixel aus den drei Subpixeln für Rot, Grün und Blau (RGB) aufgebaut sein. Dies ist technisch aufwendig, da die Subpixel nicht größer sein dürfen als eine menschliche Hautzelle (ca. 20 µm) und für jede der drei Farben ein separater, leistungsfähiger Emittierer benötigt wird.
Das Galaxy S II Display benötigt genau wie das Modell-Display pro (Sub-)Pixel einen Transistor, insgesamt also fast 1. Mio. Transistoren.	Die Transistoren ermöglichen erst das gezielte Ansprechen jedes einzelnen Subpixels und somit die Erzeugung von Mischfarben. Um eine so hohe Anzahl von Transistoren unterzubringen, werden diese als transparente Dünnschichtfilme (TFT = Thinfilmt transistor) direkt auf die Pixel mit aufgedampft.

**Tabelle 22: Vergleich des Modell-Displays mit dem „state of the art“ Smartphone Samsung Galaxy S II**

<sup>49</sup> Der Lehrer sollte jedoch eine Eigenbau-OLED mit drei funktionierenden Leuchtkreisen griffbereit haben, für den Fall dass es keine der Gruppen gelingen sollte, eine voll funktionsfähige OLED zu bauen. Zudem ist es empfehlenswert, hierfür eine Zweischicht-OLED einzusetzen, da diese sich aus den genannten Gründen besser für das Modell-Display eignet.

<sup>50</sup> Bezeichnung für ein Mobiltelefon mit erweiterter Funktionalität wie Internetkonnektivität, WLAN, GPS, Kamera etc.

<sup>51</sup> Das Samsung Galaxy S II stellt zum Zeitpunkt der Verfassung des Kapitels (05/2012) das „state of the art“ Smartphone mit einem OLED-Display (Super AMOLED+) dar. Alle technischen Spezifikationen sind auf [www.samsung.com](http://www.samsung.com) zu finden.

### 4.6.3 Erste Testdurchläufe im Wuppertaler Schülerlabor

Das in den Kapiteln 4.5 und 4.6 (S. 94 und 102) vorgestellte didaktische Gesamtkonzept „Vom Plexiglas zum OLED-Display“ wurde mit zwei Schülergruppen im Wuppertaler Schülerlabor (*Chemie-Labothek*) getestet. Die Thematik wurde zu diesem Zweck in die folgenden vier Blöcke aufgeteilt:

- Block 1: Der klassische Kunststoff – ein Isolator
- Block 2: Elektrisch leitfähige Kunststoffe
- Block 3: Elektrolumineszenz in OLEDs
- Block 4: Das Matrix-Display

Die erste Testgruppe bestand aus 16 Schülern der Klassenstufen 10. – 13. aus verschiedenen Gymnasien. Sie führten die Einheit im Rahmen eines Ferien-Camps an der Bergischen Universität Wuppertal in einem dreitägigen Workshop durch. Die Schüler wurden in 4er-Gruppen eingeteilt, jede Gruppe durchlief jede der vier Stationen. Die zweite Testgruppe bestand aus einem 16 köpfigen Chemie-Leistungskurs und führte die Einheit in einem eintägigen Workshop durch. Hierzu musste die Gruppe auf die vier Blöcke aufgeteilt werden, wobei die Ergebnisse am Ende der Einheit im Plenum ausgetauscht und diskutiert wurden.

Der Kontext organische Leuchtdioden für innovative Display-Anwendungen und die Präsentation des EL-Shirts wurden von den Schülern äußerst positiv angenommen. Die Ankündigung der Nachmodellierung des Funktionsprinzips eines EL-Shirts motivierte die Schüler stark für den Workshop. Nachfolgend sind die Erfahrungen und Ergebnisse aus den beiden Testdurchläufen zusammengefasst und kurz diskutiert.

#### ***Ergebnisse - Block 1***

Die Anknüpfung an das Vorwissen der Schüler aus der organischen Chemie ist von großer Bedeutung. Lediglich drei von den 16 Schülern der Testgruppe 1 hatten zuvor im Unterricht Makromoleküle behandelt, was hauptsächlich an der heterogenen Zusammensetzung der Gruppe lag. Hinzu kommt, dass die Makromoleküle in NRW nur noch fakultativ neben den Farbstoffen unterrichtet werden. Die Testgruppe 2 hatte bereits sehr gute Vorkenntnisse in diesem Bereich, so dass hier auch Reaktionsmechanismen und Nebenreaktionen bei der Polymerisation behandelt werden konnten, während sich die Lerngruppe 1 auf die elementaren Grundkenntnisse beschränkte. Das Experiment zur Herstellung einer PMMA-Scheibe war in beiden Lerngruppen nicht bekannt und konnte in der vorgesehenen Zeit ohne größere Schwierigkeiten gut durchgeführt werden. Die Messung des elektrischen Widerstandes der PMMA-Scheibe erschien den Schülern trivial, da bereits ihre Optik und Beschaffenheit auf einen Isolator hinwies. Dennoch ist dieser Versuchsschritt von Bedeutung, da er den Ausgangspunkt zur theoretischen Betrachtung der Isolator-Wirkung von PMMA darstellt.

Das Elektronengasmodell war beiden Lerngruppen bekannt, musste jedoch zunächst reaktiviert werden, da nicht alle Schüler in der Lage waren, dieses auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen anzuwenden. Diese Vorgehensweise erwies sich als vorteilhaft, da sich für die Schüler das vorgestellte Erklärungsmodell für die elektrisch isolierende Wirkung von PMMA logisch in das Bild des Elektronengasmodells einfügte.

### ***Ergebnisse - Block 2***

Die Herstellung der Polypyrrolfolie war gut innerhalb der vorgesehenen Zeit zu bewerkstelligen. Die Schüler hatten weder beim Aufbau noch bei der Durchführung des Experimentes nennenswerte Schwierigkeiten. Die Messung des elektrischen Widerstandes und die optische Demonstration der elektrischen Leitfähigkeit (→Kap. 4.5.2, S. 96) war für die Schüler sehr überzeugend. Die Behandlung der anodischen Polymerisation von Pyrrol zu Polypyrrol bereitete der 1. Lerngruppe einige Schwierigkeiten, bedingt durch das geringe Vorwissen. Daher wurde hier lediglich eine einfache Reaktionsgleichung formuliert, während die 2. Lerngruppe auch den Reaktionsmechanismus betrachtete. Die Erweiterung des Erklärungsmodells aus Block 1 um die delokalisierten Elektronen der konjugierten C-C-Doppelbindungen bereitete den Schülern keine Probleme, was sicherlich der kleinschrittigen Vorgehensweise im didaktischen Konzept zu verdanken ist. Die Aufgabe zum Hoppingmechanismus konnte von den Schülern ohne nennenswerte Schwierigkeiten gelöst werden.

### ***Ergebnisse - Block 3***

In beiden Lerngruppen waren die Vorkenntnisse über Farbstoffe und die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie sehr rudimentär. Hier musste seitens der Betreuer viel Hilfestellung geleistet werden. Für die weitere Entwicklung des Lernzyklus ist daher die Integration von Übungsaufgaben zur Einführung in das Energiestufenmodell und zu den elektronischen Vorgängen bei Lichtabsorption und -emission geplant. Der Bau der low-cost OLED mit drei Emissionskreisen war in beiden Lerngruppen unproblematisch. Es wurden insgesamt 16 OLEDs gebaut, von denen lediglich vier voll funktionsfähig waren. Dies verdeutlicht, dass es für die Integration in den Kosmos-Baukasten wichtig ist, eine voll funktionsfähige OLED im Voraus bereitzustellen. Bei acht OLEDs funktionierten immerhin zwei von drei Leuchtkreisen, bei zwei OLEDs nur einer und die übrigen zwei OLEDs hatten keinen einzigen funktionsfähigen Leuchtkreis. Damit liegt die Erfolgsquote (mindestens einen funktionierenden Leuchtkreis zu erhalten) immerhin bei 75%.

Das Multimedia-Lerntool (→Kap. 4.3, S. 84) wurde von den Schülern für die Bearbeitung der Aufgaben selbstständig angewendet. Es war zu beobachten, dass das Lerntool zunächst unstrukturiert durchlaufen wurde und die Buttons von den Schülern wahllos angeklickt wurden. Erst als die Lernenden den Rahmen der Lernumgebung abgesteckt hatten und den Umfang einschätzen konnten, begannen sie die Aufgaben zu bearbeiten und die entsprechenden Ele-

mente im Lerntool gezielt aufzurufen. Hier wäre zu überlegen, ob die Auslagerung der drei Bausteine des Lerntools in drei separate Dateien nicht sinnvoller wäre. Insgesamt zeigte sich der Einsatz der Animation als vorteilhaft für das Lernverständnis. Dies wurde auch aus Gesprächen mit den Schülern deutlich. Insbesondere die Detailanimation, in der das Energiestufenmodell und das Energiebändermodell parallel nebeneinander Anwendung finden, stellt hohe kognitive Anforderungen an die Lernenden. Hier bieten die Dynamik der Darstellung und die Interaktivität der Auseinandersetzung des Multimedia-Lerntools sicherlich einen Lernvorteil im Vergleich zu den statischen Illustrationen in Büchern oder Arbeitsbögen<sup>52</sup>.

Die inhaltliche Gestaltung des Lernzyklus bewährte sich in den beiden Testdurchläufen. Insbesondere in der 2. Lerngruppe wurden während der Präsentationsphase die Lernprogression und die Vernetzung zwischen den ersten drei Blöcken sehr deutlich. Die Schülergruppen nahmen Bezug zueinander auf und waren in der Lage, die Erkenntnisse aus den einzelnen Blöcken miteinander zu verknüpfen.

#### ***Ergebnisse - Block 4***

Zum Zeitpunkt der beiden Testdurchläufe beinhaltete der Block 4 lediglich die Programmierung des Kosmos-Baukastens (Phase 2 der interdisziplinären Erweiterung). Der Schaltkreis und die Integration der OLED mithilfe von Transistoren waren komplett vorgegeben. Da aber beide Lerngruppen die Aufgaben zur Programmierung des Displays in der Hälfte der vorgesehenen Zeit bewältigten, wurden nachträglich die Verschaltung der OLED in den Baukasten mit in das didaktische Konzept aufgenommen und entsprechende Aufgaben entwickelt.

Die Vorkenntnisse im Bereich der Programmierung waren in beiden Lerngruppen sehr heterogen. Die Programmierumgebung konnte aber selbst von den Schülern ohne Programmiererfahrung zielführend bedient werden. In beiden Testgruppen konnten die Algorithmen für die Ansteuerung der LEDs mithilfe der Arbeitsblätter ohne nennenswerte Schwierigkeiten entwickelt werden. Fortgeschrittene Schüler brachten eigene Ideen in die Programmierung mit ein und erweiterten die Aufgabenstellungen selbstständig. Trotz der inhaltlichen Abgrenzung des Blocks 4 fügte sich dieser in der Präsentationsphase harmonisch an die drei anderen Blöcke an, da sich für die Lernenden erst an dieser Stelle das eigentliche Funktionsprinzip des EL-Shirts erschließt.

Im zweiten Durchlauf des Lernzyklus wurden einige Eindrücke mit dem Einverständnis der Lerngruppe fotografisch dokumentiert. Die aufgenommenen Fotos und Videos sind auf der beiliegenden DVD<sup>49</sup> zu finden.

---

<sup>52</sup> Diese Vermutung wäre in separaten Studien empirisch zu untersuchen.

## 5. Diskussion und Reflexion der eigenen Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Aspekte der vorliegenden Arbeit kurz zusammengefasst und hinsichtlich der in der Einleitung formulierten Zielsetzungen diskutiert.

### 5.1 Konzeptionelle Grundlagen

In Kap. 2 (S. 3) wurden die theoretischen Grundlagen zu allen in dieser Arbeit beschriebenen Phänomenen nach dem Stand der aktuellen fachwissenschaftlichen Literatur dargelegt. Die detaillierte Auseinandersetzung mit den fachwissenschaftlichen Grundlagen war für die didaktische Erschließung der konjugierten Polymere und der Elektrolumineszenz in OLEDs eine wichtige Voraussetzung. Die wichtigen Begriffe, Theorien und Modelle in diesem interdisziplinären Bereich wurden anhand der Fachliteratur erschlossen und im Diskurs mit Chemikern, Physikern und Materialwissenschaftlern vertieft und erweitert. Daraus wurden Experimente und didaktische Konzepte für die Lehre entwickelt.

Der stark interdisziplinäre Charakter der Thematik warf immer wieder die Frage auf, welche der kristallisierten Inhalte dem Chemieunterricht zugesprochen werden können und welche Inhalte als Hintergrundinformationen einen „Blick über den Tellerrand hinaus“ geben sollten<sup>53</sup>. Beispielsweise wurden die Syntheseverfahren für konjugierte Polyaromaten (wie die Heck- oder Suzuki-Reaktion) nicht in die vorgestellte didaktische Reihe mit aufgenommen, welche aber die Elektrolumineszenz im Detail behandelt. Polymerisationsreaktionen sind bundesweit ein bereits etablierter Bestandteil der Lehrpläne, Photoprozesse wie die Elektrolumineszenz hingegen finden wenig Berücksichtigung.

### 5.2 Experimente

In Kap. 3 (S. 39) wurde die Entwicklung einer low-cost Eigenbau-OLED beschrieben. Ausgangspunkt bildete die von *Salbeck* vorgestellte Selbstbau-OLED mit Superyellow<sup>®</sup>, Galinstan, einem Gummistück und einer Kupferplatte. Im Rahmen einer interdisziplinären Erweiterung wurde die Eigenbau-OLED in ein Mikroprozessor-gesteuertes Schaltsystem von Kosmos integriert und ein 1x3-Aktiv-Matrix-Display modelliert. Die optimierte Eigenbau-OLED wurde von Lehrern, Schülern und anderen Personen aus Bildungsinstituten in unterschiedlichen didaktischen Szenarien erprobt<sup>54</sup>. Insbesondere die Standardvariante mit Klebeband eignet sich gut für das Experiment im Klassenverband, da die Bereitstellung der Materialien in größeren Mengen unproblematisch ist und jede Schülergruppe drei Versuche hat, einen funktionierenden Leuchtkreis zu erhalten. Bei entsprechenden Vorbereitungen<sup>55</sup> kann die

---

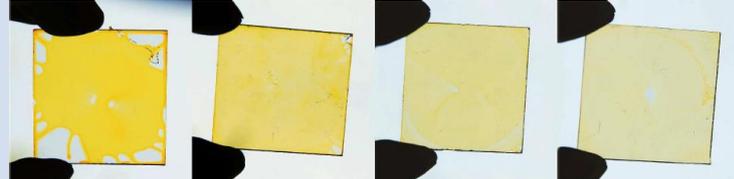
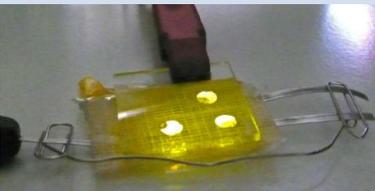
<sup>53</sup> Hierfür waren die Basiskonzepte eine gute Leitlinie.

<sup>54</sup> Hierüber wurde ausführlich in Kap. 3.3.9 (S. 48) berichtet.

<sup>55</sup> Reinigen und Abkleben des ITO-Glases, Anfertigung der Klebebandschicht mit den Cu-Zuleitungen im Voraus.

OLED sogar in weniger als 10 min. gebaut werden. Die Easy-OLED wurde mehrfach auf öffentlichen Wissenschafts-Ausstellungen („Tag der Chemie“, „Tag der Wissenschaft“ etc.) als Mitmach-Experiment getestet. Hier zeigte sich der Vorteil in der schnellen und einfachen Anfertigung. Die Flexi-OLED hat von allen vorgestellten OLED-Varianten den innovativsten Charakter und stellt die kostengünstigste Version dar<sup>56</sup>. Dennoch wurde die Flexi-OLED bislang nicht mit Schülern oder Lehrern getestet. Der Grund hierfür liegt in der zusätzlich benötigten PEDOT:PSS-Schicht. Hierdurch verkompliziert sich der Bauprozess und führt zu einer geringeren Erfolgsquote. Die Flexi-OLED eignet sich daher eher als Demoversuch, um die prinzipielle Anfertigung flexibler Elektronik auch im low-cost Maßstab aufzuzeigen.

Die Entwicklung der Eigenbau-OLED erfolgte im stetigen Austausch mit Lehrern und Schülern, welche die Prototypen begleitend testeten. Erst durch diesen generischen Prozess konnten häufige Fehlerquellen und Probleme identifiziert und beseitigt werden und führten zu der heute existierenden, optimierten Variante der Eigenbau-OLED. Die nachfolgende Tabelle listet beispielhaft einige der von Schülern und Lehrern gegebenen fotografischen und schriftlichen Rückmeldungen zum OLED-Experiment auf. Die vollständige Dokumentation aller 10 Feedback-Materialien findet sich auf der beiliegenden DVD<sup>50</sup>.

