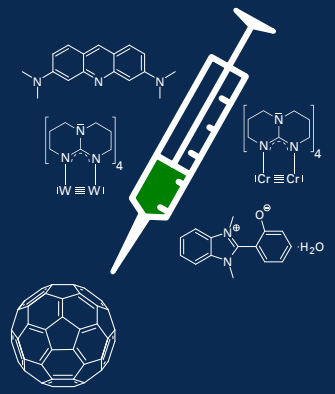
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

iapp

Molekulare Dotierung Organischer Halbleiter



Eine Leitfähgkeits- und Seebeck-Studie

Torben Menke

Disputation, 19.07.2013

Anwendungsbeispiele

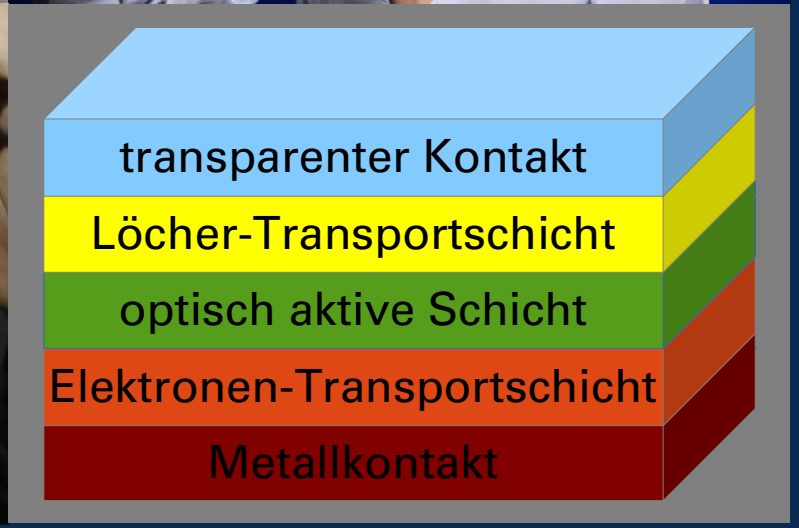
Organische Photovoltaik

OLED Beleuchtung

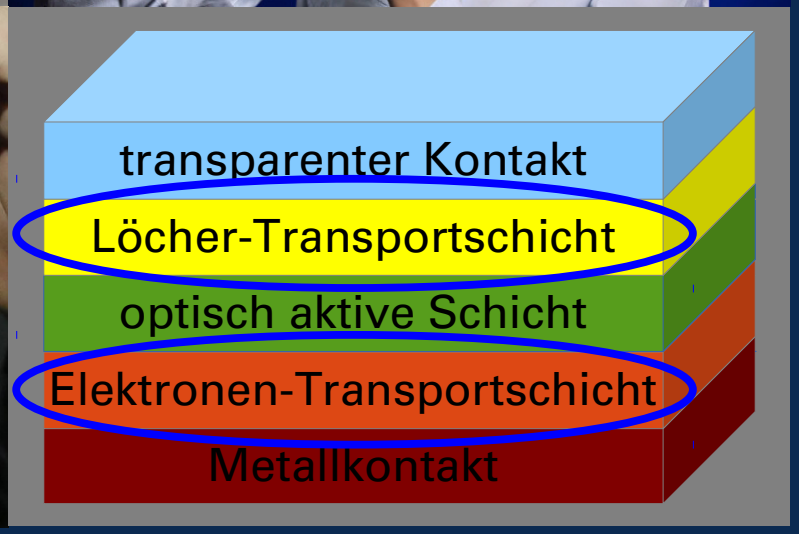
Anwendungsbeispiele

OLED Display

Anwendungsbeispiele



Anwendungsbeispiele



Gliederung

1 Grundlagen

2 Ergebnisse

3 Interpretation

Gliederung

1 Grundlagen
- Organische Halbleiter
- Materialien
- Seebeckeffekt
- Messaufbau

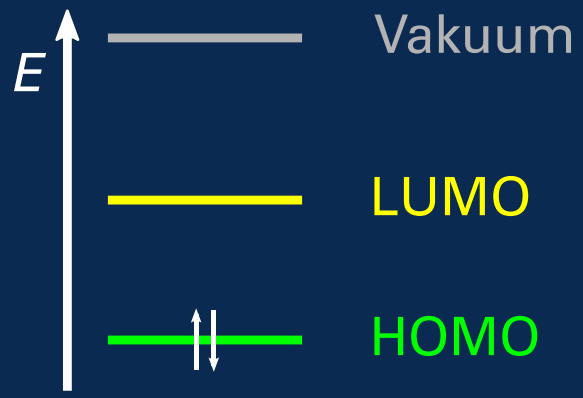
2 Ergebnisse

3 Interpretation

Organische Halbleiter

- Kohlenwasserstoff-verbindungen
- Delok. π-Elektronensystem

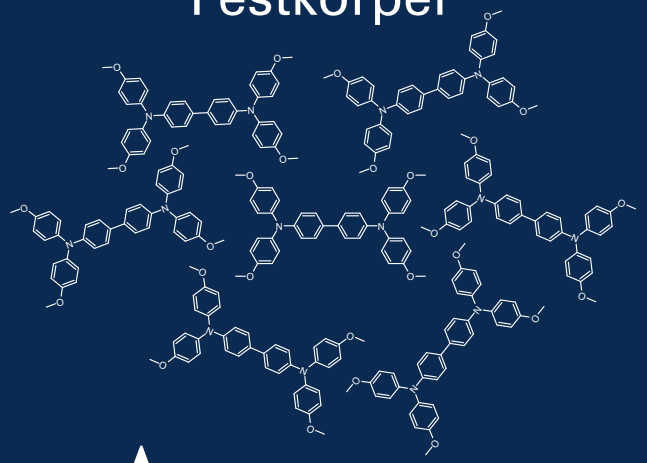
Einzel-Molekül

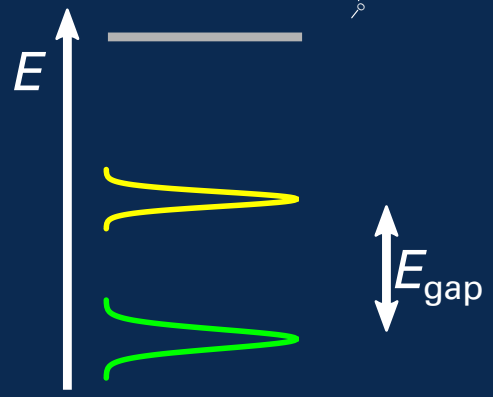


Organische Halbleiter

- Kohlenwasserstoff-verbindungen
- Delok. π-Elektronensystem
- schwache Wechselwirkung zw. Molekülen
  $\rightarrow$ Verbreiterung der Energieniveaus
- Energielücke (E_{gap})
  $\rightarrow$ HL Eigenschaften möglich

Festkörper

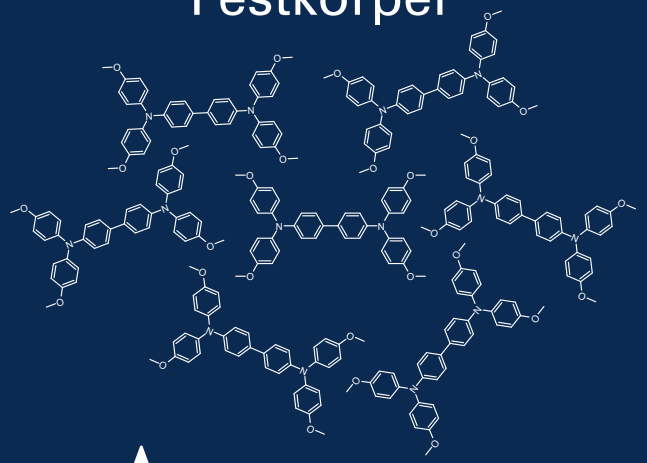


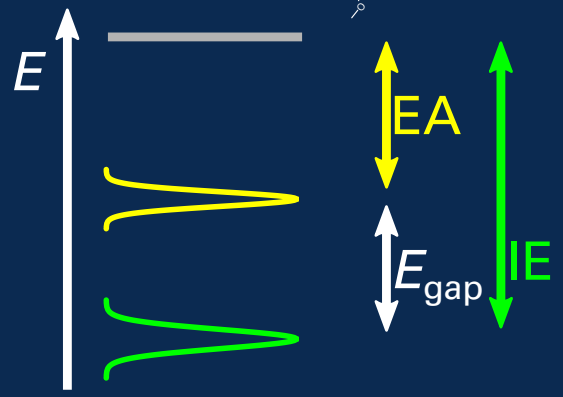


Organische Halbleiter

- Kohlenwasserstoff-verbindungen
- Delok. π-Elektronensystem
- schwache Wechselwirkung zw. Molekülen
  $\rightarrow$ Verbreiterung der Energieniveaus
- Energielücke (E_{gap})
  $\rightarrow$ HL Eigenschaften möglich
- Ionisationsenergie (IE) & Elektronenaffinität (EA) messbar

