

## **Abstract**

One of the biggest advantages of organic electronics is their solution-processability, which allows for easy and inexpensive manufacturing of devices such as organic memories (OMEM), organic light-emitting diodes (OLED), organic photovoltaics (OPV) and organic field-effect transistors (OFET) over large areas and even on temperature-sensitive/flexible substrates. Optimized device layouts commonly employ multi-layer stacks, which require either the use of alternating orthogonal solvents or crosslinkable precursors in order to prevent dissolution of the previous layer. Our group has reported multi-layer solution-processed light-emitting organic memory (LE-OMEM) devices that employ crosslinkable dithienylethene (**XDTE**) molecules, which are intriguing for memory applications due to their extraordinary high thermal and optical stability. Due to the energetic difference between the HOMO levels of open and closed isomer ( $\Delta E_{\text{HOMO o/c}}$ ), the **DTE** layer can be exploited as an optical and electrical switchable hole injection barrier that controls the electrical current in the device.

This work describes the synthesis and the investigation of three different classes of crosslinkable diarylethenes (**DAEs**), the tuning of the Frontier Molecular Orbital energy level (FMO) and the resulting effect on the OMEM device performance. Adjustments to the chemical structure at four different strategic locations in the molecules (core, bridging- and chromophore units and position of the crosslinking units) were done. The absolute HOMO energy levels can be systematically tuned over a broad range.

The reduction of the device power consumption by improving the charge transport is a partial goal as well as maximizing the ON/OFF-ratio (OOR) for fundamental memory applications, which require a high OOR for high-density data storage. In this context, the influence of  $\text{HIB}_{\text{MUPD} \rightarrow \text{DAE}}$  on the ON- and OFF current density, brightness and the voltage of  $\emptyset\text{OOR}_{\text{max}}$  of an LE-OMEM is investigated. The current density (ON- and OFF-state) and the brightness decreases with increasing the hole injection barrier between MUPD and **DAEs**. The same increase of the hole injection barrier leads to a shift of the  $\emptyset\text{OOR}_{\text{max}}$  to higher voltages. Within the thiophene-based class of molecules, a decrease in current density is observed as the electron injection barrier increases.

The fatigue resistance of **DAEs** highly depends on their structure. Thiazoles- (**DTzE**) and Dibenzothiophenes based (**DBzE**) photochromic **DAE** belong to the most fatigue resistant compounds. We are able to tailor the electrical and optical properties of crosslinkable **DAEs**

to improve the fatigue resistance in crosslinked layers. It has been shown that UV-light, which is necessary for the optical switching process, leads to degradation of organic multi-layer memory device. For this reason, two crosslinkable **DTEs** were synthesized, which could be switched in solution and in layers in both directions with visible light to eliminate the harmful influence of UV-light during optical switching. Thus, a new synthesis of a new class of crosslinkable **DTEs** has been explored, which allows for the damage-free investigation of organic memory application in the future.

## Kurzzusammenfassung

Einer der größten Vorteile der organischen Elektronik ist die Prozessierbarkeit von organischen Materialien aus Lösungen. Diese ermöglicht eine einfache und kostengünstige Herstellung von Bauteilen wie organischen Speichern (OMEM), Leuchtdioden (OLED), Solarzellen (OSC) und Feldeffekttransistoren (OFET) auf großen Flächen und sogar auf flexiblen oder temperaturempfindlichen Materialien. Optimierte organische Bauteile verwenden üblicherweise einen Mehrschichtaufbau. Diese Bauteilarchitekturen setzen entweder die Verwendung von alternierend orthogonalen Lösungsmitteln oder von vernetzbaren Verbindungen voraus. Beides dient dem Zweck, das Auflösen der darunter liegenden Schicht zu verhindern. Unsere Gruppe hat über mehrschichtige, lösungsprozessierten, licht-emittierende organische Speicherelemente (LE-OMEM) berichtet, die ein vernetzbares Dithienylethen (**DTE**) enthalten. Diese Molekülklasse ist aufgrund ihrer außerordentlich hohen thermischen und verschleißstabilen Eigenschaften für Speicheranwendungen interessant. Das Interesse an **DTEs** für diese Art von Anwendung beruht auf einer elektrisch und/oder optisch induzierten Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion, welche zur Änderung von verschiedenen physikalischen Eigenschaften führt. Der energetische Unterschied der HOMO-Energie-Niveaus zwischen dem offenen und dem geschlossenen Isomer ( $\Delta E_{\text{HOMO o/c}}$ ) kann in der **DTE**-Schicht als optisch und/oder elektrisch schaltbare Lochinjektionsbarriere genutzt werden, die den elektrischen Strom in einer organischen Diode steuert.

Diese Arbeit beschreibt die Synthese und Untersuchung verschiedener Klassen von vernetzbaren Diarylethenen (**DAEs**), die gezielte Manipulation der HOMO-Energieniveaus und den daraus resultierenden Effekt auf die Leistung des organischen Speicherelementes. Anpassungen an der chemischen Struktur an vier verschiedenen strategischen Stellen in den Molekülen (Kern-, Brücken- und peripheren Einheiten und Position der vernetzbaren Gruppe) wurden vorgenommen. Dadurch können die FMO-Energieniveaus gezielt über eine große Breite manipuliert und gesteuert werden. Insbesondere das  $\Delta E_{\text{HOMO o/c}}$ , das für die Steuerung des Ladungstransportes verantwortlich ist, kann gezielt manipuliert werden.

Die Verringerung der Betriebsspannung der Bauteile durch Verbesserung der Ladungsinjektion ist ein Teilziel dieser Arbeit. Die Verbesserung des ON/OFF-Verhältnisses (engl. OOR) ist ein weiteres Ziel. Ein grundlegend hohes OOR ist für die Speicheranwendungen wichtig, da das Speichern von großen Datenmengen eine möglichst

hohe Speicherdichte erfordert. In diesem Zusammenhang wurden die Lochinjektionsbarrieren der synthetisierten **DAEs** in einem OMEM-System untersucht und verbessert. Eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung konnte hergestellt werden.

Die Ermüdungsbeständigkeit von **DAEs** hängt stark von deren Strukturen ab. Die Thiazole- (**DTzE**) und Dibenzothiophen-basierten (**DBzE**) photochromen **DAEs** gehören zu den photostabilsten Verbindungen innerhalb ihrer Molekülklasse. Die optoelektrischen Eigenschaften von vernetzbaren **DAE** konnten so angepasst werden, dass die optische Ermüdungsbeständigkeit in Lösung und in vernetzten Schichten verbessert werden konnte.

Im Laufe der Untersuchungen wird gezeigt, dass UV-Licht, das für den optischen Schaltprozess notwendig ist, zu einer Degradation von organischen Schichten innerhalb der Mehrschichtspeicherelemente führt. Aus diesem Grund wurden zwei vernetzbare **DTEs** synthetisiert, welche ohne UV-Licht in beide Richtungen in Lösung und in Schicht geschaltet werden können. Die Manipulation der Absorption über die chemische Struktur eliminiert somit den schädlichen Einfluss von UV-Licht beim optischen Schalten. Damit wurde eine neuartige Synthese zu einer vielversprechenden Klasse von vernetzbaren **DTEs** gefunden, die in Zukunft eine degradationsfreie Nutzung in organischen Speicheranwendungen ermöglichen kann.