Eckdaten	Auszüge aus den Rückmeldungen	
<p><b>Schule:</b> Bertha von Suttner Gymnasium</p> <p><b>Ort:</b> Neu-Ulm</p> <p><b>Einsatzrahmen:</b> Facharbeit</p> <p><b>Zeitraum:</b> Mai 2010</p>	<p>Es wurde eine Facharbeit über die „Herstellung und Untersuchung von organischen Leuchtdioden“ angefertigt. Dabei verwendete der Schüler anstelle der vorgeschlagenen Bohrmaschine eine Zentrifuge zum Spincoaten und untersuchte unter anderem die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Rotiergeschwindigkeit (Abb. 97).</p>	 <p><b>Abb. 97: Dicke der SY-Schicht bei verschiedenen Rotiergeschwindigkeiten.</b> Von links nach rechts: 650, 1200, 2500 und 4300 rpm.</p>
		<p>Es konnte erfolgreich eine OLED mit Klebeband und Magnesiumstreifen als Zuleitung gebaut werden (Abb. 98).</p> <p><b>Abb. 98: Einschicht-OLED bei 12 V DC.</b></p>
<p><b>Schule:</b> Max-Beckmann- Gymnasium</p> <p><b>Ort:</b> Frankfurt a. M.;</p> <p><b>Einsatzrahmen:</b> „Jugend-forscht“</p> <p><b>Zeitraum:</b> Januar 2011</p>	<p>Das OLED-Experiment wurde zunächst erfolgreich reproduziert und anschließend haben die Schüler die Bauanleitung selbstständig variiert, indem sie u.a. eine Zweischicht-OLED mit PEDOT:PSS herstellten, welche eine sehr gute Lumineszenz zeigte (Abb. 99). Weiterhin fertigten die Schüler auf der Grundlage der OLED-Bauanleitung eine Plastik-Solarzelle an, welche Effizienzen im Mikrowattbereich zeigte. Eine ausführliche Übersicht über die durchgeführten Arbeiten mit selbst aufgestellten Bauanleitungen für die eigene OLED-Variation sowie für die Plastik-Solarzelle findet sich auf der Webseite: <a href="http://www.biotech-schule.de">www.biotech-schule.de</a>.</p>	 <p><b>Abb. 99: Zweischicht-OLED bei 9 V DC.</b> Auch als Video verfügbar<sup>50</sup>.</p>

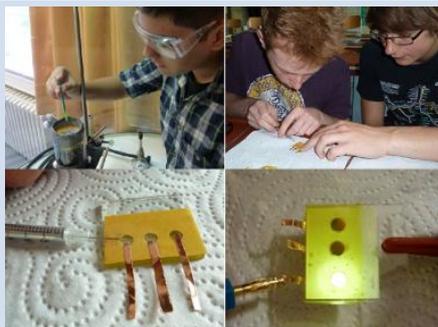
<sup>56</sup> Anstelle eines ITO-Glases (ca. 2,20 €/Stk.) wird eine ITO-PET-Folie (ca. 0,20 €/Stk.) verwendet.

**Schule:**  
Hamsa-  
Gymnasium

**Ort:**  
Hamburg

**Einsatzrahmen:**  
GK-Chemie

**Zeitraum:**  
Juni 2011



**Abb. 100: Bauprozess der OLED.** Spincoating (oben links), Einspritzen von Galinstan (oben rechts und unten links). EL der OLED bei 9 V (untenrechts).

Es wurden mit 22 Schülern einer 11. Klasse im Klassenverband OLEDs mit Klebeband und Kupferfolie hergestellt (Abb. 100). Die Schüler haben Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen und wichtige Beobachtungen protokolliert. Nachfolgend sind beispielhaft einige der Schülernotizen aufgeführt.

- „Als ich 14 V anlegte, begann das Superyellow sich unter silbern-bläulichen Blitzen aufzulösen.“
- „Der Spincoatingvorgang kann schneller durchgeführt werden. Statt 30 Sekunden reichen schon etwa 3-5 Sekunden.“
- „Um eine perfekte Verteilung des Superyellows in allen Ecken zu erreichen, sollte man es perfekt in der Mitte [des Drehkopfes] positionieren.“

**Tabelle 23: Exemplarische Auszüge von Feedback-Materialien zum Test der Eigenbau-OLED an Schulen.**

Das Experiment zum Bau eines Modell-Displays mit der Eigenbau-OLED erweitert den fachlichen und didaktischen Rahmen der konjugierten Polymere. Von einer rein photochemischen bzw. photophysikalischen Betrachtung der Elektrolumineszenz in OLEDs wird mit dem Modell-Display ein Einblick in ihre Anwendungsprodukte gegeben. Dadurch eignet sich die Verknüpfung beider Experimente (der Eigenbau-OLED mit dem Modell-Display) hervorragend für ein interdisziplinäres Projekt zwischen den Fächern Chemie, Physik und Informatik. Den Schülern kann auf diese Weise die Notwendigkeit des engen Zusammenspiels verschiedener Disziplinen für die Erschließung moderner Hightech-Produkte verdeutlicht werden. Die Tests im Wuppertaler Schülerlabor zeigten jedoch, wie schwierig die Einbettung der Eigenbau-OLED in den Kosmos-Baukasten ist. Das Modell-Display eignet sich (auch wegen des hohen Kaufpreises für das Kosmos-System) daher nicht für die Integration in den regulären Unterricht. Für den Einsatz im Rahmen von Projektwochen, Arbeitsgemeinschaften oder zur Begabtenförderung ist das Experiment hingegen eine brauchbare Ergänzung.

### 5.3 Lehr- und Lernmaterialien

In Kap. 4 (S. 74) wurden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Lehr- und Lernmaterialien vorgestellt. Es wurden Teilchenmodelle zur Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit konjugierter Polymere präsentiert. Diese Modelle führen die elektrische Leitfähigkeit auf die delokalisierten Elektronen konjugierter Doppelbindungen in Polymermolekülen und auf die Hüpfprozesse der Ladungen zwischen den Molekülen zurück. Für die Elektrolumineszenz wurden Energiestufenmodelle entwickelt, welche die Elementarprozesse auf die Eigenbau-OLED bezogen behandeln. Die entwickelten Teilchen- und Energiemodelle wurden in einem Multimedia-Lerntool zur Elektrolumineszenz integriert und miteinander vernetzt.

Das Multimedia-Lerntool und einzelne Elemente daraus wurden in verschiedenen Kontexten vielfach getestet. Hierzu zählt einerseits der (lehrerzentrierte) Einsatz bei wissenschaftlichen

Vorträgen, populärwissenschaftlichen Auftritten<sup>57</sup> sowie Ausstellungen auf Tagungen und andererseits der (schülerzentrierte) Einsatz im Wuppertaler Schülerlabor. Die Zwischenevaluation zeigt, dass die Veranschaulichung am Computer und die interaktive Auseinandersetzung mit den Inhalten sowohl beim Zuhörer im Publikum als auch beim Schüler vor dem PC auf große Zustimmung treffen. Um diese ersten Ergebnisse zu bestätigen und den didaktischen Mehrwert des Multimedia-Lerntools gegenüber klassischen Lernmodellen aufzuzeigen, sind größer angelegte empirische Analysen mit lernpsychologischen Fragestellungen möglich, jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Die oben beschriebenen Ausführungen und Entwicklungen mündeten in dem in [11] veröffentlichten Artikel „*Fantastic Plastic*“, welcher die Thematik auf sechs Seiten einschließlich des Experimentes behandelt. Der Artikel war von 01/2012 – 04/2012 im Ranking des Wiley-VCH der CHEMKON-Beitrag mit den meisten Zugriffen (*most accessed*). Seit seiner Veröffentlichung in 01/2012 bis zum Zeitpunkt der Verfassung dieses Kapitels (05/2012) wurde das OLED-Experiment von 15 Schulen angefragt. Das entspricht ca. 37 % aller Anfragen, die seit der Erstveröffentlichung der Eigenbau-OLED in 6/2010 insgesamt eingegangen sind. Das verdeutlicht das grundsätzliche Interesse der Lehrer, auch innovative Themen zu behandeln. Es fehlen ihnen aber in aller Regel zum einen die fachliche Expertise als auch die didaktischen Materialien, um die Inhalte adressatengerecht in den Unterricht einzubinden.

## 5.4 Didaktische Konzepte

Die oben aufgeführte Zusammenstellung von didaktisch angepassten Fachinhalten, Experimenten und Lernmodellen diente in Kap. 4.5 (S. 94) als Grundlage für die Konzeption eines experimentell-gestützten Unterrichtsganges für das zweite Qualifikationsjahr der gymnasialen Oberstufe sowie in Kap. 4.6 (S. 102) für die Entwicklung einer interdisziplinären Erweiterung mit Quervernetzungen zum Physik- und Informatikunterricht. Zur Strukturierung des Lernprozesses wurden zusätzlich kompetenz- und prozessbezogene Arbeitsblätter entwickelt. Das didaktische Konzept inklusive der Erweiterung wurde in einer verkürzten Variante im Rahmen des Wuppertaler Schülerlabors an zwei Schülergruppen getestet. Die Testergebnisse geben erste Hinweise darauf, dass die didaktischen Anpassungen, die entwickelten Lernmodelle und Experimente sowie die erstellten Arbeitsblätter für eine didaktische Erschließung konjugierter Polymere sehr gut geeignet sind. Auch hier ließen sich Praxistests an Schulen mit breit angelegten empirischen Studien anschließen.

---

<sup>57</sup> So genannten Scienceslams<sup>51</sup>

Die curriculare Anbindung konjugierter Polymere und der Elektrolumineszenz in OLEDs an den regulären Chemieunterricht ist schwierig, da diese Themen in den Lehrplänen bislang keine Berücksichtigung finden (was hinsichtlich der Einführung des Zentralabiturs in Chemie problematisch ist). Umso wichtiger ist es, diese neuen Inhalte, so aufzubereiten und mit Modellen und Konzepten des gängigen Schulcurriculums zu vernetzen, dass sie unter minimalem Aufwand an die Lehrplaninhalte angeknüpft werden können. Die in Abb. 101 dargestellte Concept-Map zeigt in einer Übersicht, wie die konjugierten Polymere und die Elektrolumineszenz der OLED mit gängigen Inhalten des Chemieunterrichts verbunden und mit einfachen Erklärungsmodellen erklärt werden können und welche wichtigen Basiskonzepte der Chemie diese Themen bei ihrer Behandlung ansprechen können.

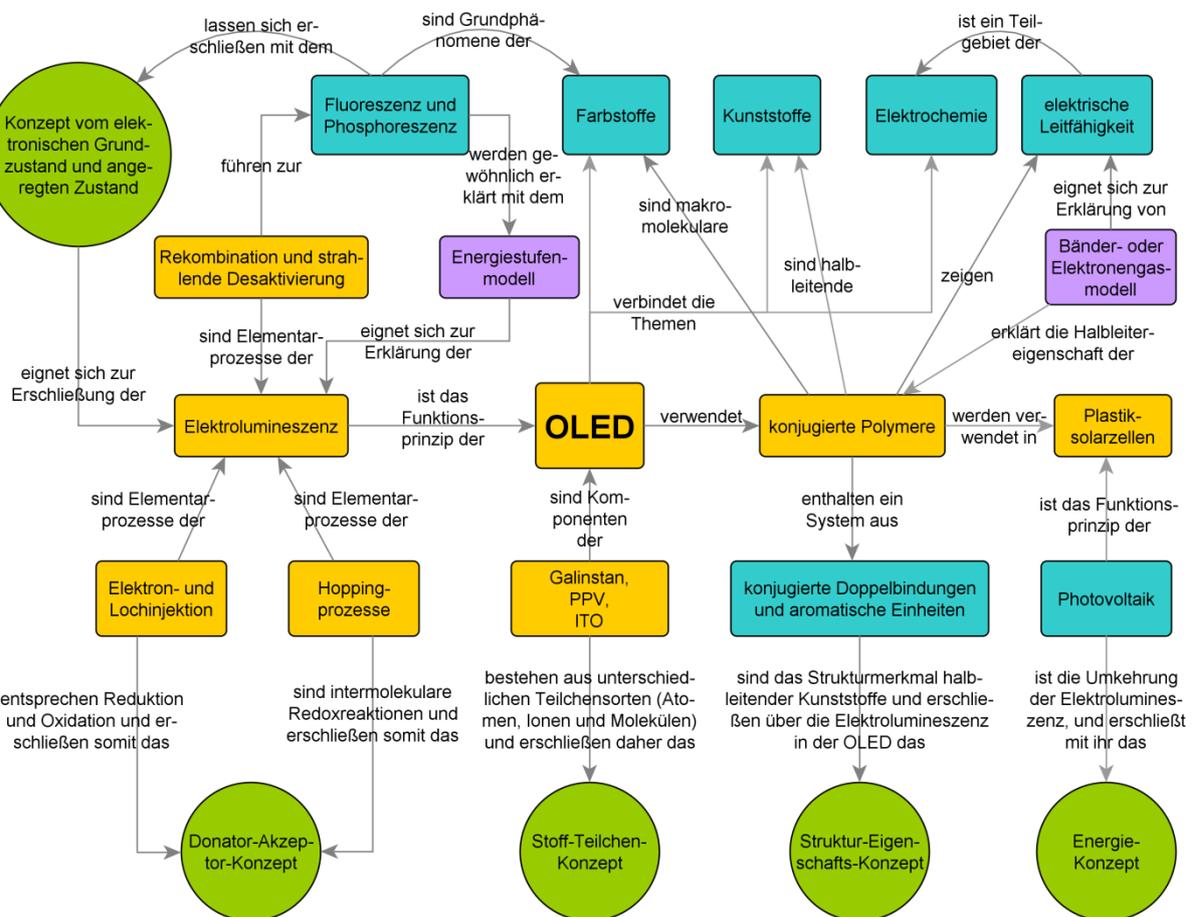


Abb. 101: Concept-Map zur didaktischen Integration konjugierter Polymere und Elektrolumineszenz in OLEDs. <sup>52</sup>

  innovative Inhalte  
   Inhalte des Schulcurriculums  
   Erklärungsmodelle  
   Basiskonzepte der Chemie<sup>58</sup>

Die Angaben beziehen sich auf die Integration der Themen in den Chemieunterricht. Die Vernetzungen zu den Fächern Physik und Informatik (Matrix-Display) wurden in der Concept-Map aus Platzgründen nicht berücksichtigt.

Die Concept-Map zeigt, dass die konjugierten Polymere und ihre Anwendungen an vielen Stellen im Unterricht aufgeführt werden können. Die Behandlung des Themas in der im Un-

<sup>58</sup> Das Konzept vom elektronischen Grundzustand und angeregten Zustand ist in den aktuellen Lehrplänen noch nicht als Basiskonzept aufgeführt.

terrichtsgang vorgeschlagenen Tiefe bleibt aus den genannten Gründen jedoch (vorerst) naturwissenschaftlich profilierten Schulklassen, Chemie-AGs, Schülerlaboren oder dem naturwissenschaftlichen Grundstudium an Universitäten und Fachhochschulen vorbehalten. An der Bergischen Universität Wuppertal werden konjugierte Polymere und die Elektrolumineszenz in OLEDs bereits im Master-Studium der Lehramtskandidaten im Trainingskurs zur *Chemie-Labothek*<sup>59</sup> (sowohl theoretisch als auch experimentell) behandelt.

---

<sup>59</sup> Eine Pflichtveranstaltung für alle LA-Kandidaten mit dem Fach Chemie zur Vorbereitung auf das Schülerlabor.

## 6. Fazit und Ausblick

Der Sieg der organischen Elektronik gegenüber anderen zukunftsweisenden und gesellschaftlich relevanten Forschungsgebieten sowohl im kleinen Rahmen („Jugend-forscht“-Preis<sup>60</sup>) als auch im großen Rahmen (Deutscher Zukunftspreis<sup>60</sup>) zeigt die wissenschaftliche und politische Anerkennung dieses Themenbereichs für den Technologiestandort Deutschland. Das low-cost OLED-Experiment aus dieser Arbeit konnte u.a. dazu beitragen, mindestens drei junge Menschen für Naturwissenschaft und Innovation zu motivieren und verhalf ihnen zu einem bedeutenden Erfolg für ihre zukünftige Weiterentwicklung<sup>61</sup>.

Für eine nachhaltige curriculare Innovation ist es jedoch notwendig bildungspolitische Weichen zu setzen und die neuen Entwicklungen zeitnah in die Lehrpläne und in die Lehrerausbildung aufzunehmen. Dies gelingt effizient, wenn der didaktische Mehrwert der entwickelten Experimente, Konzepte und Modelle auch signifikant belegt werden kann. Dieses Vorhaben kann beispielsweise durch Studien im Sinne der empirischen Lehr-Lern-Forschung ergänzt werden.

Die Weiterführung der in dieser Arbeit aufgegriffenen Forschungen zu den konjugierten Polymeren sieht die Entwicklung einer zur OLED analogen Eigenbau-OPV-Zelle und der dazu adäquaten didaktischen Materialien vor. Das Gesamtpaket aus Experimenten und didaktischen Materialien zu beiden Anwendungsbereichen (OLEDs und Solarzellen) könnte dann in Form eines „didaktischen Koffers“ für die Behandlung der konjugierten Polymere an Schulen verteilt werden. Ein entsprechender Projektantrag ist in Zusammenarbeit mit einer Medianfirma bereits in Planung.

---

<sup>60</sup> Hierüber wurde in der Einleitung berichtet.

<sup>61</sup> Die drei Preisträger Sabrina H., Rajbir-Singh N. und Mario B. haben mittlerweile das Studium der Physik aufgenommen.