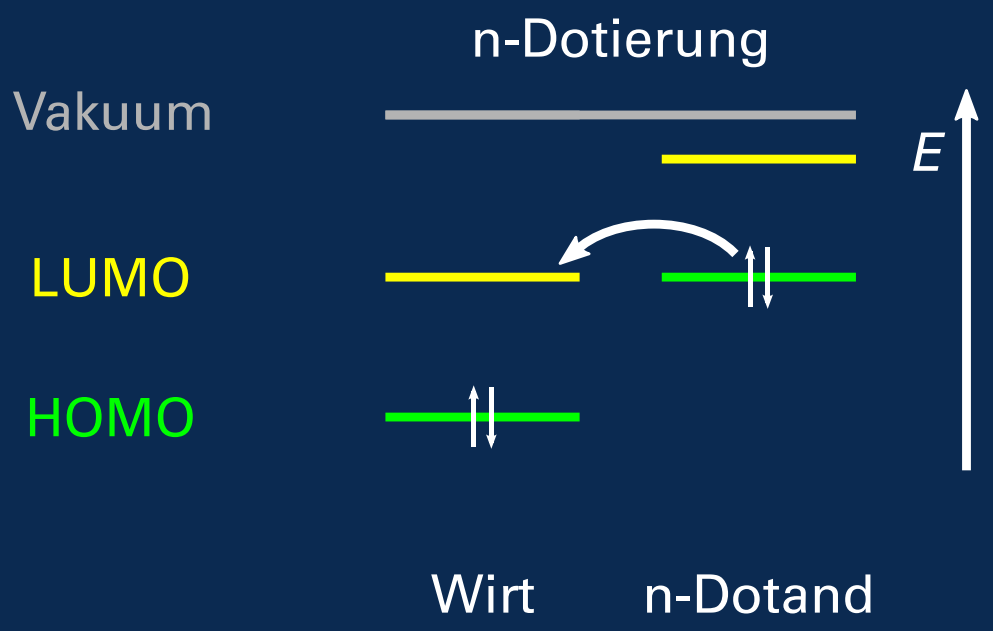
Festkörper



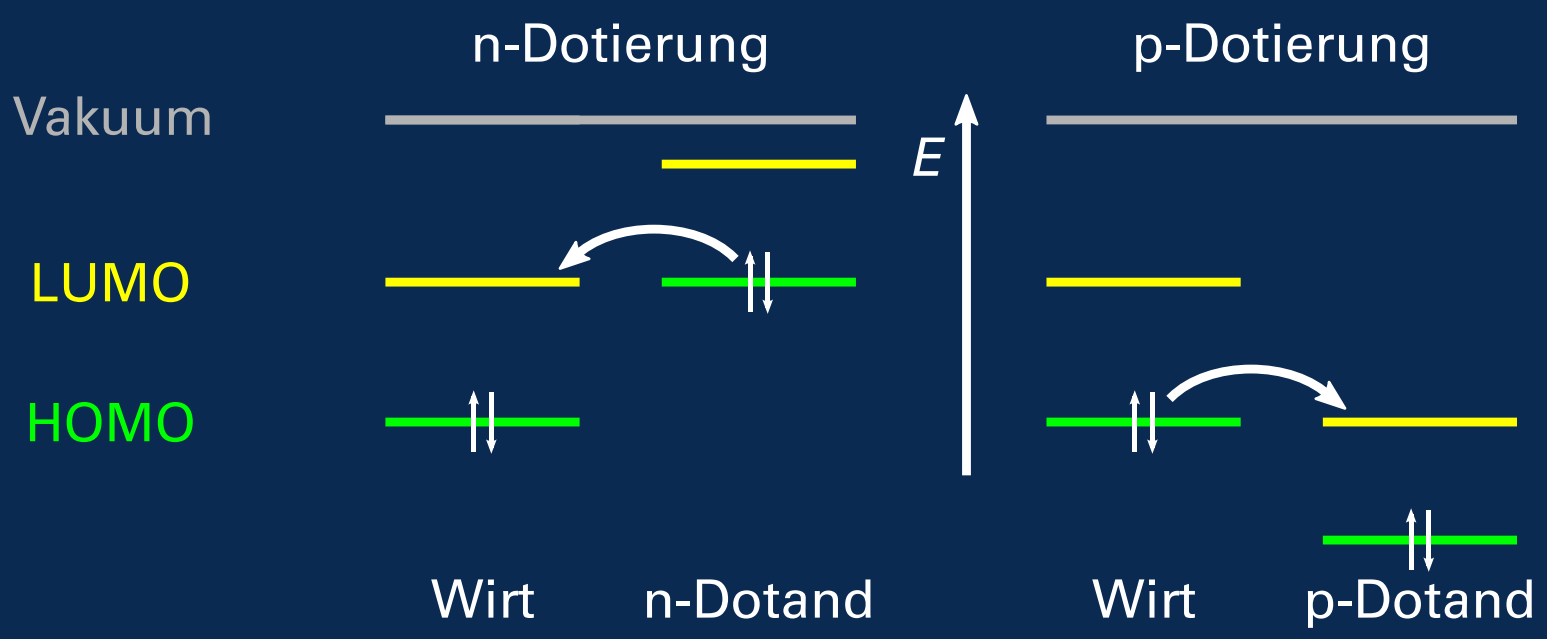


Dotierung org. HL

Dotierung org. HL



Dotierung org. HL



Gliederung

1 Grundlagen
- Organische Halbleiter
- Materialien
- Seebeckeffekt
- Messaufbau

2 Ergebnisse

3 Interpretation

n-Materialien

n-Materialien

1 Wirt

C_{60}
(EA ~ 4.0eV*)

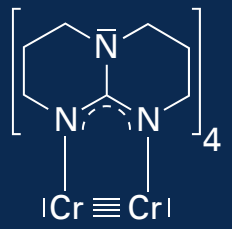
*EA (IPES) von Zhao et al. JAP 105, 123711 (2009)

n-Materialien

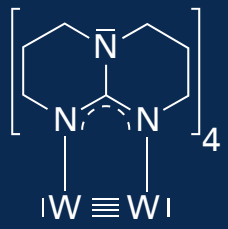
1 Wirt

C_{60}
(EA ~ 4.0eV*)

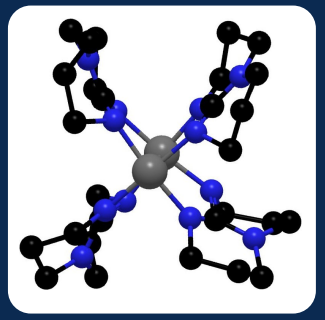
2 Klassen von n-Dotanden



$Cr_2(hpp)_4$
(IE = 3.95eV#)



$W_2(hpp)_4$
(IE = 2.68eV#)



hoch reaktiv
luftreaktiv

"Schaufelrad" Struktur

Menke et al. APL 100, 093304 (2012)

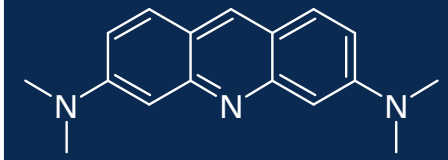
*EA (IPES) von Zhao et al. JAP 105, 123711 (2009)
IE (UPS) von S. Olthof (IAPP)

n-Materialien

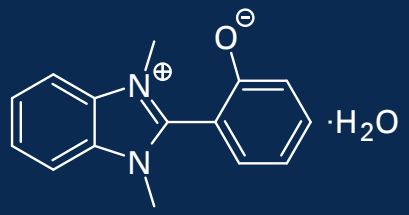
1 Wirt

2 Klassen von n-Dotanden

C_{60}
(EA ~ 4.0eV*)



AOB

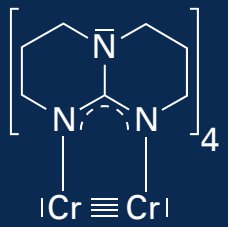


DMBI-POH

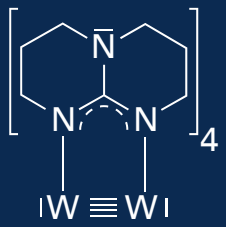
luftstabile Vorstufen

(IE unbekannt)

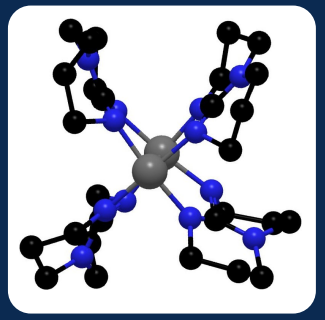
Menke et al. OrgEl 13, 3319 (2012)



$Cr_2(hpp)_4$
(IE = 3.95eV#)



$W_2(hpp)_4$
(IE = 2.68eV#)



hoch reaktiv
luftreaktiv

"Schaufelrad" Struktur

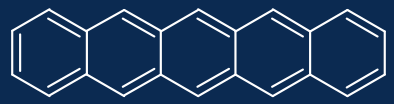
Menke et al. APL 100, 093304 (2012)

*EA (IPES) von Zhao et al. JAP 105, 123711 (2009)
IE (UPS) von S. Olthof (IAPP)

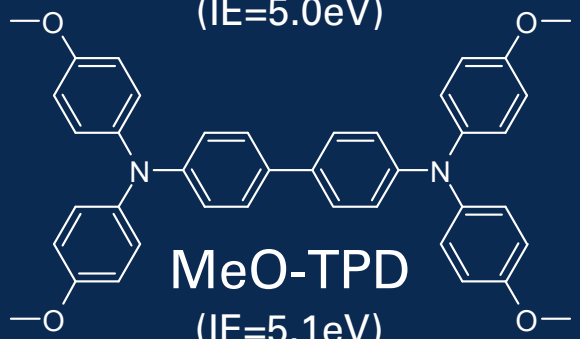
p-Materialien

p-Materialien

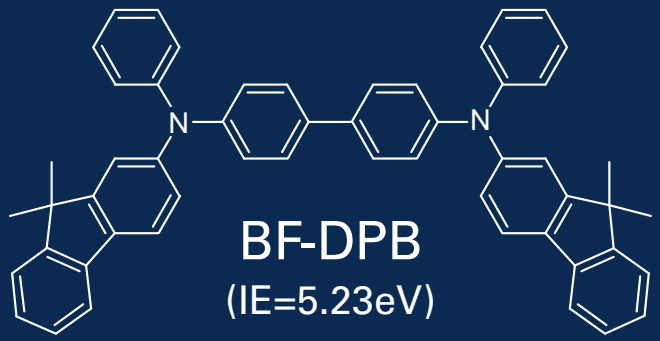
3 Wirte



Pentacen
(IE=5.0eV)



MeO-TPD
(IE=5.1eV)



BF-DPB
(IE=5.23eV)

3 Dotanden

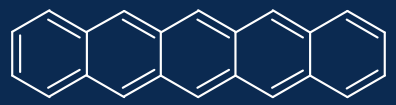
F_4-TCNQ
(EA ~ 5.25eV)

F_6-TCNNQ
(EA ~ 5.00eV)

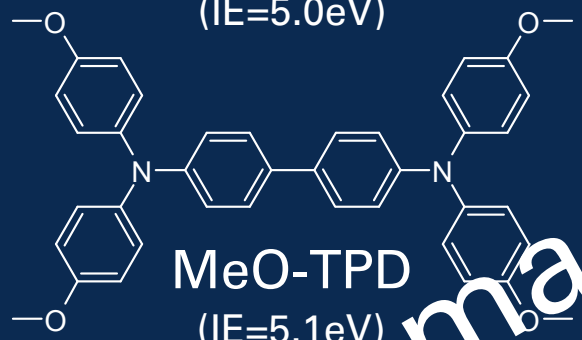
$C_{60}F_{36}$
(EA ~ 5.38eV)

p-Materialien

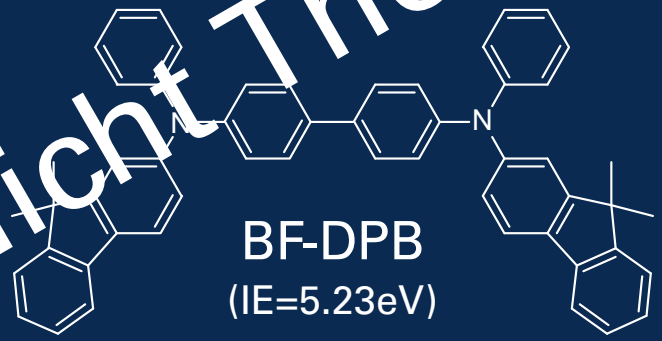
3 Wirte



Pentacen
(IE=5.0eV)



MeO-TPD
(IE=5.1eV)



BF-DPB
(IE=5.23eV)

3 Dotanden

F_4-TCNQ
(EA ~ 5.25eV)

F_6-TCNNQ
(EA ~ 5.00eV)

$C_{60}F_{36}$
(EA ~ 5.38eV)

Nicht Thema dieses Vortrags

Gliederung

1 Grundlagen
- Organische Halbleiter
- Materialien
- Seebeckeffekt
- Messaufbau

2 Ergebnisse

3 Interpretation

Seebeckeffekt

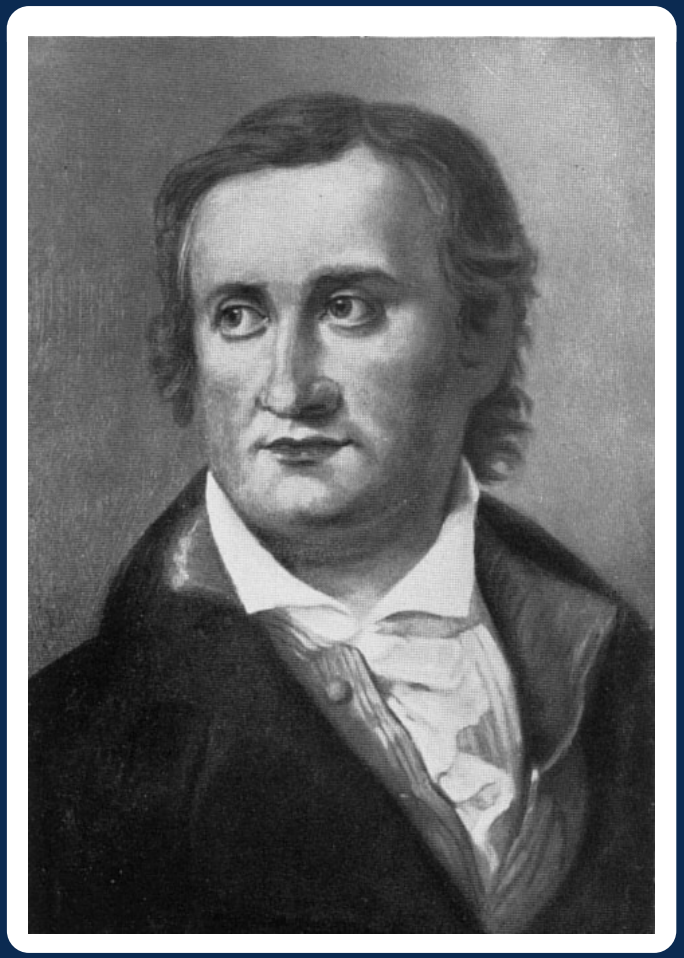
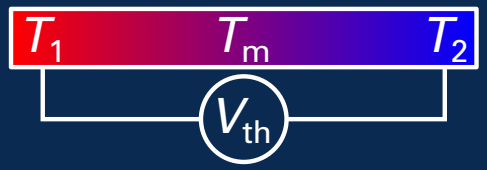