## 7. Abkürzungsverzeichnis

A	Absorption
Abb.	Abbildung
AFM	Atomkraftmikroskop
AM	air mass
AMOLED	Aktiv-Matrix-OLED
BHJ	bulk-heterojunction
$\chi_e$	Energiebarriere für Elektroneninjektion
$\chi_h$	Energiebarriere für Lochinjektion
CPE	conjugated polyelectrolyte
$\Delta$	Wärme
$\Delta$	Offset
E	Energie
E	Emission
E	Edukt
E*	Edukt im elektronisch angeregten Zustand
EA	Elektronenaffinität
$E_F$	Fermi-Niveau
$E_g$	Bandlücke
EIL	electron injection layer (Elektroneninjektionsschicht)
EL	Elektrolumineszenz
$E_{LB}$	Leitungsbandkante
EML	emission layer (Emissionsschicht)
eV	Elektronenvolt
$E_{vak}$	Vakuumniveau
$E_{VB}$	Valenzbandkante
$\phi_f$	Fluoreszenzeffizienz der Singulett-Exzitonen
FF	Füllfaktor
$\phi_M$	Austrittsarbeit des Metalls
FTO	Flour-dotiertes Zinnoxid
$\gamma$	Ladungsträger-Balance
h	Plancksches Wirkungsquantum ( $h=6,62606957 \cdot 10^{-34}$ J s)
$\eta$	Wirkungsgrad
HBE	höchste besetzte Energiestufe
HBL	hole blocking layer (Loch-Blockierschicht)
$\eta_{EQE}$	externe Quanteneffizienz
HIL	hole injection layer (Lochinjektionsschicht)
$\eta_{int}$	interne Quanteneffizienz
$\eta_{LA}$	Leistungseffizienz (Lichtausbeute) [lm/W]

HOMO	highest occupied molecular orbital
$\eta_{\text{out}}$	Auskoppleffizienz
$\eta_{\text{r}}$	Singulett- zu Triplett-Exzitonen-Verhältnis
$\eta_{\text{SE}}$	Stromeffizienz [cd/A]
I	Lichtstärke [cd]
IP	Ionisationspotential
IR	Infrarot
Ir(mppy) <sub>3</sub>	Tris[2-( <i>p</i> -tolyl)pyridin]iridium(III)
ISC	intersystem crossing
ITO	indium tin oxide
$J_{\text{m}}$	Stromdichte am maximum power point
$J_{\text{SC}}$	Kurzschlussstromstärke
L	Leuchtdichte [cd/m <sup>2</sup> ]
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
LB	Leitungsband
LC	liquid crystal
LED	light emitting diode
$\lambda_{\text{max}}$	Absorptionsmaximum [nm]
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M-Effekt	mesomerer Effekt
MEH-PPV	2-Methoxy-5-(2'-Ethylhexyloxy)-poly( <i>para</i> -phenylen-vinylen)
MPP	maximum power point
$\nu$	Frequenz [s <sup>-1</sup> ]
$\nu_i$	Schwingungszustand
NUE	niedrigste unbesetzte Energiestufe
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organic light emitting diode
OPV	organische Photovoltaik
P	Produkt
P	elektrische Leistung [W]
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PA	Polyacetylen
PB	Prozessbezogene Kompetenz in der Bewertung
PBD	2-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol
PCBM	[6,6]-Phenyl-C61-butansäuremethylester
PE	Prozessbezogene Kompetenz in der Erkenntnisgewinnung
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethyldioxythiophen) poly(styrolsulfonat)
PES	photoelectron spectroscopy
PET	Polyethylenterephthalat
PF	Polyfluoren

---

PK	Prozessbezogene Kompetenz in der Kommunikation
PL	Photolumineszenz
PLED	polymer organic light emitting diode (polymere organische Leuchtdiode)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPP	Poly( <i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly( <i>para</i> -phenylen-vinylen)
PT	Polythiophen
PVK	Poly(N-vinylcarbazol)
PVK	Poly(N-vinylcarbazol)
QVGA	Quarter Video Graphics Array
r	Radius
$r_c$	Coulombradius
R <sub>ktk.</sub>	Reaktionskoordinate
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
S <sub>0</sub>	Singulett-Grundzustand
S <sub>1</sub>	erster angeregter Singulett-Zustand
SEK	Sekundarstufe
SMOLED	small molecule organic light emitting diode
SY	Superyellow <sup>®</sup>
T <sub>1</sub>	erster angeregter Triplett-Zustand
TCO	transparent conductive oxide
TFT	thin film transistor (Dünnschichttransistor)
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
TS	transition state
U	elektrische Spannung [V]
U <sub>bi</sub>	Built-In-Voltage (Schwellenspannung)
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
VIS	Sichtbarer (visueller) Bereich des elektromagnetischen Spektrums
V <sub>m</sub>	Spannung am maximum power point
V <sub>oc</sub>	open-circuit voltage (Leerlaufspannung)
WOLED	weiß leuchtende organische lichtemittierende Diode
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

## 8. Anhang

### Prozessbezogene Kompetenzen im Fach Chemie nach [129]

#### Kompetenzbereich Erkenntnisgewinnung; Die Schülerinnen und Schüler...

PE1	... beobachten und beschreiben chemische Phänomene und Vorgänge und unterscheiden dabei Beobachtung und Erklärung.
PE2	... erkennen und entwickeln Fragestellungen, die mit Hilfe chemischer und naturwissenschaftlicher Kenntnisse und Untersuchungen zu beantworten sind.
PE3	... analysieren Ähnlichkeiten und Unterschiede durch kriteriengeleitetes Vergleichen.
PE4	... führen qualitative und einfache quantitative Experimente und Untersuchungen durch und protokollieren diese.
PE5	... recherchieren in unterschiedlichen Quellen (Print- und elektronische Medien) und werten die Daten, Untersuchungsmethoden und Informationen kritisch aus.
PE6	... wählen Daten und Informationen aus verschiedenen Quellen, prüfen sie auf Relevanz und Plausibilität und verarbeiten diese adressaten- und situationsgerecht.
PE7	... stellen Hypothesen auf, planen geeignete Untersuchungen und Experimente zur Überprüfung, führen sie unter Beachtung von Sicherheits- und Umweltaspekten durch und werten sie unter Rückbezug auf die Hypothesen aus.
PE8	... interpretieren Daten, Trends, Strukturen und Beziehungen, erklären diese und ziehen geeignete Schlussfolgerungen.
PE9	... stellen Zusammenhänge zwischen chemischen Sachverhalten und Alltagserscheinungen her und grenzen Alltagsbegriffe von Fachbegriffen ab.
PE10	... beschreiben, veranschaulichen oder erklären chemische Sachverhalte unter Verwendung der Fachsprache und mit Hilfe geeigneter Modelle und Darstellungen.
PE11	... zeigen exemplarisch Verknüpfungen zwischen gesellschaftlichen Entwicklungen und Erkenntnissen der Chemie auf.

#### Kompetenzbereich Kommunikation; Die Schülerinnen und Schüler...

PK1	... argumentieren fachlich korrekt und folgerichtig.
PK2	... vertreten ihre Standpunkte zu chemischen Sachverhalten und reflektieren Einwände selbstkritisch.
PK3	... planen, strukturieren, kommunizieren und reflektieren ihre Arbeit, auch als Team.
PK4	... beschreiben, veranschaulichen oder erklären chemische Sachverhalte unter Verwendung der Fachsprache, ggf. mit Hilfe von Modellen und Darstellungen.
PK5	... dokumentieren und präsentieren den Verlauf und die Ergebnisse ihrer Arbeit sachgerecht, situationsgerecht und adressatenbezogen, auch unter Nutzung elektronischer Medien, in Form von Texten, Skizzen, Zeichnungen, Tabellen oder Diagrammen.
PK6	... veranschaulichen Daten angemessen mit sprachlichen, mathematischen oder (und) bildlichen Gestaltungsmitteln.
PK7	... beschreiben und erklären in strukturierter sprachlicher Darstellung den Bedeutungsgehalt von fachsprachlichen bzw. alltagssprachlichen Texten und von anderen Medien.
PK8	... prüfen Darstellungen in Medien hinsichtlich ihrer fachlichen Richtigkeit.
PK9	... protokollieren den Verlauf und die Ergebnisse von Untersuchungen und Diskussionen in angemessener Form.
PK10	... recherchieren zu chemischen Sachverhalten in unterschiedlichen Quellen und wählen themenbezogene und aussagekräftige Informationen aus.

**Kompetenzbereich Bewertung; Die Schülerinnen und Schüler...**

PB1	... beurteilen und bewerten an ausgewählten Beispielen Informationen kritisch auch hinsichtlich ihrer Grenzen und Tragweiten.
PB2	... stellen Anwendungsbereiche und Berufsfelder dar, in denen chemische Kenntnisse bedeutsam sind.
PB3	... nutzen chemisches und naturwissenschaftliches Wissen zum Bewerten von Chancen und Risiken bei ausgewählten Beispielen moderner Technologien und zum Bewerten und Anwenden von Sicherheitsmaßnahmen bei Experimenten und im Alltag.
PB4	... beurteilen an Beispielen Maßnahmen und Verhaltensweisen zur Erhaltung der eigenen Gesundheit.
PB5	... benennen und beurteilen Aspekte der Auswirkungen der Anwendung chemischer Erkenntnisse und Methoden in historischen und gesellschaftlichen Zusammenhängen an ausgewählten Beispielen.
PB6	... binden chemische Sachverhalte in Problemzusammenhänge ein, entwickeln Lösungsstrategien und wenden diese nach Möglichkeit an.
PB7	... nutzen Modelle und Modellvorstellungen zur Bearbeitung, Erklärung und Beurteilung chemischer Fragestellungen und Zusammenhänge.
PB8	... beurteilen die Anwendbarkeit eines Modells.
PB9	... beschreiben und beurteilen an ausgewählten Beispielen die Auswirkungen menschlicher Eingriffe in die Umwelt.
PB10	... erkennen Fragestellungen, die einen engen Bezug zu anderen Unterrichtsfächern aufweisen, und zeigen diese Bezüge auf.
PB11	... nutzen fachtypische und vernetzte Kenntnisse und Fertigkeiten, um lebenspraktisch bedeutsame Zusammenhänge zu erschließen.
PB12	... entwickeln aktuelle, lebensweltbezogene Fragestellungen, die unter Nutzung fachwissenschaftlicher Erkenntnisse der Chemie beantwortet werden können.
PB13	... diskutieren und bewerten gesellschaftsrelevante Aussagen aus unterschiedlichen Perspektiven, auch unter dem Aspekt der nachhaltigen Entwicklung.

**Die Anforderungsbereiche im Fach Chemie nach [130]**

Anforderungsbereich I	Anforderungsbereich II	Anforderungsbereich III
<ul style="list-style-type: none"> <li>• die Wiedergabe von Sachverhalten aus einem abgegrenzten Gebiet im gelerten Zusammenhang,</li> <li>• die Beschreibung und Verwendung gelernter und geübter Arbeitstechniken und Verfahrensweisen in einem begrenzten Gebiet und in einem wiederholenden Zusammenhang</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• selbstständiges Auswählen, Anordnen und Darstellen bekannter Sachverhalte unter vorgegebenen Gesichtspunkten in einem durch Übung bekannten Zusammenhang,</li> <li>• selbstständiges Übertragen des Gelernten auf vergleichbare neue Situationen, wobei es entweder um veränderte Fragestellungen oder um veränderte Sachzusammenhänge oder um abgewandelte Verfahrensweisen geht.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• planmäßiges und kreatives Bearbeiten komplexerer Problemstellungen mit dem Ziel, selbstständig zu Lösungen, Deutungen, Wertungen und Folgerungen zu gelangen,</li> <li>• bewusstes und selbstständiges Auswählen und Anpassen geeigneter gelernter Methoden und Verfahren in neuartigen Situationen.</li> </ul>

Arbeitsblätter zur Elektrolumineszenz in der OLED <sup>38</sup>

ARBEITSBLATT	LÖSUNGEN/ DIDAKTISCHE KOMMENTARE												
<p><b>Arbeitsblatt 1: Hausaufgabe zur Vorbereitung auf das Experiment 1</b></p> <p>Gehen Sie auf <a href="http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/material/interactive/index.htm">http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/material/interactive/index.htm</a> und geben sie den Begriff "oled" in das Suchfeld ein. Sie gelangen zur entsprechenden Animation. Downloaden Sie die "Videoanleitung zum Bau der OLED" auf den Desktop, extrahieren sie die Datei "oledbau.wmv" und schauen Sie sich das Video an.</p> <p style="text-align: center;"><b>Bearbeiten Sie nun folgende Aufgaben.</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Benennen sie die fünf Schritte, die zum Bau der OLED gemäß der Anleitung notwendig sind.</li> <li>Ordnen sie für jeden Arbeitsschritt zwei Anweisungen aus der Liste unten rechts zu.</li> <li>Schauen sie sich das Video nochmals an und notieren Sie die Materialien, die im jeweiligen Schritt Verwendung finden.</li> </ol> <p style="text-align: center;"><b>Die fünf Schritte für den Bau der Standard-OLED</b></p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> <p>1. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> <p>2. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> <p>3. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p> </td> <td style="padding: 5px;"> <p>4. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> <p>5. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p> </td> <td style="padding: 5px;"> <p><b>Liste mit Anweisungen</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Verletzen Sie nicht die Superyellow-Schicht.</li> <li>Der Schritt muss unter Aufsicht durchgeführt werden.</li> <li>Reinigen Sie gut mit Aceton.</li> <li>Klemmen Sie den Pluspol an das ITO-Glas.</li> <li>Benutzen Sie drei lagen doppelseitiges Klebeband.</li> <li>Bestimmen Sie die leitfähige Seite.</li> <li>Die Kupferfolien sollten an den Lochkanten enden.</li> <li>Befüllen Sie die Hohlräume maximal mit Galinstan.</li> <li>Injizieren Sie die Lösung mittig auf das ITO-Glas.</li> <li>Klemmen Sie den Minuspol an die Kupferfolien.</li> </ul> </td> </tr> </table>	<p>1. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p>	<p>2. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p>	<p>3. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p>	<p>4. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p>	<p>5. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p>	<p><b>Liste mit Anweisungen</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Verletzen Sie nicht die Superyellow-Schicht.</li> <li>Der Schritt muss unter Aufsicht durchgeführt werden.</li> <li>Reinigen Sie gut mit Aceton.</li> <li>Klemmen Sie den Pluspol an das ITO-Glas.</li> <li>Benutzen Sie drei lagen doppelseitiges Klebeband.</li> <li>Bestimmen Sie die leitfähige Seite.</li> <li>Die Kupferfolien sollten an den Lochkanten enden.</li> <li>Befüllen Sie die Hohlräume maximal mit Galinstan.</li> <li>Injizieren Sie die Lösung mittig auf das ITO-Glas.</li> <li>Klemmen Sie den Minuspol an die Kupferfolien.</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Hausaufgabe für die Vorbereitung auf das Experiment 1</b></p> <hr/> <p style="text-align: center;">← Vergewissern Sie sich, ob allen Schülern der Download des Videos möglich ist.</p> <p style="text-align: center;"><b>Antizipierte Lösungen für die Aufgaben 1 – 3</b></p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> <p><b>1. Vorbereiten des ITO-Glases</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Reinigen Sie gut mit Aceton</li> <li>- Bestimmen Sie die leitfähige Seite</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ITO-Glas, Zellstofftuch, Aceton, Multi-meter mit Kabeln, Tesafilm</li> </ul> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> <p><b>2. Spincoaten des Emitters</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Der Schritt muss unter Aufsicht...</li> <li>- Injizieren Sie die Lösung mittig...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bohrmaschine, Spritzschutz, vorbereitetes ITO-Glas, Superyellow®-Lsg.</li> </ul> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> <p style="text-align: center;">←</p> <p><b>3. Vorbereiten der Klebebandschicht</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Benutzen Sie drei Lagen doppel...</li> <li>- Die Kupferfolien sollten an den...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- doppelseitiges Klebeband, Kupferfolien, Tesafilm</li> </ul> </td> <td style="padding: 5px;"> <p><b>4. Injektion von Galinstan</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Verletzen Sie nicht die Super...</li> <li>- Befüllen Sie die Hohlräume...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ITO-Glas mit Klebeband, Spritze mit Galinstan, Tesafilm</li> </ul> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> <p><b>5. Betrieb der OLED</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Klemmen sie den Pluspol an das...</li> <li>- Klemmen sie den Minuspol an die...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 9V Batterie, Krokodilkabel, OLED</li> </ul> </td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> </table>	<p><b>1. Vorbereiten des ITO-Glases</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Reinigen Sie gut mit Aceton</li> <li>- Bestimmen Sie die leitfähige Seite</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ITO-Glas, Zellstofftuch, Aceton, Multi-meter mit Kabeln, Tesafilm</li> </ul>	<p><b>2. Spincoaten des Emitters</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Der Schritt muss unter Aufsicht...</li> <li>- Injizieren Sie die Lösung mittig...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bohrmaschine, Spritzschutz, vorbereitetes ITO-Glas, Superyellow®-Lsg.</li> </ul>	<p style="text-align: center;">←</p> <p><b>3. Vorbereiten der Klebebandschicht</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Benutzen Sie drei Lagen doppel...</li> <li>- Die Kupferfolien sollten an den...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- doppelseitiges Klebeband, Kupferfolien, Tesafilm</li> </ul>	<p><b>4. Injektion von Galinstan</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Verletzen Sie nicht die Super...</li> <li>- Befüllen Sie die Hohlräume...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ITO-Glas mit Klebeband, Spritze mit Galinstan, Tesafilm</li> </ul>	<p><b>5. Betrieb der OLED</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Klemmen sie den Pluspol an das...</li> <li>- Klemmen sie den Minuspol an die...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 9V Batterie, Krokodilkabel, OLED</li> </ul>	
<p>1. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p>	<p>2. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p>												
<p>3. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p>	<p>4. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p>												
<p>5. _____</p> <p>Anweisungen:</p> <p>Materialien:</p>	<p><b>Liste mit Anweisungen</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Verletzen Sie nicht die Superyellow-Schicht.</li> <li>Der Schritt muss unter Aufsicht durchgeführt werden.</li> <li>Reinigen Sie gut mit Aceton.</li> <li>Klemmen Sie den Pluspol an das ITO-Glas.</li> <li>Benutzen Sie drei lagen doppelseitiges Klebeband.</li> <li>Bestimmen Sie die leitfähige Seite.</li> <li>Die Kupferfolien sollten an den Lochkanten enden.</li> <li>Befüllen Sie die Hohlräume maximal mit Galinstan.</li> <li>Injizieren Sie die Lösung mittig auf das ITO-Glas.</li> <li>Klemmen Sie den Minuspol an die Kupferfolien.</li> </ul>												
<p><b>1. Vorbereiten des ITO-Glases</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Reinigen Sie gut mit Aceton</li> <li>- Bestimmen Sie die leitfähige Seite</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ITO-Glas, Zellstofftuch, Aceton, Multi-meter mit Kabeln, Tesafilm</li> </ul>	<p><b>2. Spincoaten des Emitters</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Der Schritt muss unter Aufsicht...</li> <li>- Injizieren Sie die Lösung mittig...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bohrmaschine, Spritzschutz, vorbereitetes ITO-Glas, Superyellow®-Lsg.</li> </ul>												
<p style="text-align: center;">←</p> <p><b>3. Vorbereiten der Klebebandschicht</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Benutzen Sie drei Lagen doppel...</li> <li>- Die Kupferfolien sollten an den...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- doppelseitiges Klebeband, Kupferfolien, Tesafilm</li> </ul>	<p><b>4. Injektion von Galinstan</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Verletzen Sie nicht die Super...</li> <li>- Befüllen Sie die Hohlräume...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ITO-Glas mit Klebeband, Spritze mit Galinstan, Tesafilm</li> </ul>												
<p><b>5. Betrieb der OLED</b></p> <p>Anweisungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Klemmen sie den Pluspol an das...</li> <li>- Klemmen sie den Minuspol an die...</li> </ul> <p>Materialien:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 9V Batterie, Krokodilkabel, OLED</li> </ul>													

**Arbeitsblatt 2: Leitfähigkeit in Polymeren**

- a) Kennzeichnen Sie mit eckigen Klammern die Wiederholungseinheiten der in Abb. 1 dargestellten Polymere.  
b) Markieren Sie in den Polymermolekülen Abschnitte mit konjugierten Doppelbindungen farbig.