Bild: Wikipedia

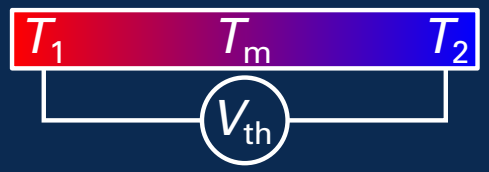
Thomas Johann Seebeck, 1821:



Temperaturgradient
entlang Metall oder Halbleiter
erzeugt elektrische Spannung

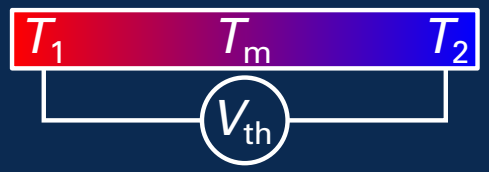
Seebeckeffekt in konv. HL

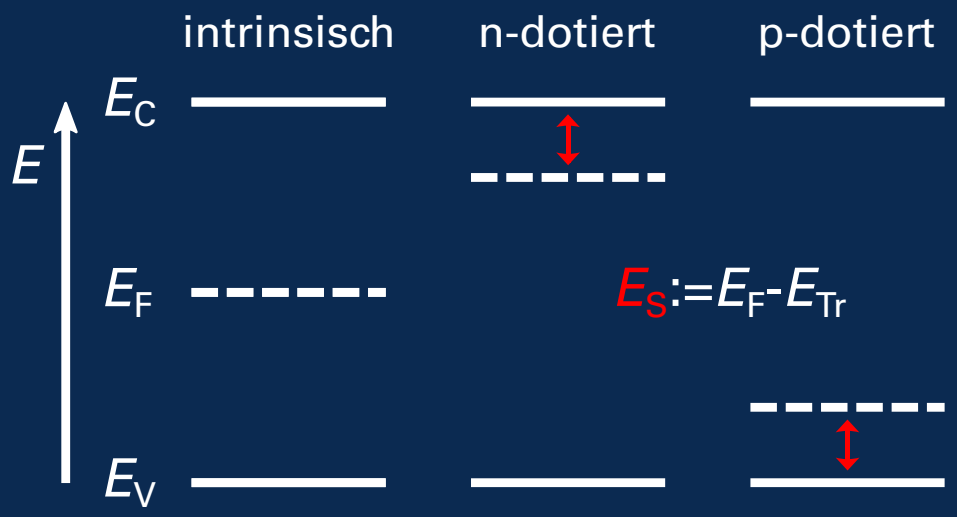
- Seebeck Koeffizient $S = \frac{V_{\text{th}}}{T_2 - T_1}$
- Vorzeichen $\rightarrow$ Majoritätsladungsträger



Seebeckeffekt in konv. HL

- Seebeck Koeffizient $S = \frac{V_{th}}{T_2 - T_1}$
- Vorzeichen $\rightarrow$ Majoritätsladungsträger
- $S \propto$ Diff. Fermi (E_F) und Transport (E_{Tr}) Niveau $S \approx \frac{E_F - E_{Tr}}{eT_m}$*





$$S \approx \frac{E_S}{eT_m}$$

* Fritzsche, SSC 9, 1813 (1971)

Seebeckeffekt in org. HL

Für organische Halbleiter mit gaußförmiger Zustandsdichte lässt sich ein E_{Tr} definieren*

$$E_{\mathrm{Tr}} := \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E\,\sigma'(E)\,dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} \sigma'(E)\,dE} = \frac{1}{\sigma}\int_{-\infty}^{+\infty} E\,\sigma'(E)\,dE$$

für das gilt

$$S = \frac{E_{\mathrm{F}} - E_{\mathrm{Tr}}}{eT} = \frac{E_{\mathrm{S}}}{eT}$$

* Schmechel, JAP 93, 4653 (2003)

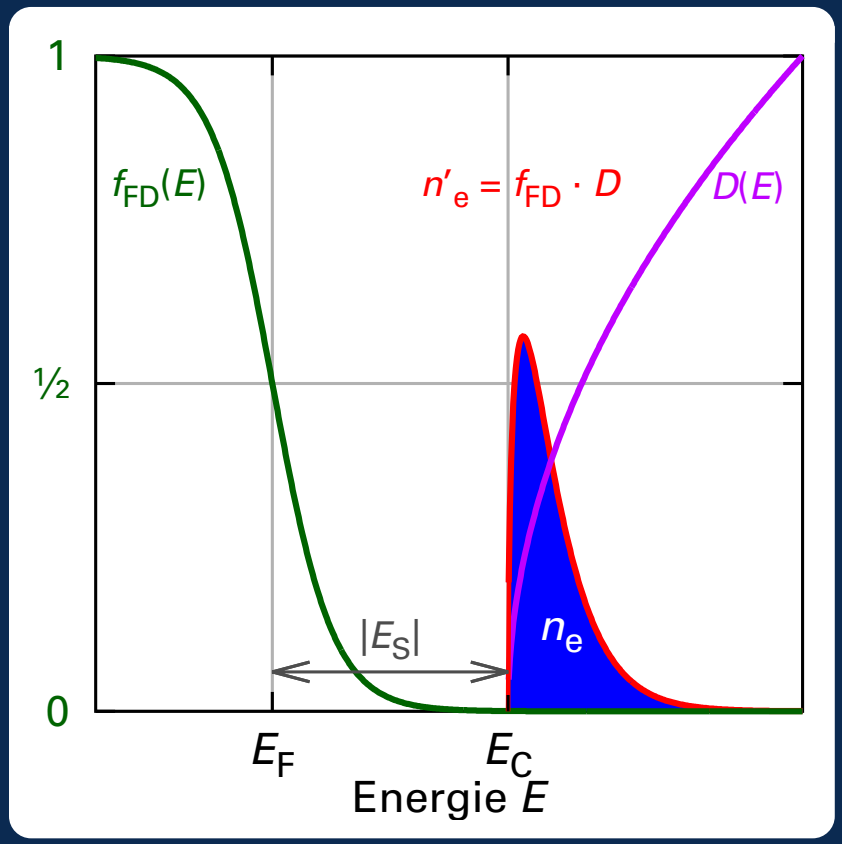
Dichte freier Ladungsträger (n-dotiert)

$$n_e = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(E, E_F, T) \cdot D(E)\, dE$$

Freie Ladungsträger

Dichte freier Ladungsträger (n-dotiert)

$$n_e = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(E, E_F, T) \cdot D(E)\, dE$$



Konventionelle HL

$$D(E) \propto \sqrt{E - E_C}$$

$$\Rightarrow n_e \propto \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right)^*$$

per Definition

$$E_C - E_F =: |E_S|$$

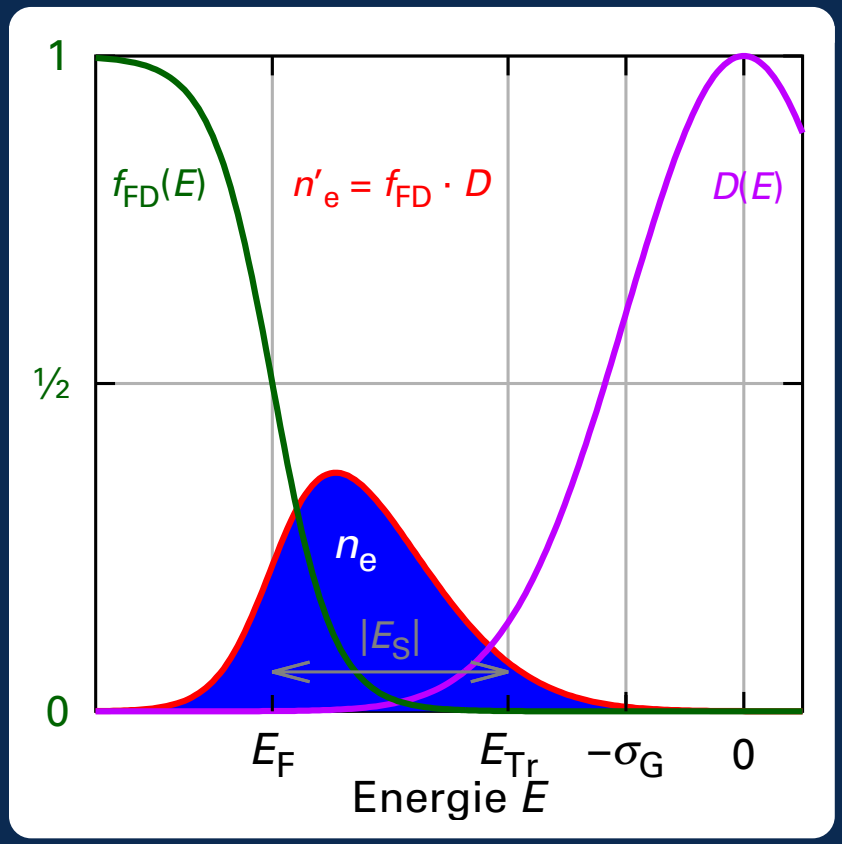
$$|E_S| \downarrow \Leftrightarrow n_e \uparrow$$

* Boltzmann Näherung verwendet

Freie Ladungsträger

Dichte freier Ladungsträger (n-dotiert)

$$n_e = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(E, E_F, T) \cdot D(E)\, dE$$



Organische HL

- exakte D unbekannt
- Gauß-Verteilung üblich angenommen

$$\Rightarrow n_e \propto \exp\left(-\frac{|E_S| + |E_{Tr}| - \frac{\sigma_G^2}{2 k_B T}}{k_B T}\right)^*$$

gleicher Trend

$$|E_S| \downarrow \Leftrightarrow n_e \uparrow$$

* Boltzmann Näherung verwendet

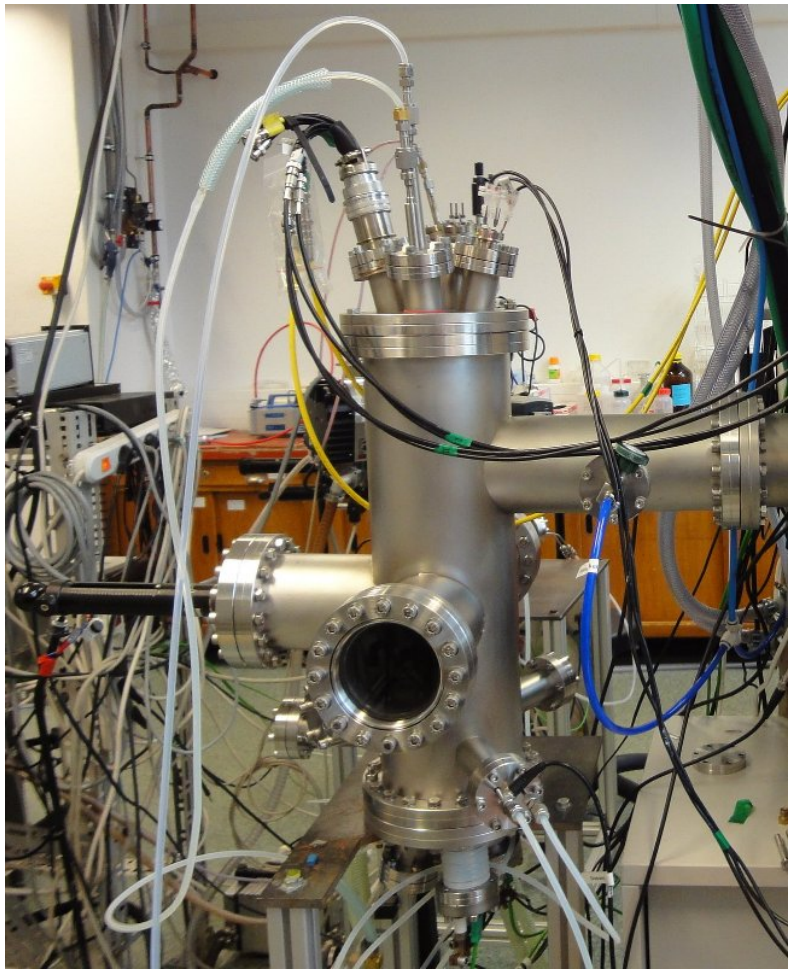
Gliederung

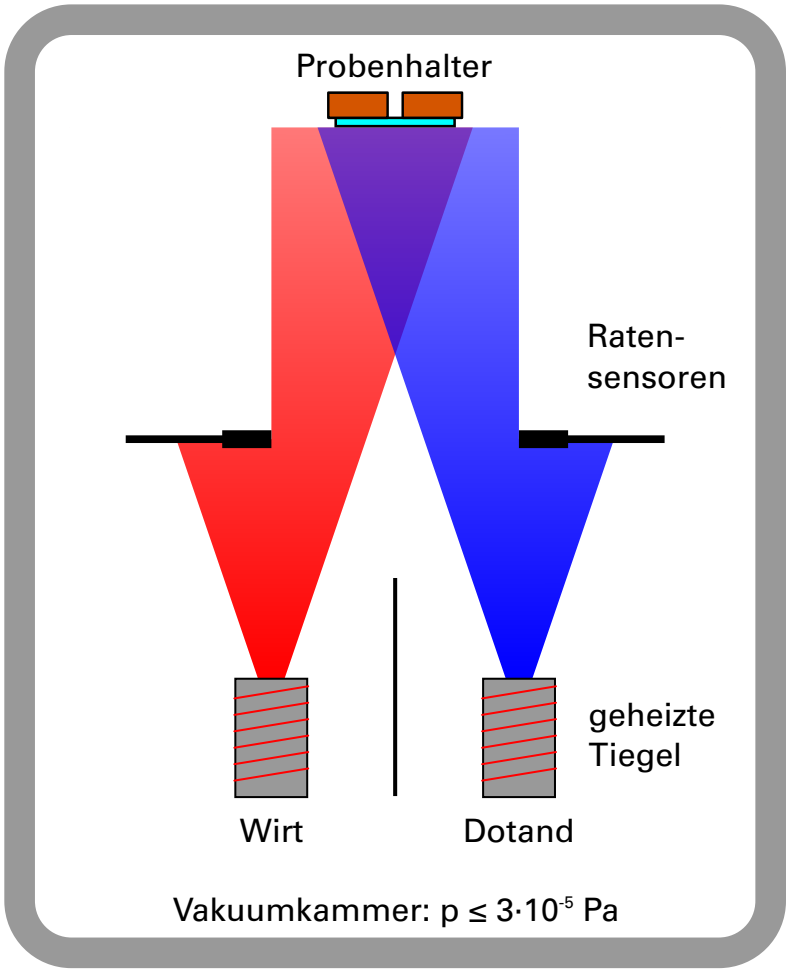
1 Grundlagen
- Organische Halbleiter
- Materialien
- Seebeckeffekt
- Messaufbau

2 Ergebnisse

3 Interpretation

Probenpräparation

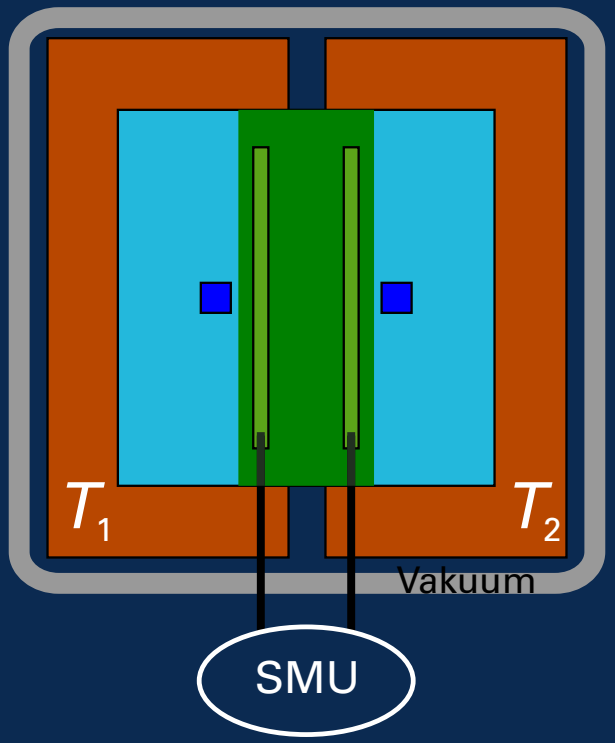




Messmodi

1. Leitfähigkeit σ
V anlegen (1 V)
I messen $\rightarrow \sigma$

2. Seebeck Koeff. S
ΔT anlegen (5 K)
V_{th} messen $\rightarrow S$



- geheizte Kupferblöcke
- Glassubstrat
- Temperatursensoren (PT1000)
- Grundkontakte 40nm Gold (l=20mm, d=5mm)
- Organische Schicht (30nm)

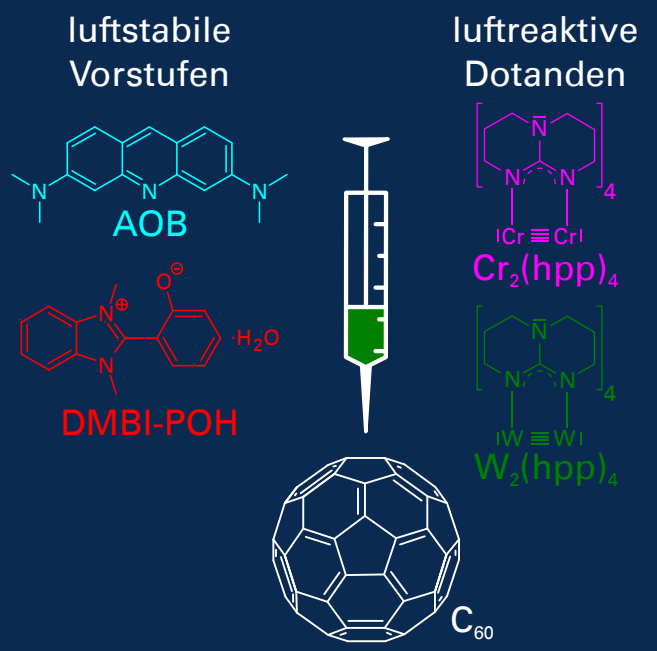
Source Measure Unit

Variation von
- Material
- Dotierkonzentration C
- (Temperatur T)

Chiffre 0815:
Alleinstehende Vakuumkammer sucht
Begleiter für einsame Stunden

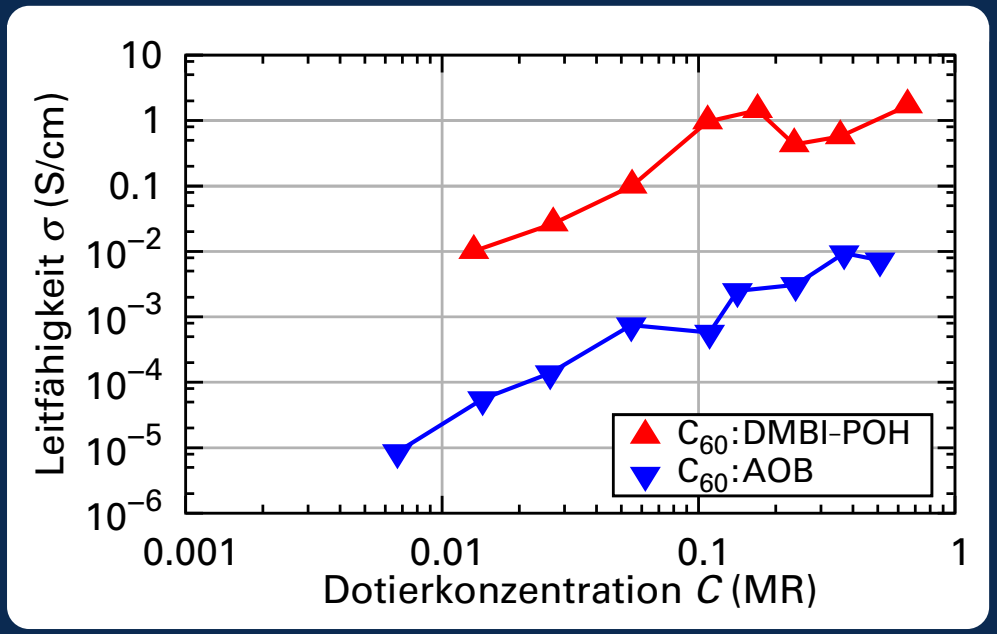
Gliederung

1. Grundlagen
2. Ergebnisse
   - Leitfähigkeitsstudie
   - Seebeckstudie
3. Interpretation



Leitfähigkeit vs. Dotierung

luftstabile Dotanden



direkt nach Präparation, $T_{\text{Mess}} = 25\,^{\circ}\text{C}$

- $C \uparrow \Rightarrow \sigma \uparrow$
- DMBI-POH $\approx 100\times$ höhere σ als AOB

$$C\ (\text{MR}) = \frac{\#\ \text{Dotand Mol.}}{\#\ \text{Wirt Mol.}}$$

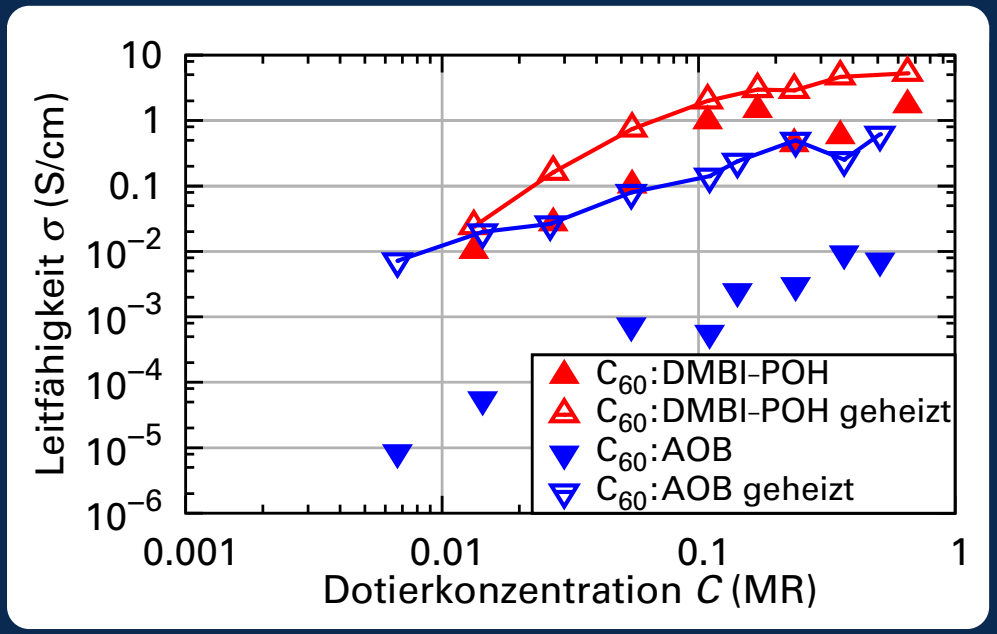
C_{60} undotiert: $\sigma \approx 10^{-8}\ \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ *

Rekordwert: $\sigma \approx 10\ \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ ‡

* Li et al. JAP 100, 23716 (2006) ; ‡ Olthof et al. PRL 109, 176601 (2012)

Leitfähigkeit vs. Dotierung

luftstabile Dotanden



nach Ausheizen 1 h bei $T = 100\,^{\circ}\mathrm{C}$, $T_{\mathrm{Mess}} = 25\,^{\circ}\mathrm{C}$

$$C\,(\mathrm{MR}) = \frac{\#\ \text{Dotand Mol.}}{\#\ \text{Wirt Mol.}}$$

C_{60} undotiert: $\sigma \approx 10^{-8}\ \frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}}$ *