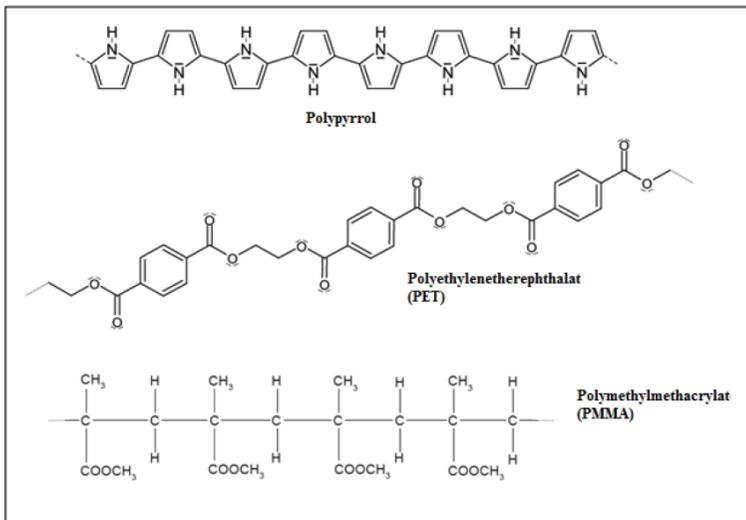


Abb. 1: Strukturausschnitte von drei unterschiedlichen Polymermolekülen.

- Abb. 2 zeigt ein einfaches Modell zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit von Kunststoffen. Es fokussiert das Kohlenstoff-Grund-gerüst (Rückgrat) eines Polymermoleküls mit seinen Valenzelektronen. Lesen Sie zuerst die drei Erklärungstexte der drei Modelle a-c und ordnen Sie anschließend die drei Polymere aus Abb. 1 den Modellen zu.

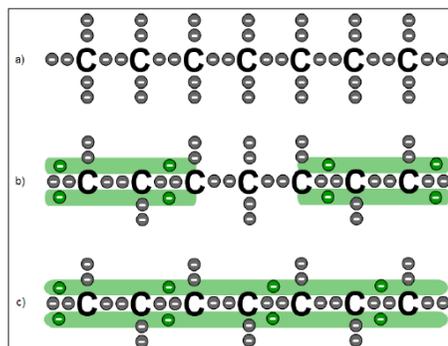


Abb. 2: Modell zur Erklärung der Leitfähigkeit in Polymermolekülen  
 ● lokalisiertes Elektron ● delokalisiertes Elektron  
 — Bereich der Delokalisation

a) In Polymermolekülen **ohne konjugierte Doppelbindungen** sind alle Elektronen lokalisiert. Kunststoffe aus solchen Molekülen sind nicht in der Lage, elektrischen Strom zu leiten.

Beispiel: \_\_\_\_\_

b) In **teilkonjugierten** Polymermolekülen sind Doppelbindungs-Elektronen lediglich über die teilkonj. Abschnitte delokalisiert. Auch Kunststoffe aus solchen Molekülen sind Isolatoren.

Beispiel: \_\_\_\_\_

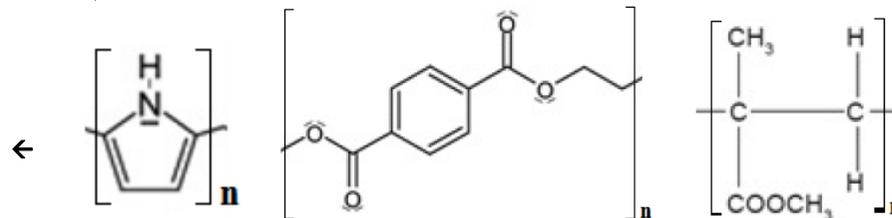
c) In **Durchkonjugierten** Polymermolekülen sind die Elektronen der Doppelbindungen ähnlich wie ein Elektronengas über das gesamte Molekül delokalisiert. Kunststoffe aus solchen Molekülen sind daher elektrisch leitfähig.

Beispiel: \_\_\_\_\_

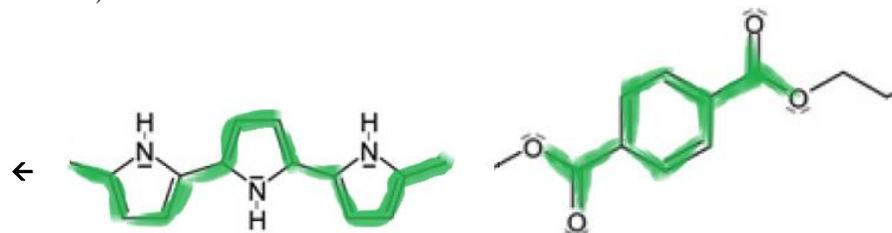
Teilen Sie dieses Arbeitsblatt in Phase 2. des Unterrichtsganges aus.

**Antizipierte Lösungen für die Aufgaben 1 – 2**

1 a)



1 b)



- PMMA hat keine konjugierten Doppelbindungen.

2.

Beispiel für ein nicht-konjugiertes Polymer: *PMMA*

Beispiel für ein teilkonjugiertes Polymer: *PET*

Beispiel für ein durchkonjugiertes Polymer: *Polypyrrol*

**Arbeitsblatt 3: Elektrolumineszenz in OLEDs**

Gehen Sie für die nachfolgende Übung auf <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/material/interactive/index.htm> und geben Sie "oled" in das Suchfeld ein. Sie gelangen zur entsprechenden Flash-Animation. Downloaden Sie das Flash-Tool auf den Desktop, extrahieren Sie die Datei "oled.exe" und starten Sie das Programm. (Benutzer mit einem MAC oder LINUX System, können die Animation nur direkt online abspielen).

Untersuchen Sie zunächst das **Einfache Erklärungsmodell**

1. Das im Experiment verwendete Superyellow ist strukturell verwandt mit dem MEH-PPV. Die Abkürzung steht für:

Poly[2-Methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinyl]

- a. Ordnen Sie die unterstrichenen Namensbereiche den zugehörigen Molekülsegmenten der in Abb. 3 dargestellten Gerüstformel (Struktursymbol) von MEH-PPV zu. Verwenden Sie drei unterschiedliche Farben.  
b. Die Animation zeigt das Molekül in reduzierter Form. Geben Sie an, welche Teile in der Illustration fehlen und stellen Sie eine Vermutung auf, aus welchem Grund diese Vereinfachung gemacht wurde.

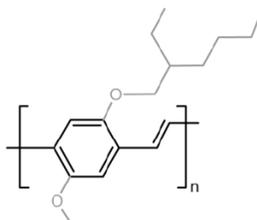


Abb. 3: Struktursymbol von MEH-PPV

2. Die mittlere molare Masse von MEH-PPV sei 200.000 g/mol. Berechnen Sie die durchschnittliche Anzahl an Wiederholungseinheiten  $n$ . Verwenden Sie folgende Atommassen:  $M(C) = 12 \text{ g/mol}$ ,  $M(H) = 1 \text{ g/mol}$ ,  $M(O) = 16 \text{ g/mol}$ .  
3. Abb. 4 zeigt die Situation im PPV-Molekül kurz nach der Injektion beider Ladungsträger. Ergänzen Sie die Abbildung mit der Beschriftung von Anode und Kathode sowie mit der Kennzeichnung der Ladungspfade durch Pfeile.

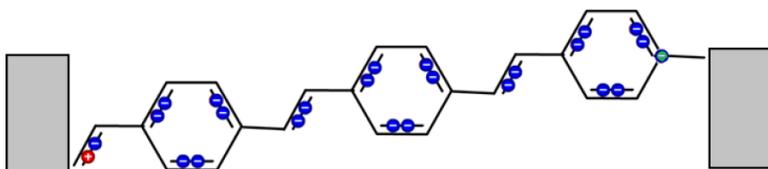


Abb. 4: Modell eines OLED-Devices mit Hervorhebung eines Moleküls in der Polymerschicht. Die Elektroden sind vereinfacht als graue Rechtecke angegeben.

Untersuchen Sie nun **das detaillierte Modell**

4. Beschreiben Sie die Unterschiede der Polymerschicht zwischen dem einfachen und detaillierten Erklärungsmodell.  
5. Benennen Sie die sechs Elementarprozesse, die sich an den "Hotspots" abspielen.

- 1) \_\_\_\_\_ 2) \_\_\_\_\_  
3) \_\_\_\_\_ 4) \_\_\_\_\_  
5) \_\_\_\_\_ 6) \_\_\_\_\_

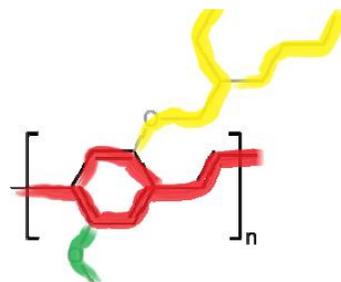
Teilen Sie dieses Arbeitsblatt in Phase 3 des Unterrichtsganges aus

← Helfen Sie den Schülern, den richtigen Download-Link zu finden.

**Antizipierte Lösungen für die Aufgaben 1 - 5**

1 a)

Poly-Methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinyl



←

1 b)

Die Seitengruppen (Methoxy-Gruppe und Ethylhexyloxy-Gruppe) fehlen.

Diese Gruppen beeinflussen nicht die elektrischen Eigenschaften des Moleküls und wurden daher weggelassen. Die Substituenten verbessern die Löslichkeit der Komponente in unpolaren Lösemitteln wie Toluol.

(Diese Erklärung ist stark vereinfacht. Tatsächlich können auch die Seitengruppen die optischen und elektrischen Eigenschaften beeinflussen.)

2.

- Lassen Sie die Schüler die Anzahl der C-, O and H-Atomen in der Repeatingeinheit bestimmen.

- C: 17, O: 2, H: 24

←

- Nun addieren Sie die Molmassen:

$$M = 17 \times 12 \text{ g/mol} + 2 \times 16 \text{ g/mol} + 24 \text{ g/mol}$$

$$M = 260 \text{ g/mol}$$

- Teilen Sie die mittlere Molmasse durch  $M$ :

$$n = (200.000 \text{ g/mol}) : (260 \text{ g/mol}) \approx \underline{769}$$

4.

Im einfachen Modell reichen die Polymermoleküle von der Anode zur Kathode. Die Moleküle sind zudem linear und nebeneinander geordnet.

←

Im detaillierten Modell liegen die Moleküle zufällig verteilt in der Schicht. Sie sind verdreht und es kommen mehrere Moleküle zwischen den Elektroden vor.

3.

- Die linke Rechteckfläche ist die Anode.

- Die rechte Rechteckfläche ist die Kathode.

- Das Loch wandert entlang des konjugierten Systems in Richtung Kathode.

- Das Elektron wandert entlang des konjugierten Systems in Richtung Anode.

5.

1. Rekombination unter Lichtemission

2. Loch-Hopping

3. Elektronen-Hopping

4. Rekombination unter Wärmeabgabe

5. Kurzschlussentladung Kathode

6. Kurzschlussentladung Anode

6. Die Elektrolumineszenz unterliegt fünf relevanten Elementarprozessen. Untersuchen Sie diese nacheinander im Detailmodell. Benennen Sie die fünf Elementarprozesse und ordnen Sie diese der Abb. 5 zu (zu beiden Teilen oben und unten).

- 1) \_\_\_\_\_ 2) \_\_\_\_\_  
 3) \_\_\_\_\_ 4) \_\_\_\_\_  
 5) \_\_\_\_\_

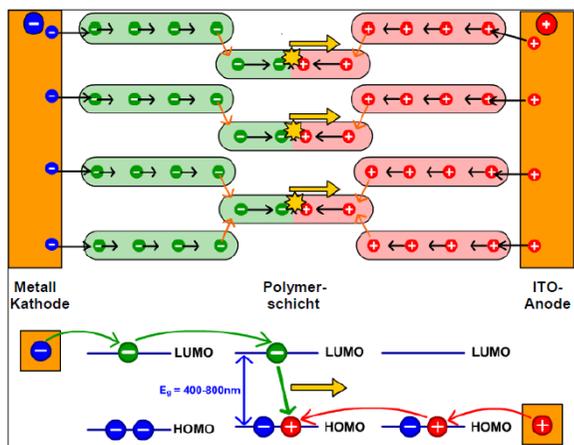


Abb. 5: Die fünf Elementarprozesse der Elektrolumineszenz im Strukturmodell (oben) und im Energiemodell (unten).

7. Um die Effizienz der OLED zu steigern, verwendet man Lochinjektionsschichten (hole injection layer - HIL). PEDOT:PSS ist ein leitfähiges Polymer und wird häufig als HIL eingesetzt. Betrachten Sie das Energiediagramm der OLED mit HIL (Abb. 6) und erklären Sie, wie die HIL die Lochinjektion in die Emissionsschicht (MEH-PPV) vereinfacht.

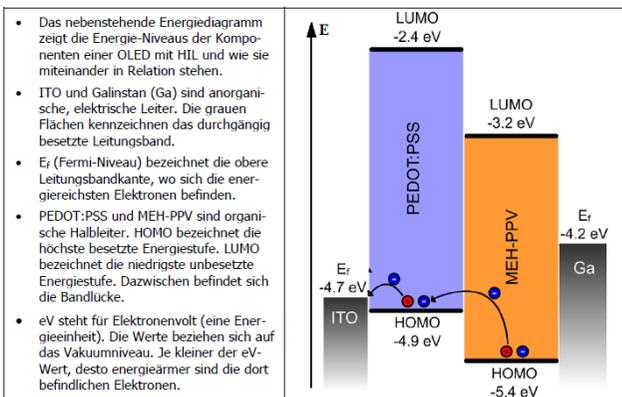


Abb. 6: Energiediagramm einer OLED mit HIL

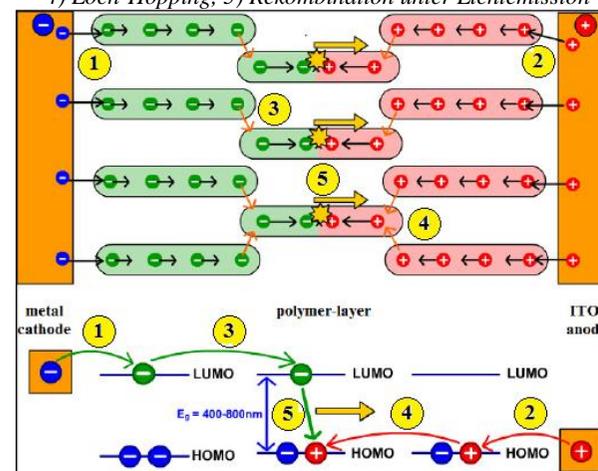
- Das nebenstehende Energiediagramm zeigt die Energie-Niveaus der Komponenten einer OLED mit HIL und wie sie miteinander in Relation stehen.
- ITO und Gallium (Ga) sind anorganische, elektrische Leiter. Die grauen Flächen kennzeichnen das durchgängig besetzte Leitungsband.
- $E_f$  (Fermi-Niveau) bezeichnet die obere Leitungsbandkante, wo sich die energiereichsten Elektronen befinden.
- PEDOT:PSS und MEH-PPV sind organische Halbleiter. HOMO bezeichnet die höchste besetzte Energiestufe. LUMO bezeichnet die niedrigste unbesetzte Energiestufe. Dazwischen befindet sich die Bandlücke.
- eV steht für Elektronenvolt (eine Energieeinheit). Die Werte beziehen sich auf das Vakuumniveau. Je kleiner der eV-Wert, desto energieärmer sind die dort befindlichen Elektronen.