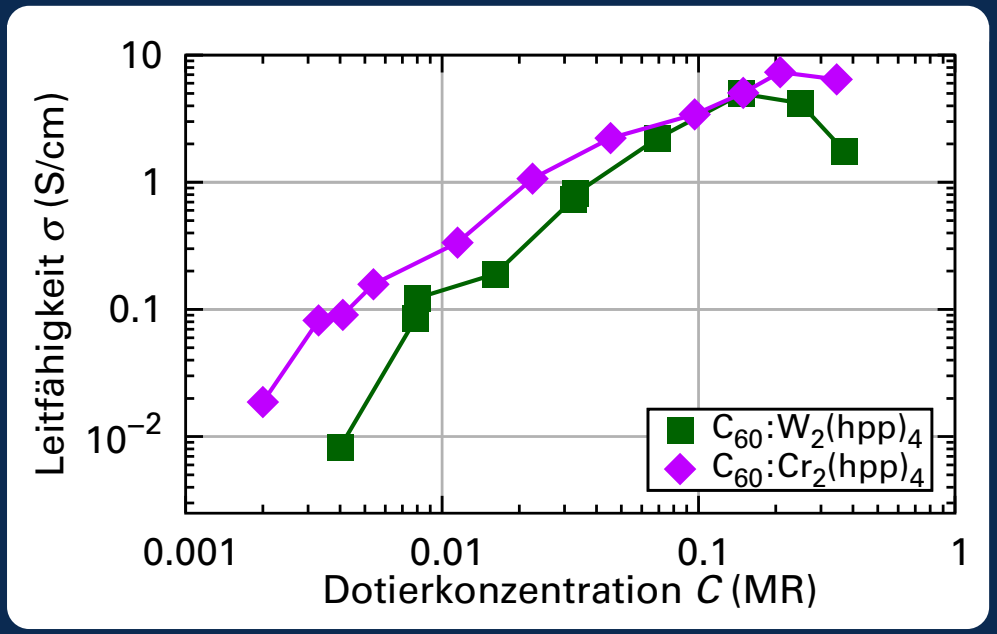
Rekordwert: $\sigma \approx 10\ \frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}}$ ‡

- $C \uparrow \Rightarrow \sigma \uparrow$
- Ausheizen: starke Verbesserung für AOB
- Vermutlich Umformung der Vorstufe nicht abgeschlossen
- Maximum: $5.3\ \frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}}$ @ $C = 0.650$

* Li et al. JAP 100, 23716 (2006) ; ‡ Olthof et al. PRL 109, 176601 (2012)

Leitfähigkeit vs. Dotierung

luftreaktive Dotanden



direkt nach Präparation, $T_{\text{Mess}} = 25\,^{\circ}\text{C}$

- $C \uparrow \Rightarrow \sigma \uparrow$
- Abnahme bei hohen C

$$C\ (\text{MR}) = \frac{\#\ \text{Dotand Mol.}}{\#\ \text{Wirt Mol.}}$$

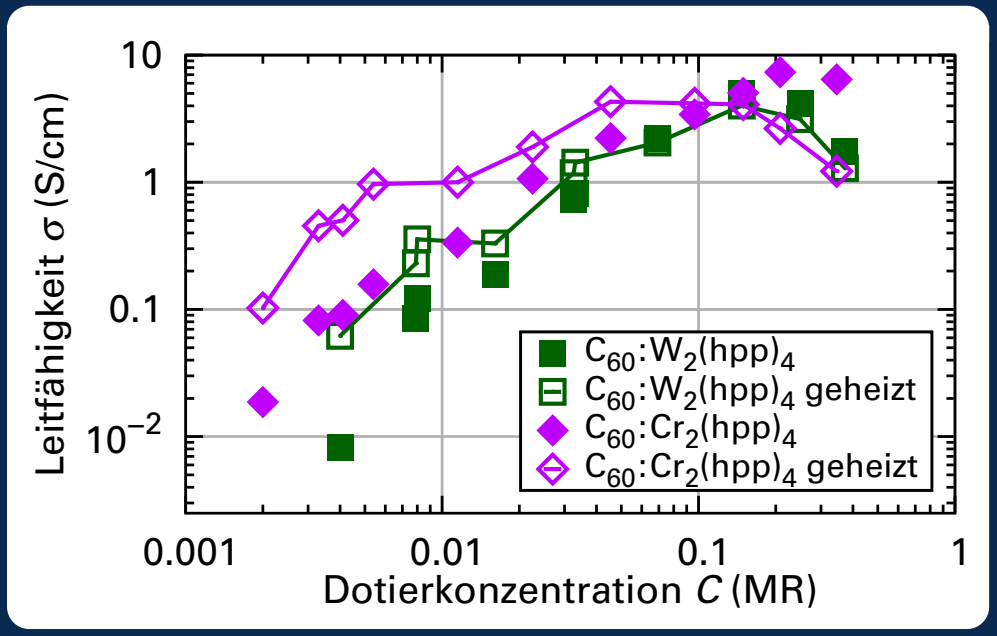
C_{60} undotiert: $\sigma \approx 10^{-8}\ \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ *

Rekordwert: $\sigma \approx 10\ \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ ‡

* Li et al. JAP 100, 23716 (2006) ; ‡ Olthof et al. PRL 109, 176601 (2012)

Leitfähigkeit vs. Dotierung

luftreaktive Dotanden



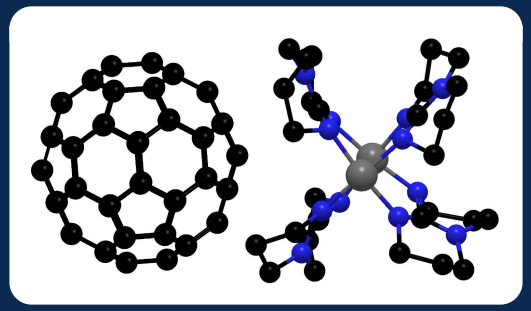
nach Ausheizen 1 h bei $T = 70\,^{\circ}\mathrm{C}$, $T_{\mathrm{Mess}} = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$

- $C \uparrow \Rightarrow \sigma \uparrow$
- Abnahme bei hohen C
- Ausheizen:
  Zunahme bei kl. C
  Abnahme bei gr. C
- Maximum:
  $4.3\ \frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}}$ @ $C = 0.045$

$$C\ (\mathrm{MR}) = \frac{\#\ \text{Dotand Mol.}}{\#\ \text{Wirt Mol.}}$$

C_{60} undotiert: $\sigma \approx 10^{-8}\ \frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}}$ *

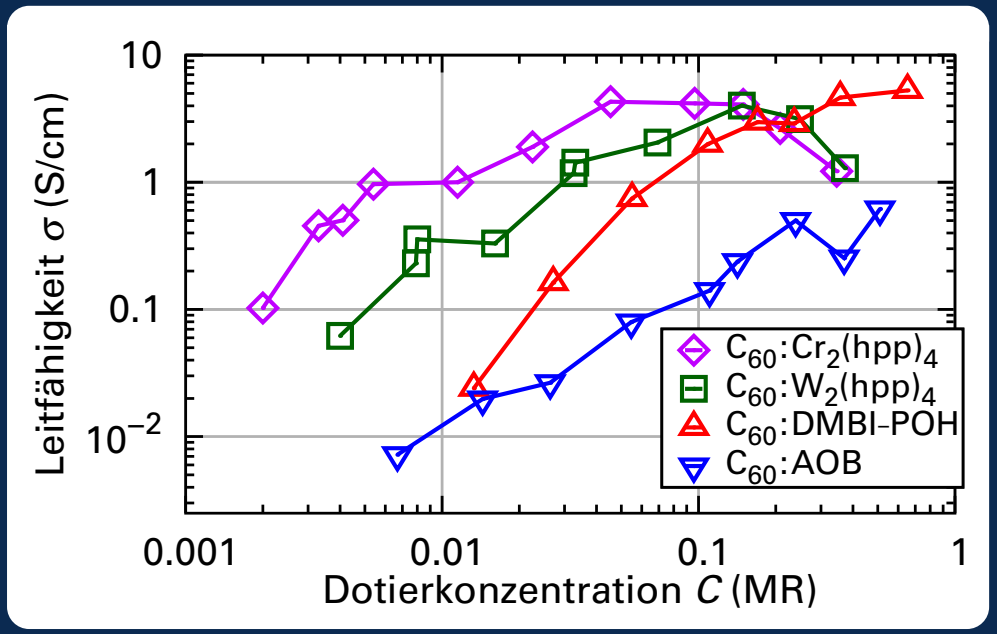
Rekordwert: $\sigma \approx 10\ \frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}}$ ‡



* Li et al. JAP 100, 23716 (2006) ; ‡ Olthof et al. PRL 109, 176601 (2012)

Leitfähigkeit vs. Dotierung

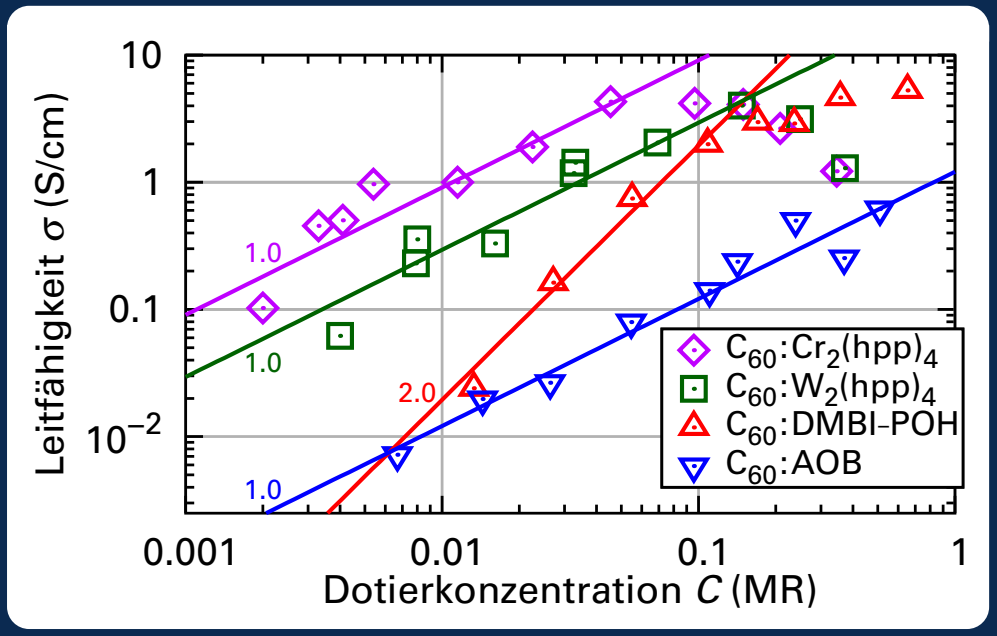
alle 4 Dotanden



nach Ausheizen, $T = 25 / 30\,^{\circ}\mathrm{C}$

Leitfähigkeit vs. Dotierung

alle 4 Dotanden



nach Ausheizen, $T = 25 / 30\,^{\circ}\mathrm{C}$

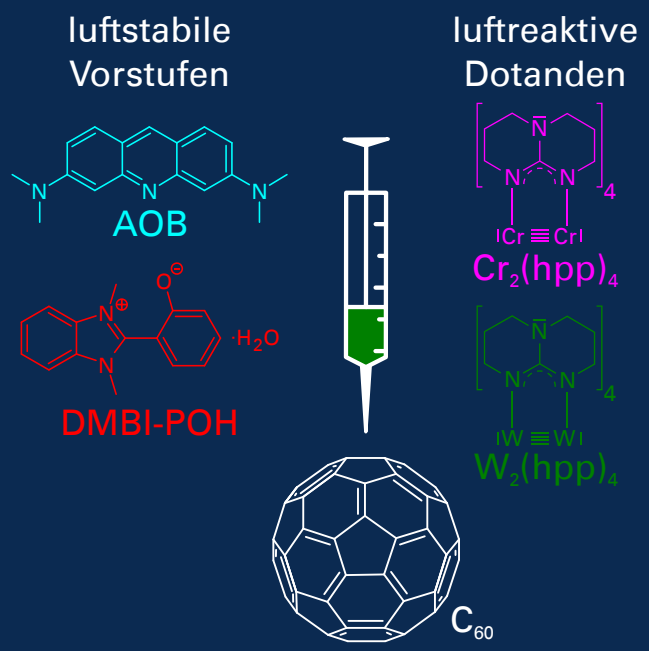
- $\sigma(C)$ meist linear superlinear für DMBI-POH
- $\Rightarrow$ Dotiereffizienz $\uparrow$ oder Beweglichkeit $\uparrow$