Teilen Sie dieses Arbeitsblatt in Phase 3 des Unterrichtsganges aus

Antizipierte Lösungen für die Aufgaben 6 - 7

6)

- 1) Elektronen-Injektion, 2) Lochinjektion, 3) Elektronen-Hopping  
 4) Loch-Hopping, 5) Rekombination unter Lichtemission



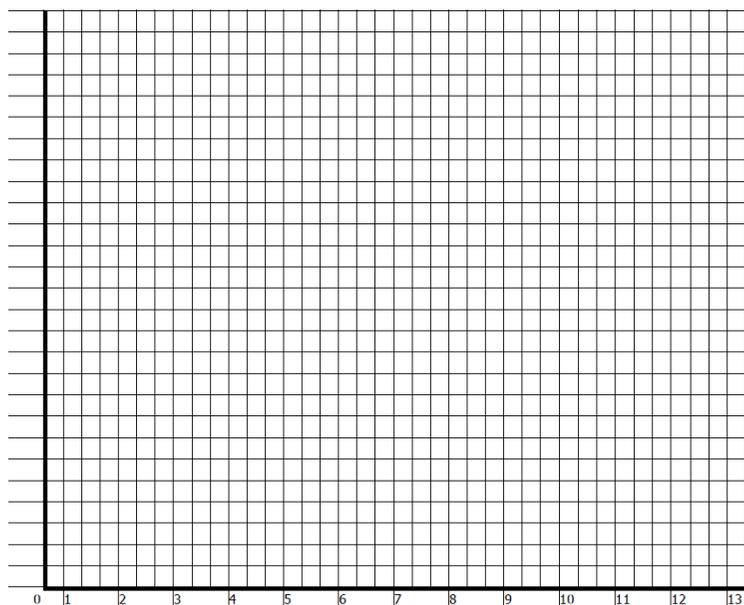
Auf eine bestimmte Reihenfolge der Prozesse kommt es hier nicht an.

7)

- Für die Lochinjektion muss ein Elektron aus dem HOMO des MEH-PPVs die Energiebarriere zum Fermi-Niveau des ITOs (im Beispiel 0,7 eV) überwinden.
- PEDOT:PSS hat ein HOMO bei -4,9 eV, womit es zwischen dem HOMO von MEH-PPV und dem Fermi-Niveau vom ITO liegt.
- Durch Einführung von PEDOT:PSS als HIL wird ein Injektionsprozess mit relativ hoher Energiebarriere in zwei Prozesse mit jeweils kleineren Energiebarrieren aufgeteilt. Hierdurch vereinfacht sich insgesamt die Injektion von Löchern.

(Bei dieser Aufgabe benötigen die Schüler vermutlich Hilfestellung. Nehmen Sie sich Zeit, um mit den Schülern das Diagramm zu besprechen und alle Symbole und Werte zu klären. Als Hilfestellung kann die oberste Information gegeben werden.)

8. Übertragen Sie die gemessenen Stromstärken für alle drei Emissionskreise (jeweils in einer Farbe) in das unten stehende Diagramm. Skalieren Sie die y-Achse in geeigneter Weise und beschriften Sie beide Achsen korrekt.



9. Für die Bestimmung der Effizienzen der Leuchtkreise benötigt man ein spezielles Messgerät, welches in Schulen in der Regel nicht vorhanden ist. Ordnen Sie daher Ihrer Beobachtung folgende fiktive Leuchtdichten zu:  
 (-) = 0 Cd/m<sup>2</sup> (o) = 50 Cd/m<sup>2</sup> (oo) = 100 Cd/m<sup>2</sup> (+) = 200 Cd/m<sup>2</sup> (++) = 400 Cd/m<sup>2</sup>

Nun können Sie die ungefähren Leistungseffizienzen (in Lumen pro Watt) für ihre OLED-Leuchtkreise bestimmen. Setzen Sie hierfür ihre I/U-Paare zusammen mit den abgeschätzten Leuchtdichten in die folgende Gleichung ein:

$$\eta_p = \frac{L \cdot \pi \cdot 0,28 \text{ cm}^2}{I \cdot U \cdot 10} \text{ [lm/W]}$$

L: Leuchtdichte [Cd/m<sup>2</sup>]; I: Stromstärke [mA]; U: Spannung [V]; Der Faktor π konvertiert Candela in Lumen

Tragen Sie ihre Ergebnisse (auf die 4. Nachkommastelle gerundet) in die untere Tabelle ein und markieren Sie im oberen Diagramm für alle drei Leuchtkreise die Punkte mit der maximalen Effizienz.

U [V]	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
η <sub>1</sub>											
η <sub>2</sub>											
η <sub>3</sub>											

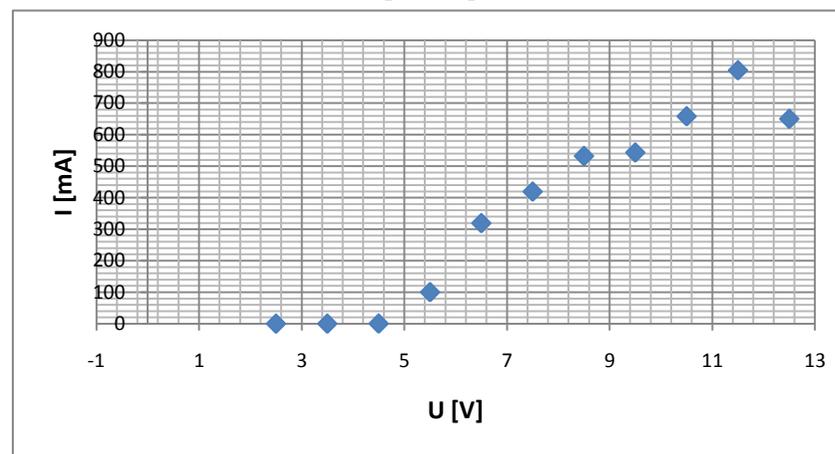
**Teilen Sie dieses Arbeitsblatt in Phase 3 des Unterrichtsganges aus**

**Antizipierte Lösungen für die Aufgaben 8 - 9**

8)

- Falls die maximalen Stromstärken der Leuchtkreise um mehr als 100mA abweichen, weisen Sie die Schüler darauf hin, drei separate Diagramme zu verwenden.
- Leuchtkreise mit einem Kurzschluss sollen vernachlässigt werden.

**Beispiel-Diagramm**



9.

- Für diese Aufgabe empfiehlt es sich mit einem Tabellenkalkulationsprogramm (z.B. Excel) zu arbeiten.
- Die Gleichung zur Berechnung der Leistungseffizienz wurde aufgestellt nach [1].
- Der Faktor 0,28 cm<sup>2</sup> entspricht der Oberfläche eines Leuchtkreises und überführt die Stromstärke in die Stromdichte.
- Der Faktor 1/10 gleicht den Unterschied der Einheiten aus (centi<sup>2</sup>/milli).
- Die typischen Leistungseffizienzen der low-cost OLED liegen bei 0,001 bis 0,3 lm/W. Industriell gefertigte OLEDs erreichen η<sub>p</sub>>100 lm/W („State of the art“ 2012).

[1] B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies*, Polym. Int. 55, 6, p. 572-582, 2005

Arbeitsblätter zur Erweiterungseinheit „Modell-OLED-Display“<sup>47-48</sup>

### Arbeitsblatt 4

## Das Passiv-Matrix-Display

**Abb. 1: LED-Matrix in der Vergrößerung**

Die Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus der LED-Matrix des EL-T-Shirts. Jede LED liegt auf dem Kreuzungspunkt von einer Zeile mit einer Spalte der Matrix. Die Zeilen- und Spalten-Leitungen führen in eine Mikroelektronik, welche gezielt Spannung auf die Leitungen legen kann, um die LEDs anzusteuern. Die Spannung der Zeilen und Spalten sind gegensätzlich gepolt, in diesem Beispiel werden an die Spalten positive und an die Zeilen negative Spannung angelegt.

**Aufgabe 1**

Um die LED in der Mitte anzusteuern, muss die Elektronik Die Zeile 2 und die Spalte 2 aktivieren (Z2/S2). Geben Sie an, welche Zeilen und Spalten jeweils aktiviert werden müssen, um die LEDs an den vier Ecken der Matrix (oben links, oben rechts, unten links, unten rechts) anzusteuern.

**Aufgabe 2**

Unsere Eigenbau-OLED soll nun zu einem Modell-Display verschaltet werden. Als Schaltsystem und Kontrolleinheit kommt der Kosmos-Baukasten zum Einsatz. Der darin enthaltene Mikroprozessor bietet drei Ausgänge mit jeweils +5V Spannung sowie einen Ausgang mit -9V Spannung. Beurteilen Sie, ob sich der Mikroprozessor zur Ansteuerung der OLED nach dem Muster aus Abb. 1 eignet. Begründen Sie ihre Entscheidung.

**Aufgabe 3**

Für die Lösung des Problems aus Aufgabe 2 kommt eine Transistorschaltung zum Einsatz. Ein Transistor besitzt drei „Füße“ (Source, Drain und Gate) und funktioniert wie ein Strom-Schalter (s. Abb. rechts). Am Source (Quelle) liegt eine relativ hohe Spannung (z.B. -9V) an. Diese wird nur dann an den Drain (Auslass) durchgelassen, wenn am Gate (Tor) eine Signalspannung (z.B. +5V) anliegt. Sobald das Signal vom Gate genommen wird, sperrt der Transistor den Stromfluss wieder.

Zeichnen Sie das Schaltbild für die Integration der Eigenbau-OLED in eine Transistorschaltung.  
*Hinweis: Sie benötigen für jeden Leuchtkreis der OLED einen eigenen Transistor.*

**Aufgabe 4**

Bauen Sie mit Hilfe des Betreuers die Transistorschaltung mit dem Kosmos-Baukasten und drei LEDs nach.

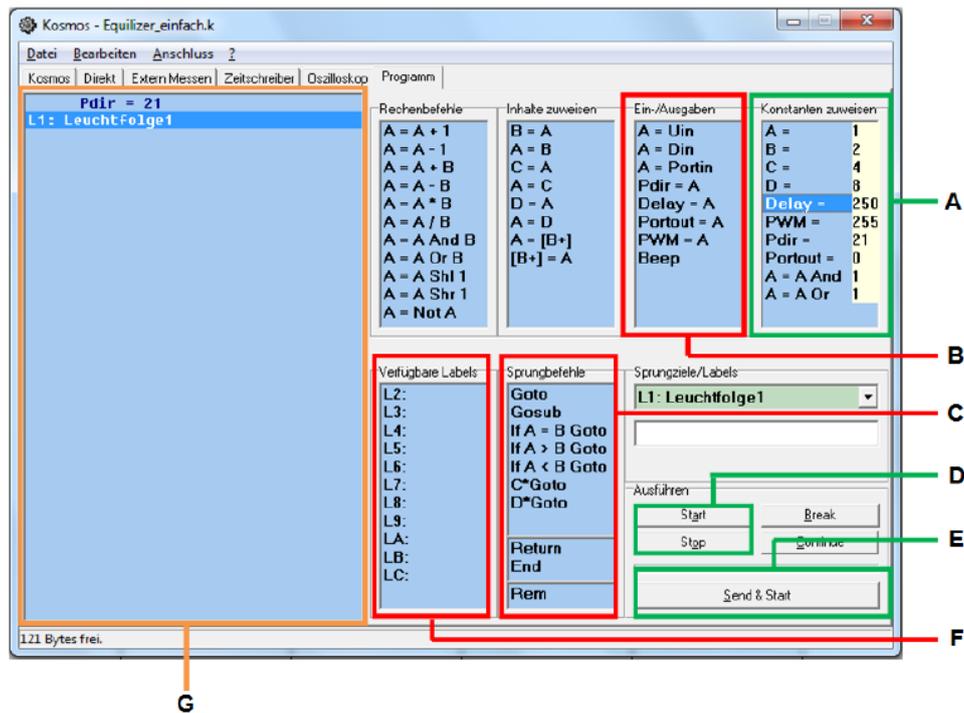
**Block 4**
© A. Banerji, T. Joost, M. Zepp
**1/3**

## Arbeitsblatt 5

### Die Programmierumgebung des KOSMOS-Controllers

Das Schaltsystem ist nun fertig. Jetzt geht es an die Entwicklung eines Ansteuer-Algorithmus. Hierzu bietet der Kosmos-Baukasten eine simple Programmierumgebung (s. untere Abb.) sowie die Möglichkeit, die Programme per Infrarot auf den Mikroprozessor raufzuspielen.

**Aufgabe:** Machen Sie sich mit der Programmierumgebung und den wichtigsten Befehlen vertraut.



#### A: Standardbefehle

Delay = x      Wartezeit x (in Millisekunden)  
 Pdir = 21      Ausgänge 0, 2, 4 bereitstellen  
 Portout = x    Ausgänge x aktivieren  
                   (wobei x = Codesumme )  
 A/B/C/D = x    Variable A/B/C/D wird auf x gesetzt

#### D: Start/ Stop

Startet/ stoppt das Programm

#### E: Sendet das Programm an den Controller

#### F: Labels

Labels unterteilen das Programm in Unterprogramme und ermöglichen so Schleifen. Trage den Namen des Labels in das weiße Feld ein.

#### B: Erweiterte Befehle 1

A = Uin      A speichert den Eingangswert Uin  
 Delay = A    Wartezeit der Variable A

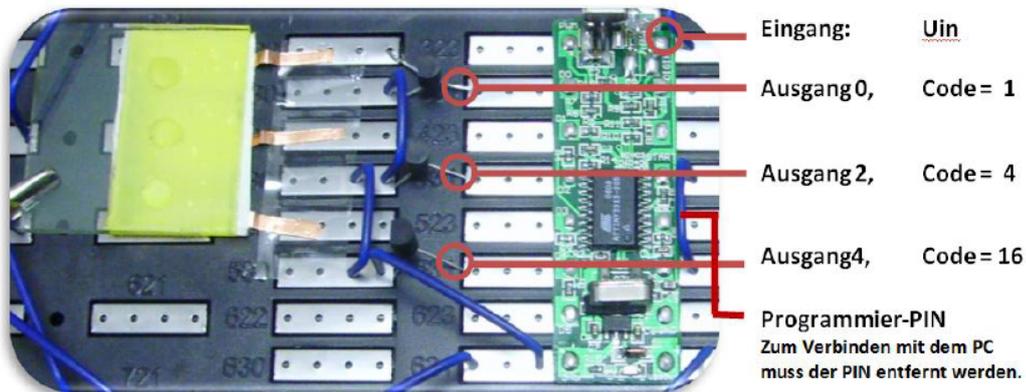
#### C: Erweiterte Befehle 2

if A  $\square$  B Goto    Falls A  $\square$  B spring zum aktuell ausgewählten Sprungziel/Label

#### G: Das Programmierfenster

Jedes Programm für die LEDs beginnt mit **Pdir = 21**. Damit werden die Ausgänge auf Bereitschaft gestellt. Um Befehle einzufügen, klicken Sie auf einen Befehl doppelt und er wird im Programmierfenster oberhalb der Markierung eingefügt. (*Drag & Drop* möglich) Um einen Befehl zu löschen, klicken Sie ihn mit der linken Maustaste an und drücken Sie auf der Tastatur die Taste **Entf**.

### Aufgaben zur Programmierung des KOSMOS-Controllers



1. Der Befehl **Portout = x** sendet in Abhängigkeit des Zahlenwertes x Strom an die Ausgänge. Dabei wird der Strom nur an die Ausgänge gelegt, deren Code-Summe dem Zahlenwert x entspricht.

**Aufgabe:** Die OLED wird so angeschlossen, dass der obere Emissionskreis an *Ausgang 0*, der mittlere an *Ausgang 2* und der untere an *Ausgang 4* hängt. Schreibe unter allen Leuchtmustern der OLED den jeweils zugehörigen **Portout-Befehl**.

 Portout = 0	 Portout = ____	 Portout = ____	 Portout = ____
 Portout = ____	 Portout = ____	 Portout = ____	 Portout = ____

2. Der Befehl **Delay = x** fügt eine Wartezeit von x Millisekunden<sup>1</sup> ein, bevor vom Mikroprozessor der nächste Befehl ausgeführt wird. Dabei kann x zwischen 1 und 255 liegen. Um 1 Sekunde zu warten, muss also der Befehl **Delay = 250** viermal untereinander gesetzt werden.

```
Delay = 250
Delay = 250
Delay = 250
Delay = 250
```

} Wartezeit von insgesamt 1 Sekunde

**Aufgabe:** Schreiben Sie nun ein einfaches Programm, welches alle 7 Leuchtmuster aus Aufgabe 1 nacheinander durchgeht. Jedes Muster soll dabei 1 Sek. lang leuchten. Beginnen Sie das Programm mit dem Befehl **Pdir = 21** (setzt die drei Ausgänge auf Bereitschaft).

3. Das Programm aus Aufgabe 1 endet nach dem letzten Muster. Betten Sie es mit Hilfe eines **Labels** in eine Endlosschleife ein, sodass nach dem letzten Muster wieder mit dem ersten Muster begonnen wird. Lassen Sie sich vom Betreuer die Verwendung der Labels erklären.

<sup>1</sup> 1000 Millisekunden = 1 Sekunde

### Programmierung der Equalizer-Steuerung

4. Wir nehmen nun das integrierte Mikrofon mit in unsere Programmierung auf und sind in der Lage einen Modell Equalizer (ähnlich wie beim EL-Shirt) zu programmieren. Öffnen Sie hierzu die Datei „*Equalizer\_Vorlage*“. Das Programm besteht aus vier Labels (L1 – L4), die bereits vorgegeben sind. Die folgenden Aufgaben zeigen, wie Sie die Labels vervollständigen sollen:

#### **L1: Warteschleife**

Am Anfang wird gewartet, bis das Signal am Eingang des Mikroprozessors den vom Betreuer festgestellten Schwellenwert erreicht (i.d.R. 240-245).

- a) Hierzu wird als erstes die **Variable A** auf den Wert **Uin** (Prozessoreingang) gesetzt, an welchem das Mikrofon-Signal hängt.
- b) Die **Variable B** wird auf den ermittelten Schwellenwert gesetzt.
- c) Nun soll das Programm durch eine Falls-Abfrage (*if...*) erst dann zum nächsten Label „*L2: eine LED*“ springen, wenn der Eingangswert den Schwellenwert überschreitet.
- d) Andernfalls wird wieder zum Anfang des Labels gesprungen: **Goto L1: Warteschleife**

#### **L2: Eine LED**

An dieser Stelle ist eindeutig, dass das Eingangssignal den Schwellenwert überschritten hat und auf jeden Fall die unterste LED leuchten muss. Aber es muss überprüft werden, ob das Signal so laut ist, dass evt. zwei oder gar drei LEDs aufleuchten müssen.

- a) Daher wird der Schwellenwert (**Variable B**) nun um 1 erhöht.
- b) Erneut wird über eine **if-Abfrage** kontrolliert, ob der Schwellenwert immer noch das Mikrofonsignal A übertrifft und zum nächsten Label „*L3: zwei LEDs*“ gesprungen werden muss.
- c) Andernfalls wird die Befehlsfolge ausgeführt, um die unterste LED für 35 Millisekunden leuchten zu lassen. Anschließend wird zu *L1: Warteschleife* gesprungen.

#### **L3: Zwei LEDs**

- a) Analog zu L2 wird erneut der Schwellenwert (**Variable B**) um 1 erhöht.
- b) Wieder wird kontrolliert, ob der Schwellenwert noch immer das Mikrofonsignal A übertrifft und zum Label „*L4: Drei LEDs*“ gesprungen werden muss.
- c) Falls nicht, wird die Befehlsfolge für das entsprechende Leuchtmuster (ebenfalls 35 Millisekunden) ausgeführt und wieder zur Warteschleife gesprungen.

#### **L4: Drei LEDs**

Analog zu L3 wird L4 programmiert. Hier muss allerdings kein Schwellenwert mehr kontrolliert werden, da das Signal bereits die maximale Lautstärke erreicht hat und alle drei LEDs aufleuchten müssen.

# Schülerorientierte Versuchsvorschriften

## Herstellung von Polymethylmethacrylat (Plexiglas®)



Bergische Universität Wuppertal  
Chemie und ihre Didaktik

### Chemie-Labothek: Fantastic Plastic

#### Block 1

#### Der klassische Kunststoff - ein Isolator

#### Versuch 1: Herstellung von Polymethylmethacrylat (Plexiglas®)

##### Sicherheitshinweise

Schutzbrille

##### Chemikalien

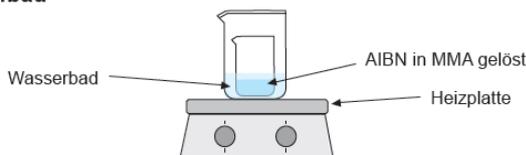
Azoisobutyronitril (AIBN)  

Methylmethacrylat (MMA)  

##### Material

Becherglas 400 mL  
Plastikbecher / Einwegglas  
Reagenzglasklammer  
Heizplatte  
Thermometer  
2 Glasplatten  
PVC-Schlauch  
3 Foldback-Klammern  
Schraubenzieher & Zange  
Lederhandschuhe

##### Versuchsaufbau



##### Versuchsdurchführung und -beobachtung

Lösen Sie in einem Plastikgefäß oder einem Einwegglas eine Spatelspitze (ca. 20 Kristalle) AIBN in ca. 30 mL MMA und erhitzen Sie das Gemisch in einem Wasserbad auf 95°C. Nutzen Sie die Zeit bis zum Erreichen der Temperatur zur Vorbereitung der Flachkammer (lassen Sie aber das Reaktionsgemisch nicht aus den Augen). Sobald das Prepolymer im Wasserbad eine leicht zähflüssige (aber noch gut gießbare) Masse bildet (ca. nach 10 min), wird nochmals die gleiche Menge AIBN darin gelöst und das Gemisch in die Flachkammer überführt.

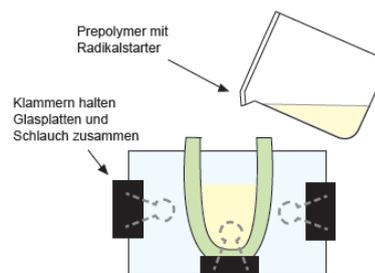
##### Anfertigung der Flachkammer

Fertigen Sie wie unten abgebildet eine Flachkammer aus 2 Glasplatten, einem Stück PVC-Schlauch und drei Klammern an. Achten Sie darauf, dass die Glasplatten im Querformat zusammengebaut werden, damit sie in den Kochtopf passen.

Füllen Sie die Flachkammer ca. zur Hälfte mit dem mit Starter versetzten Prepolymer und erwärmen Sie diese ca. 30 Minuten lang bei 70°C im Wasserbad. Nehmen Sie die Klammern ab, kühlen Sie unter laufendem Wasser und lösen Sie die fertige Plexiglasscheibe zwischen den Glasscheiben heraus. Falls die Scheiben zu stark aneinander haften, ziehen Sie die Lederhandschuhe an und nehmen Sie das Werkzeug zur Hilfe (notfalls brechen Sie die Platte heraus).

Woran lässt sich der Start der Reaktion erkennen?

Beschreiben Sie die Änderung des Viskositätsverhaltens der Probe!



Herstellung einer leitfähigen Polypyrrolfolie<sup>41</sup>

Bergische Universität Wuppertal  
Chemie und ihre Didaktik

## Chemie-Labothek: Innovative Kunststoffe

### Block 2 Elektrisch leitfähige Polymere

#### Versuch : Herstellung einer leitfähigen Polypyrrolfolie

##### Sicherheitshinweise

Schutzbrille !!

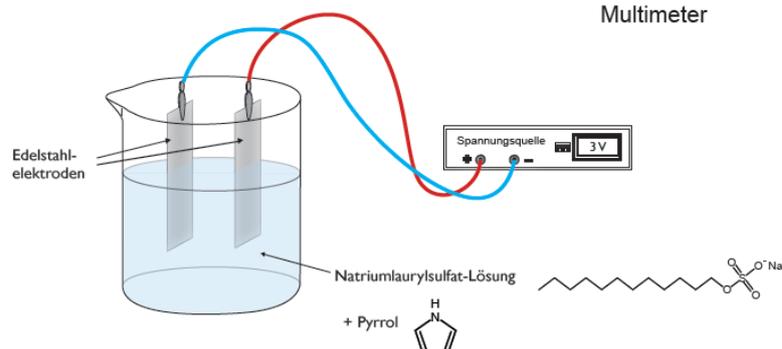
##### Chemikalien

Natriumlaurylsulfat (4,2 g)  $\text{Xn}$   $\text{F}$   
Pyrrol (2 mL)  $\text{T}$

##### Material

Becherglas 400 mL  
2 Edelstahlelektroden  
2 Kabel  
2 Krokodilklemmen  
Spannungsquelle  
Pipette  
Spatel  
Glasstab  
Rasierklinge  
Multimeter

##### Versuchsaufbau



##### Durchführung

1. Stellen Sie in einem Becherglas eine Lösung aus 300 mL dest. Wasser und 4,2 g Natriumlaurylsulfat her.
2. Verbinden Sie zwei Edelstahlelektroden mit Hilfe von Krokodilklemmen und Kabel mit einer Spannungsquelle und befestigen Sie die Elektroden an einem Stativ, sodass diese in die hergestellte Lösung mindestens zu 2/3 eintauchen können.
3. Geben Sie 2 mL Pyrrol in die Lösung.
4. Regeln Sie zunächst die Spannungsquelle auf 3 Volt und lassen sie erst dann die Elektroden in die Lösung eintauchen.
5. Die Elektrolyse sollte ca. 30 Minuten laufen. Notieren Sie die Beobachtungen der ersten 5 Min.!
6. Messen Sie mit einem pH-Papier den pH-Wert im Bereich der Kathode und der Anode.

Herstellung einer low-cost Eigenbau-OLED<sup>43</sup>

Bergische Universität Wuppertal  
Chemie und ihre Didaktik

## Chemie-Labothek: Fantastic Plastic

### Block 3

### Elektrolumineszenz in organischen Leuchtdioden

#### Versuch: Herstellung einer low-cost Eigenbau-OLED

##### Sicherheitshinweise

Sowohl Superyellow als auch Galinstan sind gesundheitlich unbedenklich und im Schüler-versuch einsetzbar.

Galinstan kann schwarze, schmierige Flecken hinterlassen, die sich aber leicht mit Wasser abwaschen lassen.

Spincoaten unter dem **Abzug** und nur mit **Schutzbrille!**

##### Chemikalien

0,2 mL Superyellow in Toluol F Xn

0,6 g Galinstan in PE-Spritze

3 Kupferfolien (3mm x 10mm)

Aceton F Xi

##### Material

1 ITO-Glas (3cm x 3cm)

Bohrmaschine (3000 U/min)

Spritzschutz für Spincoating

Multimeter mit 2 Anschlusskabel

2 Krokodilklemmen

Spannungsquelle/ 9V Batterie

1 mL Einwegspritze mit Kanüle

Doppelseitiges Klebeband

Klebefilmrolle, Schere

Locher, Zeitungspapier

#### 1 Vorbereiten des ITO-Glases

Reinigen Sie das ITO-Glas erst mit Wasser und dann mit Aceton und einem Zellstofftuch. Vermeiden Sie es von hieran, die ITO-Fläche mit den Fingern zu berühren. Messen sie den elektrischen Widerstand beider Glasseiten, in dem Sie die Kabelenden des Multimeters in einem Abstand von 1 cm auf die Glasoberfläche halten. Die leitfähige Seite sollte einen Wert von ca. 30-40  $\Omega \cdot \text{cm}$  anzeigen. Kleben Sie nun das obere Drittel der leitfähigen Seite bündig mit Klebefilm ab (Abb. 1a).

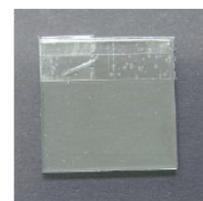


Abb.1a: Vorbereitetes ITO-Glas

#### 2 Spincoating des Emitters

**Achtung! Da beim Spincoaten Toluol verdunstet, sollte dieser Schritt unter dem Abzug und nur unter Aufsicht einer Lehrperson erfolgen.**

Spannen Sie die Bohrmaschine unter dem Abzug senkrecht mit der Spitze nach oben in ein Stativ ein. Schließen Sie das Bohrfutter des Bohrers komplett. Fixieren Sie mithilfe eines kleinen Stück doppelseitigen Klebebands das ITO-Glas auf das Bohrfutter, sodass die leitfähige Seite nach oben blickt. Stülpen Sie einen Spritzschutz aus einer zurechtgeschnittenen 0,5L-PET-Flasche über und injizieren Sie mit der Spritze ca. 0,15-0,2 mL Superyellow-Lösung mittig zum Drehpunkt der Bohrmaschine auf das ITO-Glas (Abb. 1b). Starten Sie die Maschine mit voller Drehkraft (3000 upm) und spincoaten Sie für ca. 20 Sek. Sie sollten eine dünne, durchgehende Schicht aus Superyellow auf ihrem ITO-Glas erhalten (Abb. 1c). Der Klebefilm aus Schritt 1 wird entfernt.

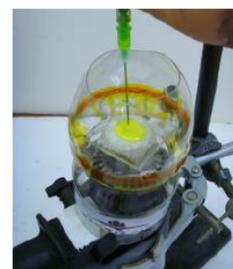


Abb.1b: Low-cost Spincoater

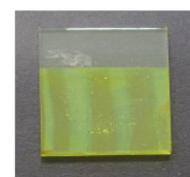


Abb.1c: Beschichtetes ITO-Glas



## Chemie-Labothek: Fantastic Plastic

### 3 Vorbereiten der Kathoden-Schicht

Verkleben Sie drei Streifen doppelseitiges Klebeband (ca. 3.5cm x 2.5cm) miteinander und stanzen Sie drei Löcher mit Hilfe eines Lochers in die Schicht (Hinweis: befeuchten Sie die Bolzen mit Aceton). Bringen Sie das Klebeband auf die Superyellowschicht auf, entfernen Sie nicht die zweite Schutzfolie. Bringen Sie nun drei schmale Streifen Kupferfolien als Zuleitungen so an, dass ein Ende gerade in das Loch hineinragt, während das andere Ende zur Glas-kante hin abgeknickt wird (Abb. 1d). Überkleben Sie alle drei Löcher mit einem Stück Klebefilm, sodass drei geschlossene Hohlräume gebildet werden. Drücken Sie den Klebefilm fest an, ohne die Hohlräume einzudrücken.

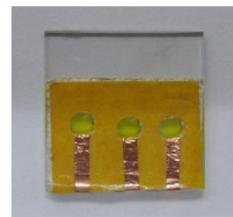


Abb.1d: Klebebandschicht und Kupferzuleitungen

### 4 Injektion des Galinstans

Achtung! Im Folgenden dürfen Sie mit der Kanüle auf keinen Fall die Superyellowschicht verletzen. Stechen Sie mit der Galinstanspritze vorsichtig an den Lochkanten ein und füllen Sie die drei Hohlräume maximal mit der Legierung aus (Abb. 1e, f). Eventuell austretendes Galinstan können Sie vorsichtig in die Spritze wieder aufsaugen. Überkleben Sie anschließend die Einstichstellen mit Klebefilm, drücken Sie nicht zu fest an, da ansonsten Galinstan austreten könnte. Hinweis: Wenn man die Kanüle der Galinstan-Spritze auf 2mm abschneidet, sinkt die Gefahr der Verletzung der Superyellow-Schicht.

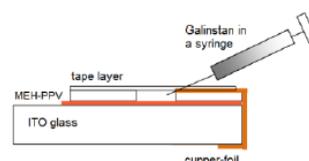


Abb.1e: Injektion von Galinstan



Abb.1f: Rückseite der OLED nach Injektion von Galinstan

### 5 Anschluss der OLED und Aufnahme einer I/U-Kurve

Schließen Sie mithilfe einer Krokodilklemme den Pluspol der Spannungsquelle an das freiliegende ITO-Glas an. Verbinden Sie das Multimeter mit dem Minuspol der Spannungsquelle und regulieren Sie die Spannung auf 2,0 V. Stellen Sie das Multimeter auf DC-Stromstärkemessung ein (Messbereich Milliampere) und verbinden Sie es nacheinander mit den drei Kupferzuleitungen der OLED (Abb. 1g)<sup>1</sup>. Verdunkeln Sie den Raum und messen Sie in 1V-Schritten den Stromdurchfluss durch ihre drei Emissionskreise. Notieren Sie die Werte in die u.a. Tabelle und kategorisieren Sie das Leuchten symbolisch (s. Zuordnung unterhalb der Tabelle). Die stärkste Lumineszenz wird für gewöhnlich zwischen 8-9 V beobachtet (Abb. 1h). Beenden Sie die Messung bei 12 V und bauen Sie die OLED wie unter 6) beschrieben ab.

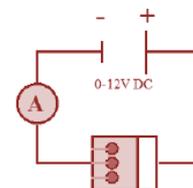


Abb.1g: Schaltkreis

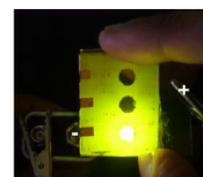


Abb.1h: OLED bei 9V

U [V]	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I <sub>1</sub> [mA]											
I <sub>2</sub> [mA]											
I <sub>3</sub> [mA]											

- = keine Lumineszenz; o = schwache Lumineszenz; oo = mittlere Lumineszenz; + = gute Lumineszenz; ++ = sehr gute Lumineszenz

<sup>1</sup> Alternativ können Sie die OLED auch mit einer 9V Blockbatterie betreiben.