Gliederung

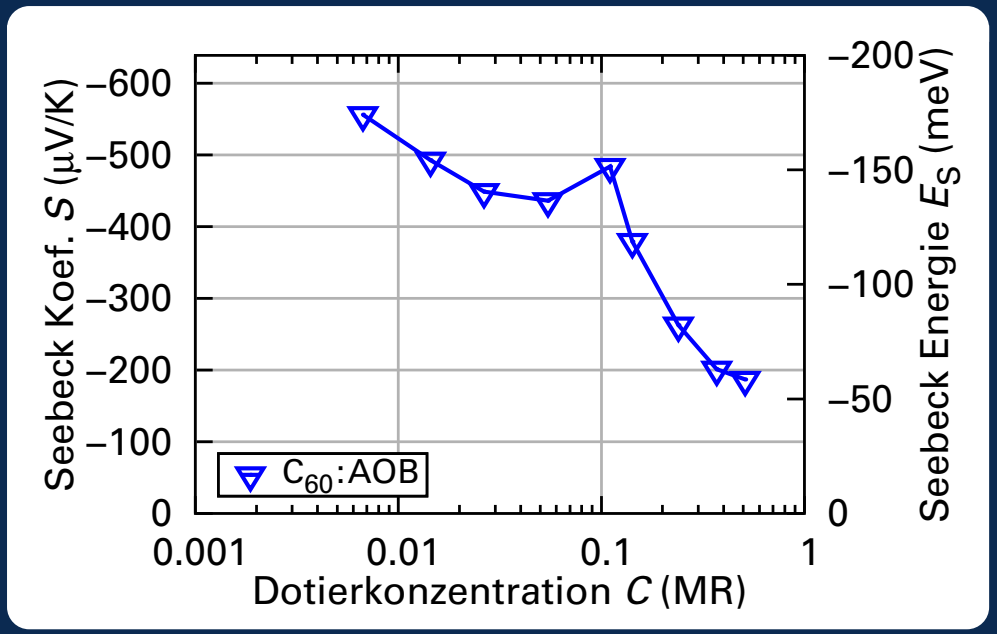
1 Grundlagen

2 Ergebnisse
- Leitfähigkeitsstudie
- Seebeckstudie

3 Interpretation



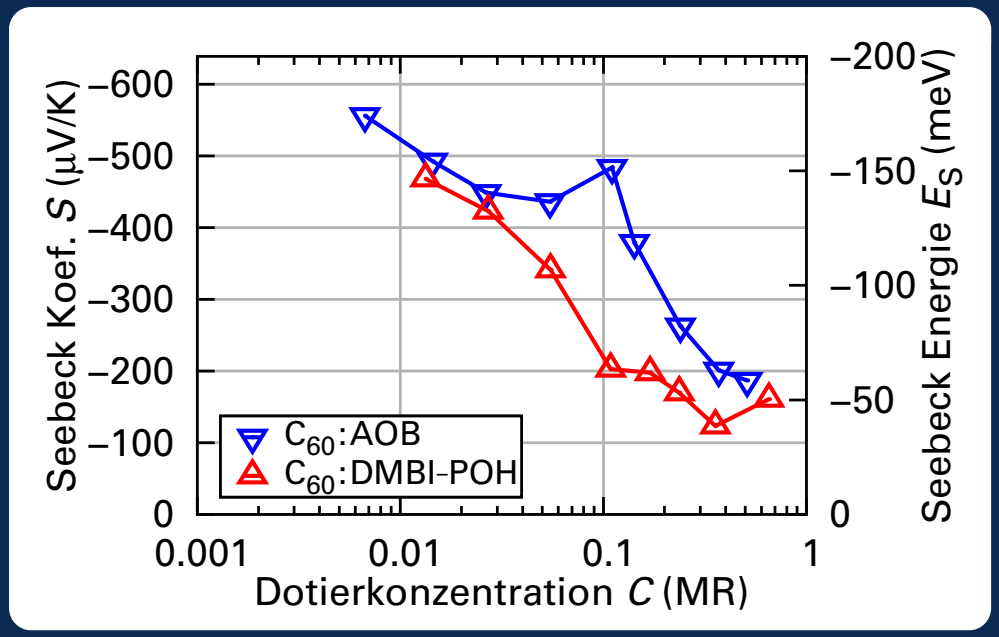
Seebeck vs. Dotierung



$T_m = 40\,°C$, nach Ausheizen

- S neg. $\rightarrow$ e-Leitung
- Fermi-Niveau schiebt $\rightarrow$ Transport-Niveau

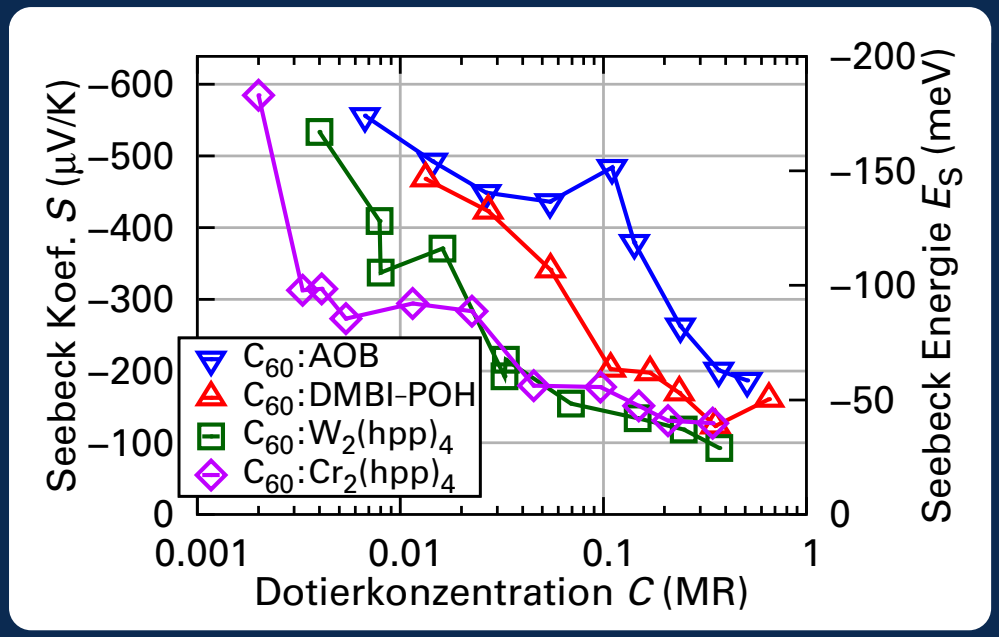
Seebeck vs. Dotierung



$T_m = 40\,°C$, nach Ausheizen

- S neg. $\rightarrow$ e-Leitung
- Fermi-Niveau schiebt $\rightarrow$ Transport-Niveau
- DMBI-POH: n_e gr. als für AOB

Seebeck vs. Dotierung

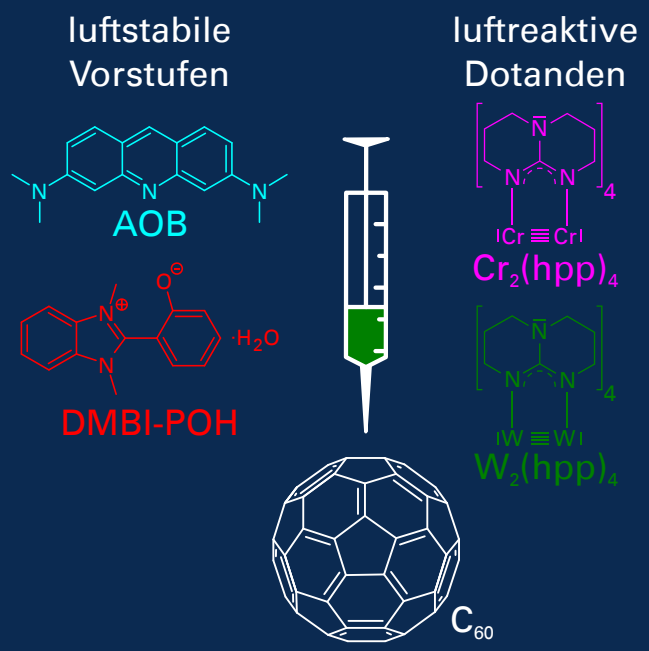


$T_m = 40\,°C$, nach Ausheizen

- S neg. $\rightarrow$ e-Leitung
- Fermi-Niveau schiebt $\rightarrow$ Transport-Niveau
- DMBI-POH: n_e gr. als für AOB
- luftreaktive Dotanden: n_e gr. als für luftstabile
- n_e sinkt monoton

Gliederung

1. Grundlagen
2. Ergebnisse
3. Interpretation
   - Leitfähigkeitsdaten
   - Seebeckdaten



Ansatz

$$\sigma = e \cdot \mu \cdot n_{\mathrm{e}}$$

e : Elementarladung
μ : Beweglichkeit
n_{e} : Ladungsträgerdichte
η_{dot} : Dotiereffizienz
n_{D} : Dotandendichte
n_{Mol} : Moleküldichte
C : Dotierkonzentration (MR)

Ansatz

$$\sigma = e \cdot \mu \cdot n_e$$

$$n_e = \eta_{dot} \cdot n_D$$

e : Elementarladung
μ : Beweglichkeit
n_e : Ladungsträgerdichte
η_{dot} : Dotiereffizienz
n_D : Dotandendichte
n_{Mol} : Moleküldichte
C : Dotierkonzentration (MR)

Ansatz

$$\sigma = e \cdot \mu \cdot n_e$$

$$n_e = \eta_{dot} \cdot n_D$$

$$n_e = \eta_{dot} \cdot n_{Mol} \cdot \frac{C}{1 + C}$$

e : Elementarladung
μ : Beweglichkeit
n_e : Ladungsträgerdichte
η_{dot} : Dotiereffizienz
n_D : Dotandendichte
n_{Mol} : Moleküldichte
C : Dotierkonzentration (MR)

Ansatz

$$\sigma = e \cdot \mu \cdot n_e$$

$$n_e = \eta_{dot} \cdot n_D$$

$$n_e = \eta_{dot} \cdot n_{Mol} \cdot \frac{C}{1+C}$$

$$\Rightarrow \sigma = e \cdot \mu \cdot \eta_{dot} \cdot n_{Mol} \cdot \frac{C}{1+C}$$

e : Elementarladung
μ : Beweglichkeit
n_e : Ladungsträgerdichte
η_{dot} : Dotiereffizienz
n_D : Dotandendichte
n_{Mol} : Moleküldichte
C : Dotierkonzentration (MR)

Untergrenze Beweglichkeit

$$\eta_{\text{dot,max}} = 100\,\%$$

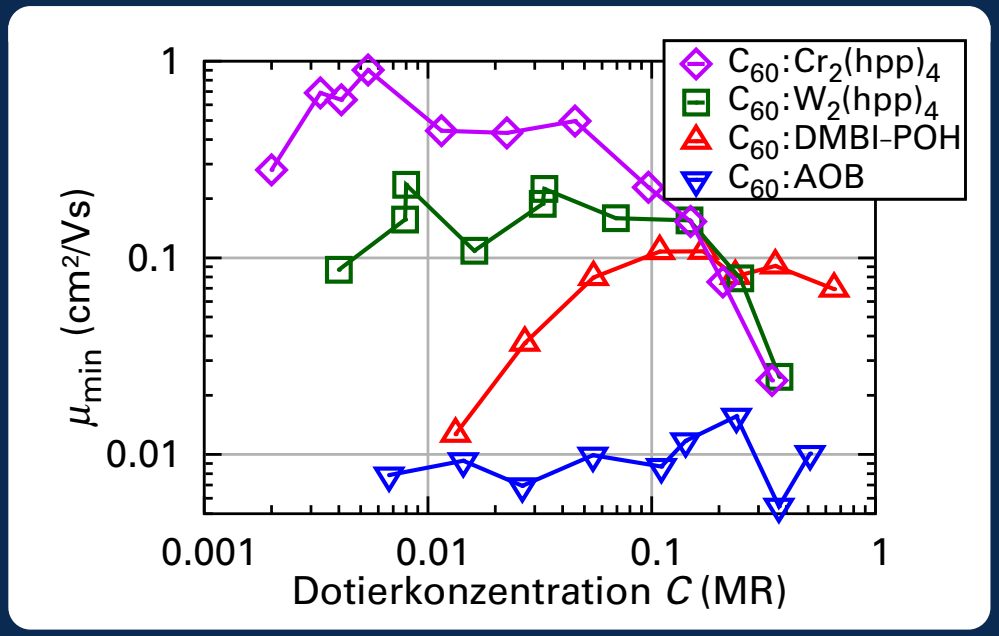
$$\mu_{\text{min}} = \frac{\sigma}{e \cdot 100\,\% \cdot n_{\text{Mol}} \cdot \frac{c}{1+c}}$$