## 9. Literaturverzeichnis

---

- [1] M. Tausch, M. von Wachtendonk, H. Deissenberger, H.-R. Porth, R. G. Weißenhorn: *CHEMIE S II STOFF-FORMEL-UMWELT, Lehrbuch für Grund- und Leistungskurse*, S. 298, C.C. Buchner, Bamberg, **1993, 1995, 1998**
- [2] D. Wöhrle, M. W. Tausch und W.-D. Stohrer, *Photochemie - Konzepte, Methoden, Experimente*, S. 383f, Wiley, VCH, Weinheim, Berlin, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**
- [3] W.-D. Stohrer, *Die konzeptionellen Grundlagen der Photochemie*, PdN-ChiS, 40 (4), S. 20, **1991**
- [4] a) N. J. Turro, *Molecular Photochemistry*, Chem. Eng. News, S. 84 – 95, **1967**  
b) M. W. Tausch, *Wo Chemie und Physik eins werden*, PdN-ChiS, 59 (2), S. 5, **2010**
- [5] M. Tausch, *Bindung und Struktur*, S. 96, Ferdinand Schöningh, Paderborn, **1981**
- [6] J. Roncali, *Molecular Engineering of the Band Gap of  $\pi$ -Conjugated Systems: Facing Technological Applications*, Macromol. Rapid Commun. **28** (17), S. 1761, **2007**
- [7] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Effektive conjugation length and UV/vis spectra of oligomers*, Acta Polymer., 48, S. 379 – 384, **1997**
- [8] J. Shinar, V. Savvateev, *Introduction to Organic Light-Emitting Devices*, In: J. Shinar (Editor), *Organic Light-Emitting Devices – A Survey*, S. 1 – 41, Springer-Verlag, New York, **2004**
- [9] a) A.J. Heeger, *Halbleitende und metallische Polymere: polymere Materialien der vierten Generation (Nobel-Vortrag)*, Angew. Chem. 113, S. 2664ff, **2001**  
b) H. Shirakawa, *Die Entdeckung der Polyacetylenfilme - der Beginn des Zeitalters leitfähiger Polymere (Nobel-Aufsatz)*, Angew. Chem. 113, S. 2646, **2001**
- [10] M. Reahn, *Elektrisch leitfähige Kunststoffe*, ChiuZ **37** (1), S. 21ff, **2003**
- [11] A. Banerji, M.W. Tausch, U. Scherf, *Fantastic Plastic*, Chemkon 19 (1), S. 7 – 12, **2011**
- [12] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, S. 347, 539, **1990**
- [13] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, S. 913 – 915, **1987**
- [14] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., S. 578 – 580, **1977**
- [15] A. C. Grimsdale, *The Synthesis of Electroluminescent Polymers*, In: K. Müllen , U. Scherf (Editors), *Organic Light-Emitting Devices – Synthesis, Properties, and Applications*, S. 215 – 243, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**

- 
- [16] R. A. Wessling, *The polymerization of xylene bisdialkyl sulfonium salts*, J. Polym. Sci, Polym. Symp., 72, S. 55 – 66, **1985**
- [17] H. G. Gilch, W. L. Weelwright, *Polymerization of  $\alpha$ -Halogenated p-Xylenes With Base*, J. Polym. Sci.: A-1, 4, S. 1337 – 1349, **1966**
- [18] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, S. 6 – 18, **2004**
- [19] R. F. Heck, *Palladium Reagents in organic Syntheses*, Academic Press, London, S. 276 – 278, **1985**
- [20] a) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Fine Feathers Make Fine Birds: The Heck Reaction in Modern Garb*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1994, 33, p. 2379 – 2411, **1994**  
b) Axel Müller, Wikipedia – Die Freie Enzyklopädie, *Heck Reaction Mechanism*, [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/58/Heck\\_Reaction\\_Mechanism.svg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/58/Heck_Reaction_Mechanism.svg), Zugriff: **17.12.2011**, 18:16
- [21] a) A. Suzuki, *Cross-coupling Reactions of Organoboron Compounds with Organic Halides*, In: F. Diederich, P. J. Stang (Editors), *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, S. 54-61, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**  
b) M. Boysen, *Heck- & Suzuki-Kupplung*, [http://www.oci.uni-hannover.de/imperia/md/content/organischechemie/dokumente/scripte/boysen/heck\\_\\_\\_suzuki\\_mb.pdf](http://www.oci.uni-hannover.de/imperia/md/content/organischechemie/dokumente/scripte/boysen/heck___suzuki_mb.pdf), Zugriff: **20.01.2012**, 21:11
- [22] T.-Q. Nguyen, V. Doan, B. J. Schwartz, *Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions*, J. Chem. Phys. 110, S. 4068 – 4078, **1999**
- [23] B. R. Hsieh, Y. Yu, E. W. Forsythe, G. M. Schaaf, W. A. Feld, *A New Family of Highly Emissive Soluble Poly(p-phenylene vinylene) Derivatives. A Step toward Fully Conjugated Blue-Emitting Poly(p-phenylene vinylenes)*, J. Am. Ch. Soc. 120, S. 291 – 292, **1998**
- [24] J. C. Carter, I. Grizzi, S. K. Heeks, D. J. Lacey, S. G. Latham, P. G. May, O. Ruiz de los Paños, K. Pichler, C. R. Towns, H. F. Wittmann, *Operating stability of light-emitting polymer diodes based on poly(p-phenylene vinylene)*, Appl. Phys. Lett. 71, S. 34 – 36, **1997**
- [25] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning*, Nature 356, S. 47 – 49, **1992**
- [26] A. Banerji, M.W. Tausch, *Elektrolumineszenz in organischen Leuchtdioden*, PdN-ChiS, 59 (4), S. 42ff, **2010**
- [27] M. Groß, *Poly(4,4'-dimethoxybithiophen)-Filme als polymere Anoden mit variabler Austrittsarbeit: Untersuchung der Injektionseigenschaften an polymeren löcherleitenden Systemen und Leuchtdioden*, Dissertation, LMU München: Fakultät für Chemie und Pharmazie, **2000**
- [28] D. Gaiser, S. Kirchmeyer, *Quantensprünge für OPV*, <http://www.all-electronics.de/media/file/7042>, Zugriff: **10.01.2012**
- [29] D.C. Paine, H.Y. Yeom, B. Yaglioglu, *Transparent conducting oxide materials and technology*; in: Flexible flat panel displays, edited by G.P. Crawford, Wiley-Verlag Chichester, S.79 – 98, **2005**

- 
- [30] J.C.C. Fan, J.B. Goodenough, *X-ray photoemission spectroscopy studies of tin-doped indium-oxide films*; J. Appl. Phys. 48, 8 (1977), S. 3524 – 3531, **1977**
- [31] S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A.K. Batabyal, A.K. Barua: *Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering*, J. Appl. Phys. 54, 6 (1983), S. 3497 – 3501, **1983**
- [32] W.R. Salaneck, M. Lögdlund, M. Fahlman, G. Greczynski, Th. Kugler, *The electronic structure of polymer-metal interfaces studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy*, Mat. Sci. Eng. R 2001, 34, S. 126, **2001**
- [33] M. Herm, *Potentielle Lochleiter auf Alkinbasis für organische Lumineszenzdiode*, Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, S. 4, **2003**
- [34] Th. Kugler, W.R. Salaneck, H. Rost, A.B. Holmes, *Polymer band alignment at the interface with indium tin oxide: consequences for light emitting devices*, Chem. Phys. Lett. 1999, 310, S. 391, **1999**
- [35] Y. Park, B. R. Hsieh, C. W. Tang, *Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy*, J. Appl. Phys. 68, 19 (1996), S. 2699 – 2702, **1996**
- [36] Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu, A. J. Heeger, *Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells*, Synthetic Metals 99, S. 243 – 248, **1999**
- [37] H. B. Michaelson, *The work function of the elements and its periodicity*, J. Appl. Phys. 48, 11 (1977), S. 4729 – 4733, **1977**
- [38] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, *Molecular level alignment at organic semiconductormetal interfaces*, Appl. Phys. Lett., **73**, 662, **1998**
- [39] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode*, Appl. Phys. Lett. **70**, 152, **1997**
- [40] M.-K. Fung, C.-S. Lee, S.-T. Lee, *Metal/Polymer Interface Studies for Organic Light-Emitting Devices*, In: K. Müllen, U. Scherf (Editors), *Organic Light-Emitting Devices – Synthesis, Properties, and Applications*, S. 181-214, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**
- [41] S. Goßner, *Grundlagen der Elektronik: Halbleiter, Bauelemente und Schaltungen; ein Lernbuch*, 6. überarbeitete Aufl., S. 38-47, Shaker, Aachen, **2006**
- [42] H. Hillmer, J. Salbeck, *Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen*, In: Bergmann, Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 6, Festkörper, S.805 – 817, Walter de Gruyter, Berlin, New-York, **2005**
- [43] J. Salbeck, *Praktikum Elektronische und optische Materialien – Skript zum Versuch Organische Leuchtdioden*, <http://www.chemie.uni-kassel.de/mmc/pub/ss2009/skripte/fskript-oled.pdf>, Zugriff: **21.01.2012**, 14:52

- 
- [44] X. Gong, D. Moses, A. J. Heeger, *Polymer-Based Light-Emitting Diodes (PLEDs) and Displays Fabricated from Arrays of PLEDs*, In: K. Müllen, U. Scherf (Editors), *Organic Light-Emitting Devices – Synthesis, Properties, and Applications*, S. 151 – 179, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**
- [45] H. Jiang, P. Taranekekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Konjugierte Polyelektrolyte: Synthese, Photophysik und Anwendungen*, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4364 – 4381, **2009**
- [46] J. H. Seo, E. B. Namdas, A. Gutacker, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Conjugated polyelectrolytes for organic light emitting transistors*, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 043303, **2010**
- [47] C. V. Hoven, R. Yang, A. Garcia, V. Crockett, A. J. Heeger, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Electron injection into organic semiconductor devices from high work function cathodes*, *PNAS* 2008 105: 12730 – 12735, **2008**
- [48] A. Gutacker, S. Adamczyk, A. Helfer, L. E. Garner, R. C. Evans, S. M. Fonseca, M. Knaapila, G. C. Bazan, H. D. Burrows, U. Scherf, *All-conjugated polyelectrolyte block copolymers*, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1423 – 1430, **2010**
- [49] U. Scherf, *Konjugierte Polyelektrolyte mit fixierten Gegenionen für Anwendungen in der organischen Elektronik*, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5120 – 5121, **2011**
- [50] M. Deußen, H. Bässler, *Organische Leuchtdioden*, *ChiuZ* **31** (2), S. 76 – 86, **1997**
- [51] H. Bässler, *Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors*, *Phys. Stat. Sol.* **B175**, S. 15ff, **1993**
- [52] Y. Shirota, *Charge-transporting and Charge-blocking Amorphous Molecular Materials for Organic Light-emitting Diodes*, In: K. Müllen, U. Scherf (Editors), *Organic Light-Emitting Devices – Synthesis, Properties, and Applications*, S. 245 – 263, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**
- [53] H. Wu, F. Huang, Y. Mo, W. Yang, D. Wang, J. Peng, Y. Cao, *Efficient Electron Injection from a Bilayer Cathode Consisting of Aluminum and Alcohol-/Water-Soluble Conjugated Polymers*, *Adv. Mater.* 2004, 16 (20), 1826 – 1830, **2004**
- [54] A. Pivrikas, G. Juška, R. Österbacka, M. Westerling, M. Viliūnas, K. Arlauskas, and H. Stubb, *Langevin recombination and space-charge-perturbed current transients in regiorandom poly(3-hexylthiophene)*, *Phys. Rev. B*, vol. **71**, S. 125205-1–125205-9, **2005**
- [55] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, WILEY-VCH, S. 392f, **2006**
- [56] M. Reufer, M. J. Walter, P. G. Lagoudakis, A. B. Hummel, J. S. Kolb, H. G. Roskos, U. Scherf, J. M. Lupton, *Spin-conserving carrier recombination in conjugated polymers*, *Nature Materials* 4 (4), S. 340 – 346, **2005**
- [57] G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, *Reduced efficiency roll-off in high-efficiency hybrid white organic lightemitting diodes*, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 053311, **2008**

- 
- [58] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Electroluminescence in conjugated polymers*, Nature **397**, S. 121 – 128, **1999**
- [59] L. S. Swanson, J. Shinar, A. R. Brown, D. D. C Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. Kraft, A. B. Holmes, *Electroluminescence-detected magnetic-resonance study of polypara-phenylenevinylene (PPV)-based light-emitting diodes*, Phys. Rev. B, 46 23, S. 15072 – 15077, **1992**
- [60] C. Adachi, T. Tsutsui, *Molecular LED: Design Concept fo Molecular Materials for High-Performance OLED*, In: J. Shinar (Editor), *Organic Light-Emitting Devices – A Survey*, S. 43 – 69, Springer-Verlag, New York, **2004**
- [61] D. Hertel, H. Bässler, *Photophysics of Luminescent Conjugated Polymers*, In: K. Müllen, U. Scherf (Editors), *Organic Light-Emitting Devices – Synthesis, Properties, and Applications*, S. 95 – 150, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**
- [62] S. Nowy, B.C. Krummacher, Jo. Frischeisen, N.A. Reinke, W. Brutting, *Light extraction and optical loss mechanisms in organic light-emitting diodes: Influence of the emitter quantum efficiency*, J. Appl. Phys. **104** (12), 123109, **2008**
- [63] B. Riedel, *Effizienzsteigerung in organischen Leuchtdioden*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2011**
- [64] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Organische Leuchtdioden: Bilderzeugung*, ChiuZ **39** (5), S. 336 – 347, **2005**.
- [65] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, *White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency*, Nature **459**, S. 234 – 238, **2009**
- [66] Y. Sato, S. Ichinosawa, H. Kanai, *Operation Characteristics and Degradation of Organic Electroluminescent Devices*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 4(1), S. 40 – 48, **1998**
- [67] B. H. Cumpston, I. D. Parker, K. F. Jensen, *In situ characterization of the oxidative degradation of a polymeric light emitting device*, J. Appl. Phys. 81, S. 3716 – 3720, **1997**
- [68] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence*, Phys. Rev. Lett. 73, S. 744 – 747, **1994**
- [69] Y. Shirota, *Organic materials for electronic and optoelectronic devices*, J. Mater. Chem. 10(1), S. 1 – 25, **2000**
- [70] S. T. Lee, Z. Q. Gao, L. S. Hung, *Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. 75, S. 1404 – 1406, **1999**
- [71] K. Leo, B. Lüssem, A. Polte, S. Reineke, *Leuchtende Zukunft für effiziente weiße OLEDs*, Optik & Photonik 5 (1), S. 32 – 35, **2010**

- 
- [72] K. Hong, J.-L. Lee, *Recent Developments in Light Extraction Technologies of Organic Light Emitting Diodes*, Electronic Materials Letters, Vol. 7, No. 2, S. 77 – 91, **2011**
- [73] Organic Semiconductor World , *OLED lifetime: It never stops to grow*,  
<http://www.iapp.de/orgworld/?download=lifetime.pdf>, Zugriff: **21.12.2011**, 13:24
- [74] P. Mandlik, J. Gartside, L. Han, I.-C. Cheng, S. Wagner, J. A. Silvernail, R.-Q. Ma, M. Hack, J. J. Brown, *A single-layer permeation barrier for organic light-emitting displays*, Appl. Phys. Lett. **92**, 103309, **2008**
- [75] P. Lange, M. Dorn, N. Severin, Da. Vanden Bout JP. Rabe, *Single- and double- layer graphenes as ultrabarrriers for fluorescent polymer films*, J. Phys. Chem. C **115**, p. 23057 – 23061, **2011**
- [76] C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, Y. Cao, *Materials and Devices toward Fully Solu-tion Processable Organic Light-Emitting Diodes*, Chem. Mater., **23**, S. 326 – 340, **2011**
- [77] R. M. A. Dawson, Z. Shen, D. A. Furst, S. Connor, J. Hsu, M. G. Kane, R. G. Stewart, A. Ipri, C. N. King, P. J. Green, R. T. Flegal, S. Pearson, W. A. Barrow, E. Dickey, K. Ping, C. W. Tang, S. Van Slyke, F. Chen, J. Shi, J. C. Sturm, M. H. Lu, *Dig. Tech. Pap.-Soc. Inf. Disp. Int. Symp.* **29**, S. 11ff, **1998**
- [78] P. Görrn, M. Sander, J. Meyer, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Riedl, *Towards See-Through Displays: Fully Transparent Thin-Film Transistors Driving Transparent Organic Light Emitting Diodes*, Adv. Mater. **18**, S. 738 – 741, **2006**
- [79] B. Souharce, C. J. Kudla, M. Forster, J. Steiger, R. Anselmann, H. Thiem, U. Scherf, *Amorphous Carbazole-based (Co)polymers for OFET Application*, Macromol. Rapid Commun. **30** , S. 1258 – 1262, **2009**
- [80] M. M.-Y. Chan, C.-H. Tao, V. W.-W. Yam, *Overview and Highlights of WOLEDs and Organic Solar Cells: From Research to Applications*, In: V. W.-W. Yam (Editor), *WOLEDs and Organic Photovoltaics – Recent Advances and Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**
- [81] M. C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz, *White Organic Light-Emitting Diodes*, Adv. Mater., **23**, S. 233 – 248, **2011**
- [82] M. Wiekpe, *Vergleich der Display-Technologien OLED und LCD durch eine Nutzwertanalyse unter Berücksichtigung der Darstellungsqualität und des Stromverbrauchs*, Januar 2010, [http://winfwiki.wi-fom.de/index.php/Vergleich\\_der\\_Display-Technologien\\_OLED\\_und\\_LCD\\_durch\\_eine\\_Nutzwertanalyse\\_unter\\_Ber%C3%BCcksichtigung\\_der\\_Darstellungsqualit%C3%A4t\\_und\\_des\\_Stromverbrauchs](http://winfwiki.wi-fom.de/index.php/Vergleich_der_Display-Technologien_OLED_und_LCD_durch_eine_Nutzwertanalyse_unter_Ber%C3%BCcksichtigung_der_Darstellungsqualit%C3%A4t_und_des_Stromverbrauchs), Zugriff: **08.01.2012**, 13:22
- [83] U. Schmidt, *Professionelle Videotechnik: Analoge und digitale Grundlagen, Filmtechnik, Fernsehtechnik, HDTV, Kameras, Displays, Videorecorder, Produktion und Studiotchnik*, S. 460 – 470, 4. Auflage. Berlin und Heidelberg: Springer, **2005**
- [84] Bundesamt für Sicherheit in der Informationstechnik, *Nanotechnologie*, Januar 2007,  
[https://www.bsi.bund.de/SharedDocs/Downloads/DE/BSI/Publikationen/Studien/Nanotechnologie/Nanotechnologie\\_pdf.pdf](https://www.bsi.bund.de/SharedDocs/Downloads/DE/BSI/Publikationen/Studien/Nanotechnologie/Nanotechnologie_pdf.pdf), S. 145, Zugriff: **08.01.2012**, 14:12

- 
- [85] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Polymer-Fulleren-Solarzellen*, *Angew. Chem.* 2008, 120, S. 62 – 82, **2008**
- [86] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells*, *Chem. Rev.*, 107, S. 1324 – 1338, **2007**
- [87] D. Wöhrle, O. R. Hild, *Energie der Zukunft: Organische Solarzellen*, *ChiuZ* **44**(3), S. 174 – 189, **2010**
- [88] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*, *Science* 258, S. 1474 – 1476, **1992**
- [89] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudi, A. J. Heeger, *Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions*, *Science* 270, S. 1789 – 1791, **1995**
- [90] J. C. Hummelen, *Kunststoff-Solarzellen*, *PdN-ChiS* 59(2), S. 31 – 34, **2010**
- [91] G. Chidichimo, L. Filippelli, *Organic Solar Cells: Problems and Perspectives*, *International Journal of Photoenergy, Thin-Film Photovoltaics*, Volume 2010, Article ID 123534, **2010**
- [92] C. Deibel, V. Dyakonov, C. J. Brabec, *Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells*, *Selected Topics in Quantum Electronics*, *IEEE Journal of*, vol.16, no.6, S. 1517 – 1527, **2010**
- [93] B. E. Sagol, T. Hannappel, *Weltrekordsolarzellen in terrestrischem Einsatz*, *PdN-ChiS* 59(2), S. 15 – 18, **2010**
- [94] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Polymer solar cells*, *Nature Photonics*, 6, S. 153 – 161, **2012**
- [95] J. H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Improved High-Efficiency Organic Solar Cells via Incorporation of a Conjugated Polyelectrolyte Interlayer*, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, S. 8416 – 8419, **2011**
- [96] U. Scherf, A. Gutacker, N. Koenen, *All-Conjugated Block Copolymers*, *Acc. Chem. Res.*, **41**, S. 1086 – 1097, **2008**
- [97] P. Pfeiffer, K. Häusler, B. Lutz, *Konkrete Fachdidaktik Chemie*, R. Oldenburgerverlag GmbH, München, S. 296 – 299, **1996**
- [98] a) K. Menke, S. Roth, *Metallisch leitfähige Polymere I*, *ChiuZ* 20(1), S. 1 – 10, **1986**  
b) K. Menke, S. Roth, *Metallisch leitfähige Polymere II*, *ChiuZ* 20(2), S. 33 – 43, **1986**
- [99] R. Gómez, J. L. Segura, *Plastic Solar Cells: A Multidisciplinary Field To Construct Chemical Concepts from Current Research*, *J. Chem. Educ.* 84(2), S. 253 – 258, **2007**
- [100] a) B. Flintjer, W. Jansen, *Polypyrrol und Polypyrrol-Batterien*, *PdN-ChiS* 38(3), S. 7 – 11, **1989**; b) B. Flintjer, W. Jansen, *Der Polypyrrolakkumulator mit wässrigem Elektrolyten*, *PdN-ChiS* 39(7), S. 30 – 32, **1990**; c) A. Köhler-Krützfeld, S. Ibold, *Leitfähige Polymere im Unterricht*, *NiU-Ch* 73, S. 41ff, **2003**

- 
- [101] H. Goto, H. Yoneyama, F. Togashi, R. Ohta, A. Tsujimoto, E. Kita, K.-ichi Ohshima, *Preparation of Conducting Polymers by Electrochemical Methods and Demonstration of a Polymer Battery*, J. Chem. Educ. 85(8), S. 1067 – 1070, **2008**
- [102] **a)** C. Bohrmann-Linde, M. W. Tausch, *Das leuchtende Scherblatt - Elektrochemolumineszenz mit unbedenklichen Chemikalien*, ChiuZ 36(3), S. 164 – 167, **2002**; **b)** C. Bohrmann-Linde, *Von der Elektrolysezelle zur Leuchtdiode – Elektrolumineszenz im Chemieunterricht*, PdN-ChiS 53(3), S. 12 – 19, **2004**
- [103] **a)** F. G. Gao, A. J. Bard, *Solid-State Organic Light-Emitting Diodes Based on Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) Complexes*, J. Am. Chem. Soc. 122, S. 7426 – 7427, **2000**; **b)** H. Sevian, S. Müller, H. Rudmann, M. F. Rubner, *Using Organic Light-Emitting Electrochemical Thin-Film Devices To Teach Materials Science*, JCE 81(11), S. 1620 – 1623, **2004**; **c)** H. Sevian, S. Müller, H. Rudmann, M. F. Rubner, *Learning About Materials Science by Making Organic Light-Emitting Electrochemical Thin Film Devices*, [http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/ed081p1620/suppl\\_file/jce2004p1620w.pdf](http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/ed081p1620/suppl_file/jce2004p1620w.pdf), Zugriff: **06.02.2012** 17:24
- [104] **a)** S. Vázquez-Córdova, G. Ramos-Ortiz, J.L. Maldonado, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, *Simple assembling of organic light-emitting diodes for teaching purposes in undergraduate labs*, REVISTA MEXICANA DE FÍSICA E 54 (2), p. 146 – 152, **2008**. **b)** J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, M. L. Miranda, S. Vázquez-Córdova, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, M. Ortíz-Gutiérrez, *Two examples of organic opto-electronic devices: Light emitting diodes and solar cells*, Am. J. Phys., 76 (12), p. 1130 – 1136, **2008**.
- [105] C. Bohrmann-Linde, *Photoelektrochemie und Elektrolumineszenz – Experimentelle und multimediale Erschließung eines neuen Themengebiets für die Lehre*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, **2003**
- [106] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, K. Leo, *Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells*, Adv. Funct. Mater. 21, S. 1076 – 1081, **2011**
- [107] X. H. Yang, D. Neher, D. Hertel, Th. K. Daubler, *Highly Efficient Single-Layer Polymer Electrophosphorescent Devices*, Adv. Mater. 16, S. 161 – 166, **2004**
- [108] J. S. Kim, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, F. Cacialli, *Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes...*, J. Appl. Phys. 84(12), S. 6859 – 6870, **1998**
- [109] S. Y. Kim, J.-L. Lee, K. Kim, Y.-H. Tak, *Effect of ultraviolet-ozone treatment of indium-tin-oxide on electrical properties of organic light emitting diodes*, J. Appl. Phys. 95(5), S. 2560 – 2563, **2004**
- [110] J. S. Kim, F. Cacialli, R. Friend, *Surface conditioning of indium-tin oxide anodes for organic light-emitting diodes*, Thin Solid Films 445, S. 358 – 366, **2003**
- [111] A. Banerji, M.W. Tausch, *Funktionelle Farbstoffe*, PdN-ChiS, 59 (8), S. 6 – 10, **2010**

- 
- [112] T. Sackmann, *Funktionelle Farbstoffe im Chemieunterricht am Beispiel von OLEDs*, Master-Thesis, Bergische Universität Wuppertal, Chemie und ihre Didaktik, **2011**
- [113] R. Meerheim, *Quanteneffizienz und Langzeitstabilität monochromer organischer Leuchtdioden*, Dissertation, Technische Universität Dresden, Mathematik & Naturwissenschaften, S. 57, **2009**
- [114] Y. Shao, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Long-Lifetime Polymer Light-Emitting Electro-chemical Cells*, Adv. Mater. 2007, 19, S. 365 – 370, **2007**
- [115] Medienpädagogischer Forschungsverbund Südwest, *JIM 2011 – Jugend, Information, (Multi-) Media*, <http://www.mpfs.de/fileadmin/JIM-pdf11/JIM2011.pdf>, S. 5 – 6, Zugriff: **01.04.2012**, 18:20
- [116] B. Kainka, *Der Kosmos-Microcontroller*, <http://www.b-kainka.de/kosmos/microelec.htm>, Zugriff: **04.03.2012**, 14:38
- [117] W. Asselborn, M. Jäckel, K. T. Risch (Hrsg.), *Chemie heute – SII Gesamtband*, Bildungshaus Schulbuchverlage, Westermann Schroedel Diesterweg, Braunschweig, **2009**
- [118] R. Demuth, I. Parchmann, B. Ralle (Hrsg.), *Chemie im Kontext – Sekundarstufe II*, Cornelsenverlag, Berlin, **2006**
- [119] T. Bitter, B. Sommer, A. Tompert (Hrsg.), *Elemente Chemie 2 – Oberstufe*, Ernst Klett Verlag, Stuttgart, **2010**
- [120] M. W. Tausch, M. v. Wachtendonk (Hrsg.), *Chemie 2000+ - Sekundarstufe II*, C.C. Buchner Verlag, **2007**
- [121] H. Heimgärtner, *Kunststoffe als elektrische Leiter*, PdN-ChiS 37(6), S. 27 – 29, **1988**
- [122] S. Hawkins, *Organische Polymere für eine Licht-emittierende Diode (LED)*, ChiuZ **26**(1), S. 8 – 9, **1992**
- [123] M. Schröder, *Organische Massenspeicher*, PdN-ChiS 48(3), S. 6 – 9, **1999**
- [124] J. Salbeck, T. Gerloff, *Elektrolumineszenz – Wissenschaftliche Grundlagen und High-lights*, PdN-ChiS 53(3), S. 8 – 12, **2004**
- [125] R. Holze, J. Lippe, *Leitfähige Polymere – neuartige vielversprechende Werkstoffe*, PdN-ChiS 41(6), S. 38 – 43, **1992**
- [126] Ministerium für Schule und Weiterbildung des Landes Nordrhein-Westfalen, *Kernlehrplan für das Gymnasium – Sekundarstufe I in Nordrheinwestfalen Chemie*, [http://www.standardsicherung.schulministerium.nrw.de/lehrplaene/upload/lehrplaene\\_download/gymnasium\\_g8/gym8\\_chemie.pdf](http://www.standardsicherung.schulministerium.nrw.de/lehrplaene/upload/lehrplaene_download/gymnasium_g8/gym8_chemie.pdf), Zugriff: **22.04.2012** 21:17
- [127] A. Banerji, *Möglichkeit und Grenzen des Computereinsatzes bei der Behandlung des Themas Salze im Chemieunterricht einer 9. Klasse an der Herder-Oberschule (Gymnasium)*, Schriftliche Prüfungsarbeit für das Amt des Studienrats (2. Staatsexamensarbeit), S. 8 – 13, 2. Schulpraktisches Seminar im Bezirk Charlottenburg, Berlin, **2008**

- 
- [128] A. Banerji, *Elektrolumineszenz in Organischen Leuchtdioden*, Multimedia-Lerneinheit  
<http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/material/interactive/index.htm> > Suchbegriff „oled“, Zugriff: **29.04.2012** 19:18
- [129] Ministerium für Schule und Weiterbildung des Landes NRW, *Kompetenzerwartungen im Fach Chemie in der SEK I*, <http://www.standardsicherung.schulministerium.nrw.de/lehrplaene/kernlehrplaene-sek-i/gymnasium-g8/chemie-g8/kernlehrplan-chemie/kompetenzerwartungen-im-fach-chemie/>, Zugriff: **18.05.2012** 14:05
- [130] Beschluss der Kultusministerkonferenz, *Einheitliche Prüfungsanforderung in der Abiturprüfung Chemie*, [http://www.kmk.org/fileadmin/veroeffentlichungen\\_beschluesse/1989/1989\\_12\\_01-EPA-Chemie.pdf](http://www.kmk.org/fileadmin/veroeffentlichungen_beschluesse/1989/1989_12_01-EPA-Chemie.pdf), S. 10 – 14, Zugriff: **18.05.2012** 14:21
- [131] Ministerium für Schule und Weiterbildung des Landes NRW, *Richtlinien und Lehrpläne für die SEK II*, [http://www.standardsicherung.schulministerium.nrw.de/lehrplaene/upload/lehrplaene\\_download/gymnasium\\_os/4723.pdf](http://www.standardsicherung.schulministerium.nrw.de/lehrplaene/upload/lehrplaene_download/gymnasium_os/4723.pdf), Zugriff: **18.05.2012** 18:45
- [132] YouTube, *Samsung Flexible OLED display Hands-on*, <http://www.youtube.com/watch?v=HU2nG9qy6vs>, Zugriff: **19.05.2012** 14:07
- [133] Urheber unbekannt, <http://4.bp.blogspot.com/-NMIKnFvPCzE/TtqJbw1ETsI/AAAAAAAAABqc/nS2qGraITZ4/s1600/MacDiarmid+trio.jpg>, Zugriff: **19.05.2012** 17:22
- [134] Yatego Shopping, *Equalizer LED Leucht T-Shirt mit Music makes me High*, [http://www.yatego.com/mek-electronics/p,4d41fff3ae2a3,4a93f114ce9cb9\\_2,equalizer-led-leucht-t-shirt-mit-music-makes-me-hig](http://www.yatego.com/mek-electronics/p,4d41fff3ae2a3,4a93f114ce9cb9_2,equalizer-led-leucht-t-shirt-mit-music-makes-me-hig), Zugriff: **24.05.2012** 16:56

## A. Danksagung

Ich bedanke mich bei der Firma Merck für die Unterstützung mit Superyellow. Auch möchte ich allen danken, die auf ganz individuelle Weise zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben. Nachfolgend erwähne ich die Menschen, denen mein besonderer Dank gilt.

An erster Stelle danke ich Hr. Prof. Michael Tausch. Er war für mich ein Doktorvater, wie man ihn sich nur wünschen kann. Auch stand er mir in schwierigen Zeiten mit Rat und Tat als Freund zur Seite. Ich bedanke mich bei ihm für seine beispiellose Förderung meiner persönlichen und beruflichen Entwicklung sowie für seine Toleranz gegenüber meinen zahlreichen Aktivitäten außerhalb meiner wissenschaftlichen Tätigkeit.

Prof. Ullrich Scherf danke ich für seine großartige Unterstützung bei fachlichen Fragen, bei der Mitwirkung des Artikels „Fantastic Plastic“ und als Zweitgutachter meiner Arbeit. Danken möchte ich ihm auch für die Finanzierung meiner Stelle, für die großzügige materielle Unterstützung und für die Öffnung seiner Arbeitsgruppe für einen wissenschaftlichen und gleichwohl sozialen Austausch.

Einen persönlichen Dank möchte ich auch an Hr. Prof. Thomas Riedl aussprechen. Sein Knowhow aus der Elektrotechnik und die materielle Unterstützung haben entscheidend zur interdisziplinären Erweiterung dieser Arbeit und zur Realisierung der ersten funktionsfähigen Eigenbau-OPV-Zellen beigetragen.

Meinen lieben Kollegen, allen voran Simone Krees und Claudia Bohrmann-Linde, danke ich für eine tolle Zusammenarbeit, interessanten Gesprächen und schönen Erinnerungen. Der AG Scherf danke ich für einen warmherzigen Empfang und dafür, dass sie mir immer das Gefühl gegeben haben, willkommen zu sein. Andrea Gutacker und Stefan Jung danke ich für die Bereitstellung ihrer Polymere und Sylwia Adamczyk für die Aufnahme von AFM-Bildern. Morteza Fakhri danke ich für die fachliche Unterstützung zu Fragen bei der Ansteuertechnik von Displays und für die interessante Vorführung der Vakuumaufdampfung einer Metallkathode. Christine Polaczek und Malanie Zepp danke ich besonders für ihre Ratschläge bezüglich Fragen der Rechtschreibung und der Layoutgestaltung.

Nicht zuletzt entstand diese Arbeit Dank der fürsorglichen und uneingeschränkten Liebe meiner Familie, die mir immer starken Rückhalt gegeben hat. Ihr gilt mein herzlichster Dank.

Abschließend danke ich meiner lieben Freundin Nina, ohne ihre Unterstützung und ihren immer währenden Glauben an mich hätte ich den Weg nach Wuppertal wohl nicht gefunden.

## B. Liste der Publikationen

- Banerji, M.W. Tausch, U. Scherf, *Classroom Experiments and Teaching Materials on OLEDs with Semiconducting Polymers*, Journal of Chemical Education, eingereicht 02/2012
- Banerji, M.W. Tausch, U. Scherf, *Fantastic Plastic - von der Cola-Flasche zur organischen Leuchtdiode*, CHEMKON, 19(1), S. 7-12, 2012
- Banerji, M.W. Tausch, *Funktionelle Farbstoffe*, PdN-ChiS, 59(8), S. 6-10, 2010
- Banerji, M.W. Tausch, *Elektrolumineszenz in organischen Leuchtdioden*, PdN-ChiS, 59(4), S. 42-45, 2010

**Online-Veröffentlichungen (Zugriff unter: <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de> > Flash-Animationen > Suchbegriff „OLED“)**

- Multimedia-Lerntool zur Elektrolumineszenz in OLEDs
- Videoanleitung und PDF-Anleitung zum Bau einer low-cost OLED
- Lehrerhandout mit Informationsmaterialien und Arbeitsblättern zu konjugierten Polymeren und der Elektrolumineszenz in OLEDs

## C. Curriculum Vitae

Amitabh Banerji ist am 08.02.1978 in Chittaranjan (Indien) geboren und wuchs seit seinem vierten Lebensjahr in Deutschland auf. Er studierte in Berlin Chemie und Informatik für das höhere Lehramt an Gymnasien und schloss sein Studium mit dem 1. Staatsexamen ab. In seiner Abschlussarbeit bei Hr. Prof. H. von Döhren (TU-Berlin) beschäftigte er sich mit der Trennung und Sequenzierung von Peptiden eines Cyanobakterienstammes. Nach dem Studium absolvierte er das Referendariat am Herder-Gymnasium in Berlin, wo er sich in der zweiten Staatsexamensarbeit mit den „*Möglichkeiten und Grenzen des Computereinsatzes im Chemieunterricht*“ beschäftigte. Seit 2009 ist er als wissenschaftlicher Mitarbeiter zur Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Tausch an der Bergischen Universität Wuppertal tätig.