Untergrenze Beweglichkeit

$$\eta_{\text{dot,max}} = 100\,\%$$

$$\mu_{\text{min}} = \frac{\sigma}{e \cdot 100\,\% \cdot n_{\text{Mol}} \cdot \frac{C}{1+C}}$$

- $\mu_{\text{min}} \approx 0.01 \ldots 1\ \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$
- Für $C \to 0$ muss aber $\mu \to \mu(\text{C}_{60})$ gelten



Untergrenze Dotiereffizienz

$$\mu_{\mathrm{max}}(\mathrm{C}_{60}) = 5\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{V\,s}}^{*}$$

$$\eta_{\mathrm{dot,min}} = \frac{\sigma}{e \cdot \mu_{\mathrm{max}} \cdot n_{\mathrm{Mol}} \cdot \frac{c}{1+c}}$$

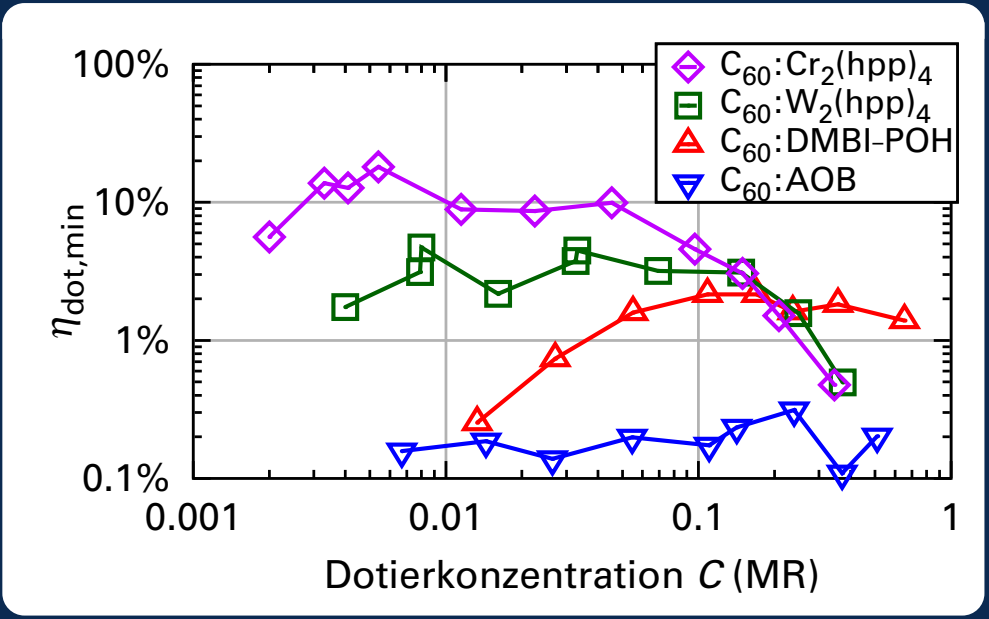
* OFET by Itaka et al. AM 18, 1713 (2006)

Untergrenze Dotiereffizienz

$$\mu_{\text{max}}(C_{60}) = 5\,\frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}\,^*$$

$$\eta_{\text{dot,min}} = \frac{\sigma}{e \cdot \mu_{\text{max}} \cdot n_{\text{Mol}} \cdot \frac{C}{1+C}}$$

- $Cr_2(hpp)_4$: $\eta_{\text{dot}} > 20\%$
- DMBI-POH: $\eta_{\text{dot,min}} \uparrow$



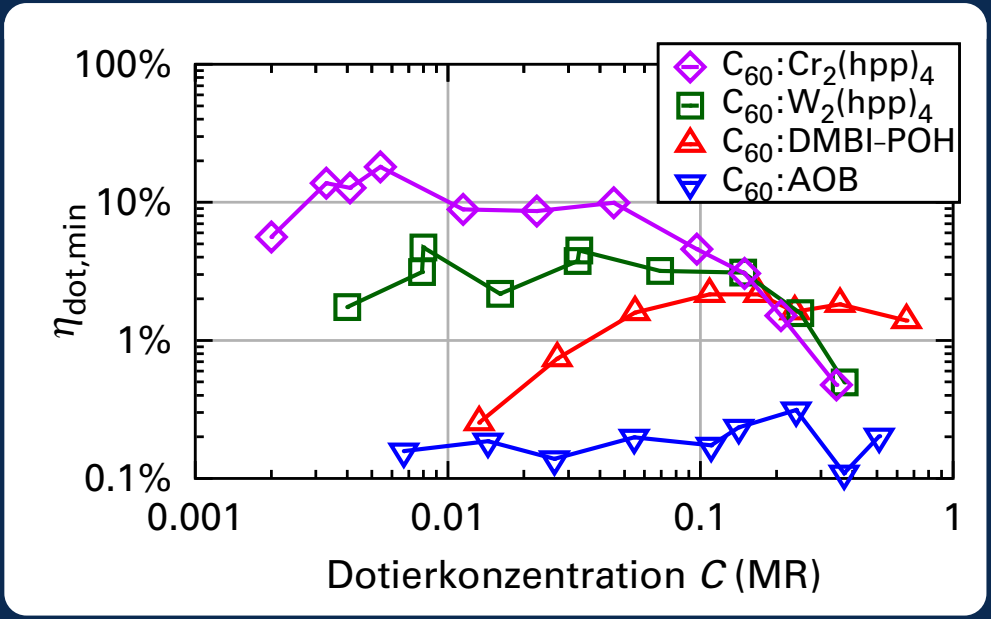
* OFET by Itaka et al. AM 18, 1713 (2006)

Untergrenze Dotiereffizienz

$$\mu_{\text{max}}(C_{60}) = 5\,\frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}\,^*$$

$$\eta_{\text{dot,min}} = \frac{\sigma}{e \cdot \mu_{\text{max}} \cdot n_{\text{Mol}} \cdot \frac{C}{1+C}}$$

- $Cr_2(hpp)_4$: $\eta_{\text{dot}} > 20\%$
- DMBI-POH: $\eta_{\text{dot,min}} \uparrow$
- luftreaktive: $\eta_{\text{dot,min}} \downarrow$



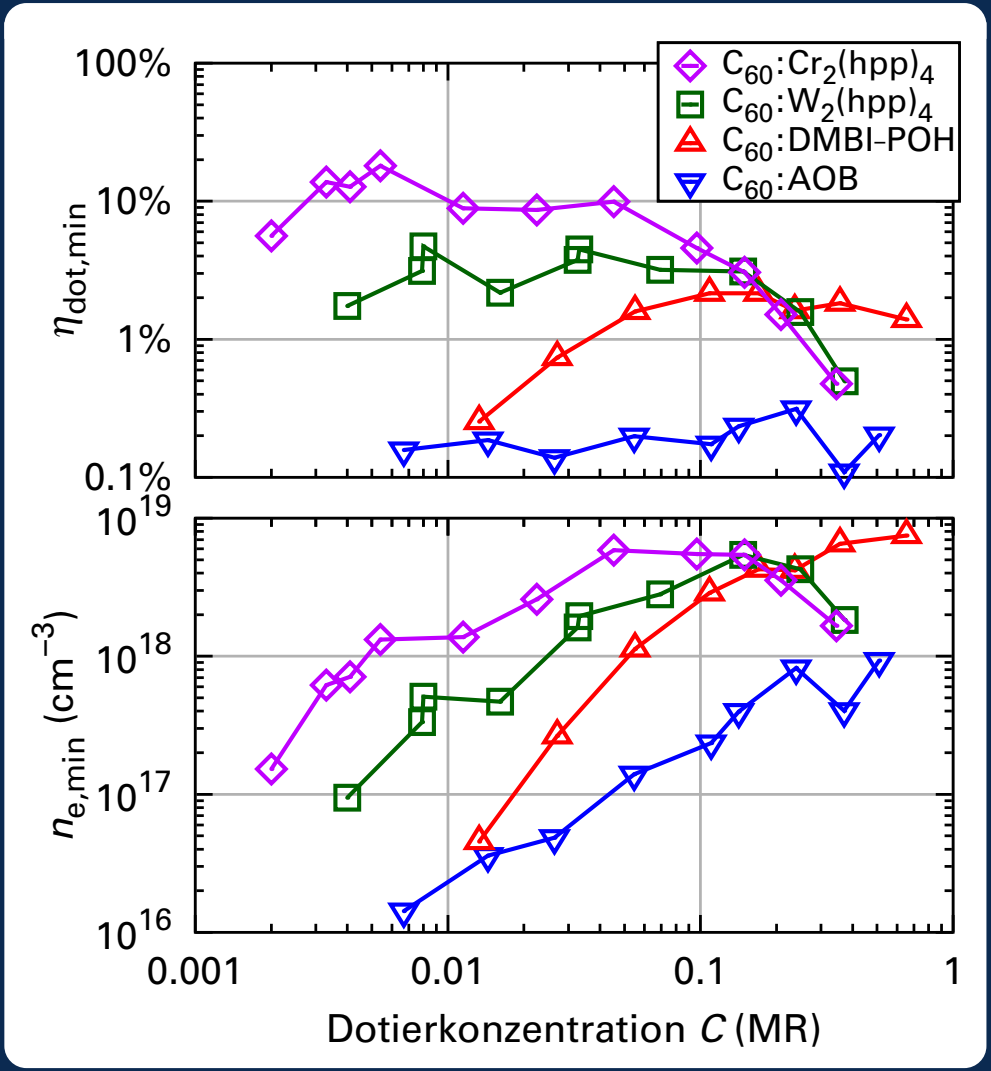
* OFET by Itaka et al. AM 18, 1713 (2006)

Untergrenze Dotiereffizienz

$$\mu_{\max}(C_{60}) = 5\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{V\,s}}\,^*$$

$$\eta_{\mathrm{dot,min}} = \frac{\sigma}{e \cdot \mu_{\max} \cdot n_{\mathrm{Mol}} \cdot \frac{C}{1+C}}$$

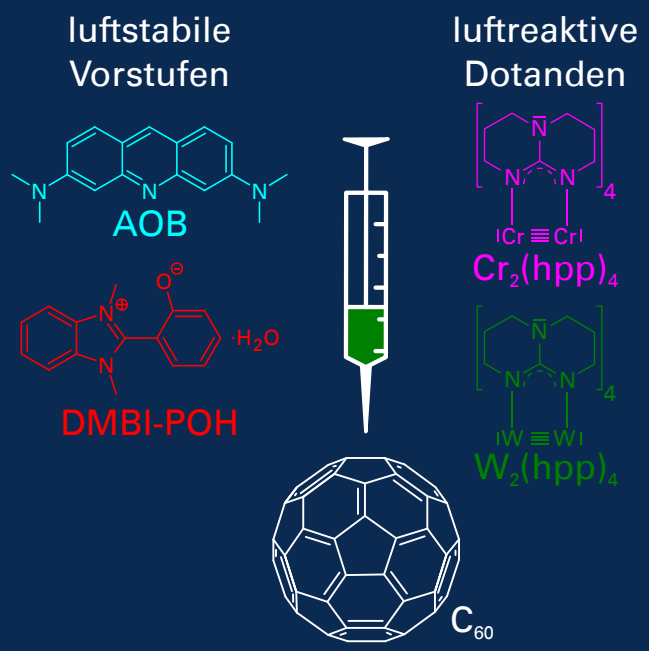
- $Cr_2(hpp)_4$: $\eta_{\mathrm{dot}} > 20\%$
- DMBI-POH: $\eta_{\mathrm{dot,min}} \uparrow$
- luftreaktive:
  $\eta_{\mathrm{dot,min}} \downarrow$ & $n_{\mathrm{e,min}} \downarrow$
  im Widerspruch zu Seebeckdaten
  $\Rightarrow$ Beweglichkeit $\downarrow$



* OFET by Itaka et al. AM 18, 1713 (2006)

Gliederung

1. Grundlagen
2. Ergebnisse
3. Interpretation
   - Leitfähigkeitsdaten
   - Seebeckdaten



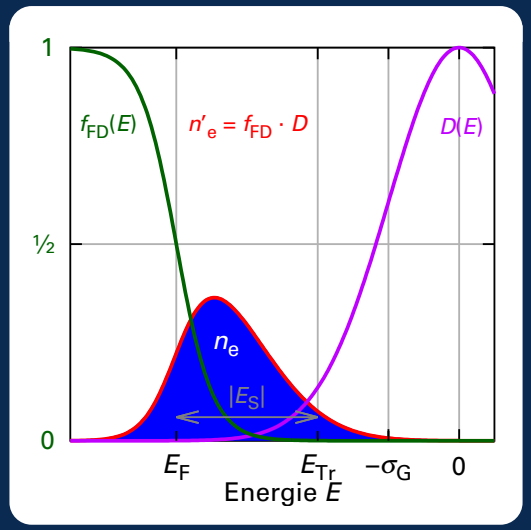
Ansatz

$$n_e = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(E, E_F) \cdot D(E) dE \stackrel{!}{=} \eta_{dot} \cdot n_D(C) \qquad (1)$$

Ansatz

$$n_e = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(E, E_F) \cdot D(E)\, dE \stackrel{!}{=} \eta_{dot} \cdot n_D(C) \qquad (1)$$

$\Rightarrow$ Bestimmung von $E_F(\eta_{dot}, C)$ durch iterative numerische Integration bis (1) erfüllt ist



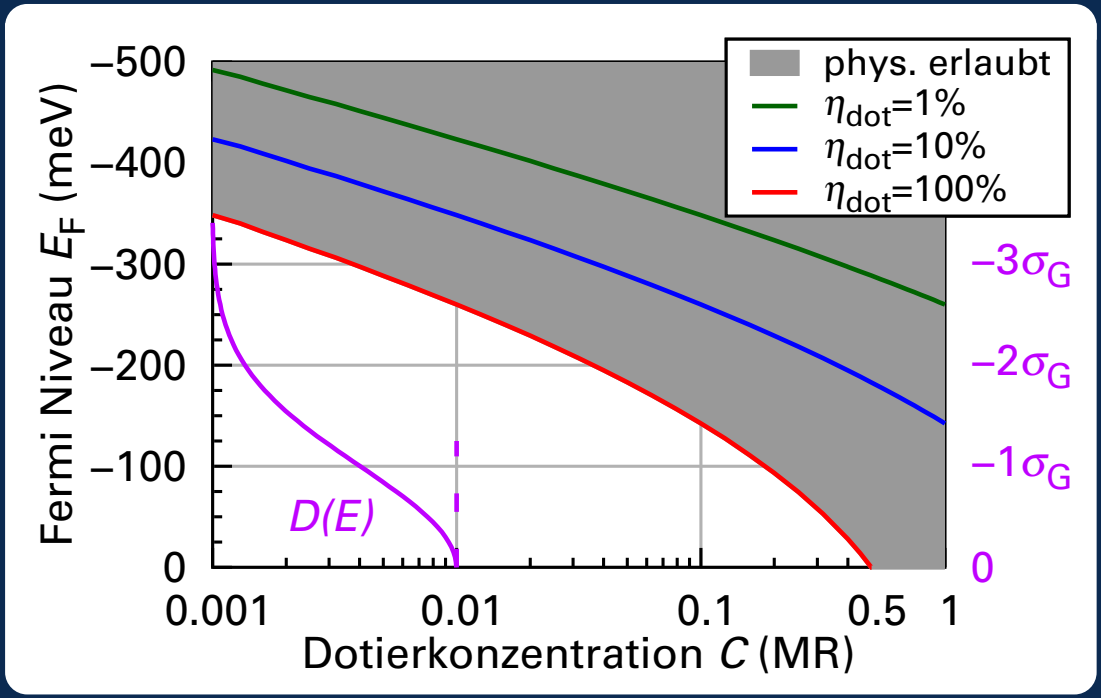
$$f_{FD}(E, E_F) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}$$

Annahme: gaußförmige $D(E)$

$$D(E) = \frac{n_W(C)}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_G} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma_G^2}\right)$$

n_e : Ladungsträgerdichte
f_{FD} : Fermi-Dirac Distribution
D : Zustandsdichte
η_{dot} : Dotiereffizienz
C : Dotierkonzentration (MR)
n_D : Dotandendichte
n_W : Wirtdichte
σ_G : Breite d. gaußf. D

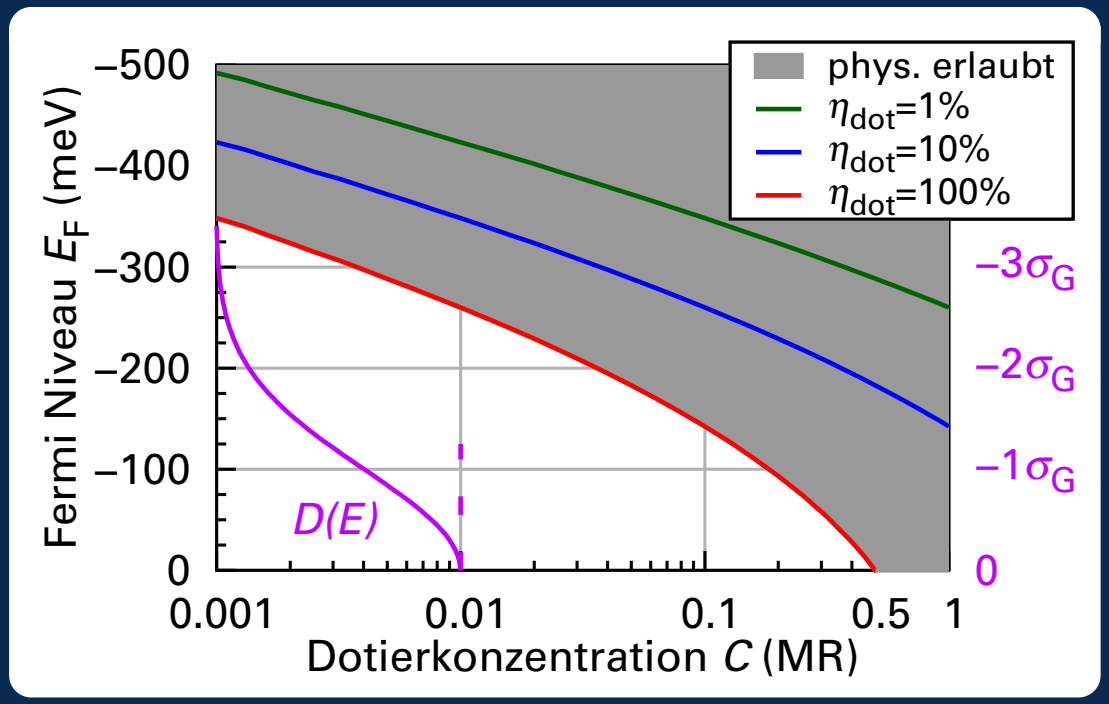
Berechnung des Fermi-Niveaus

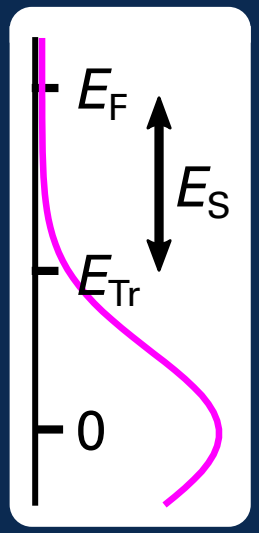


für $\sigma_G = 100\,\text{meV}^*$

* OFET by Fishchuk et al., PRB 81, 045202 (2010): $\sigma_G(C_{60}) = 88\,\text{meV}$

Berechnung des Fermi-Niveaus



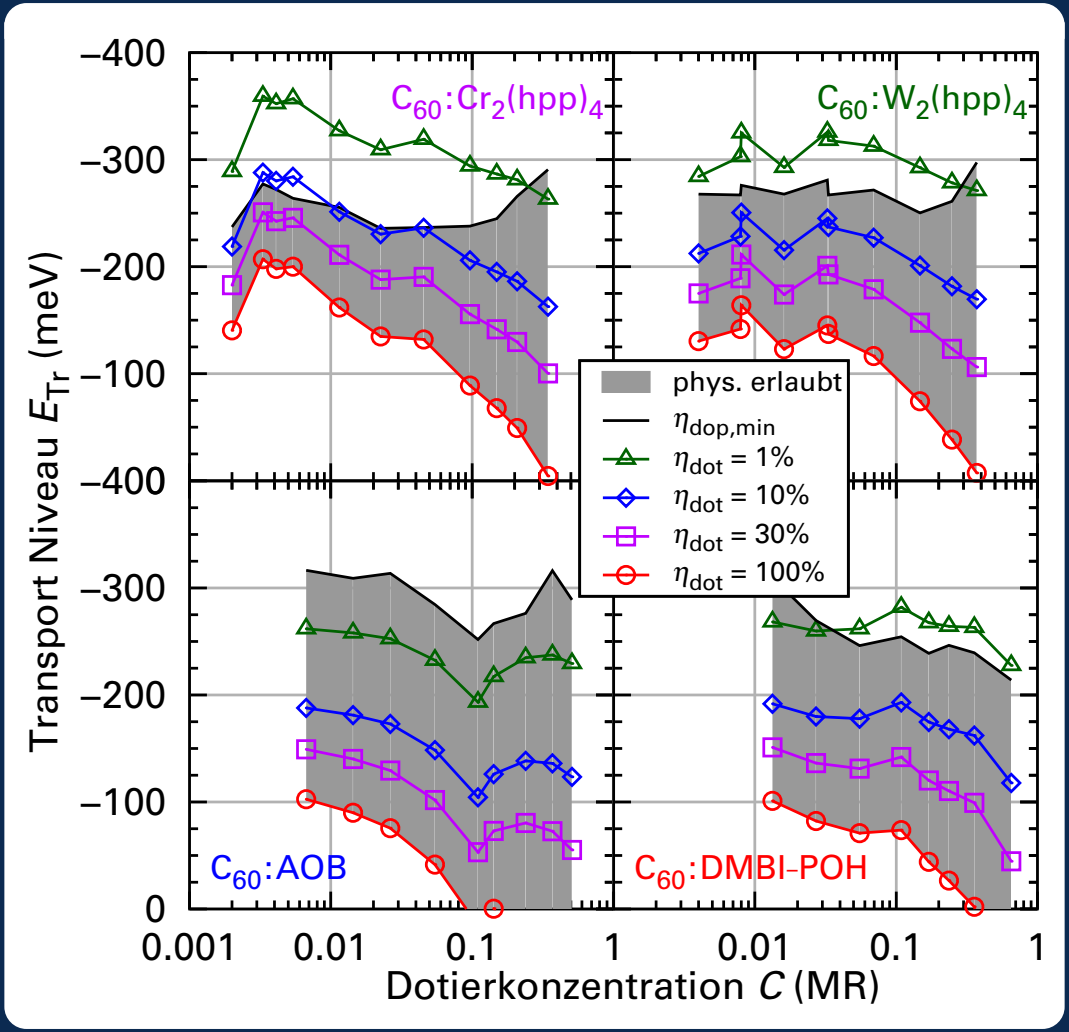


für $\sigma_G = 100\,\text{meV}^*$

* OFET by Fishchuk et al., PRB 81, 045202 (2010): $\sigma_G(C_{60}) = 88\,\text{meV}$

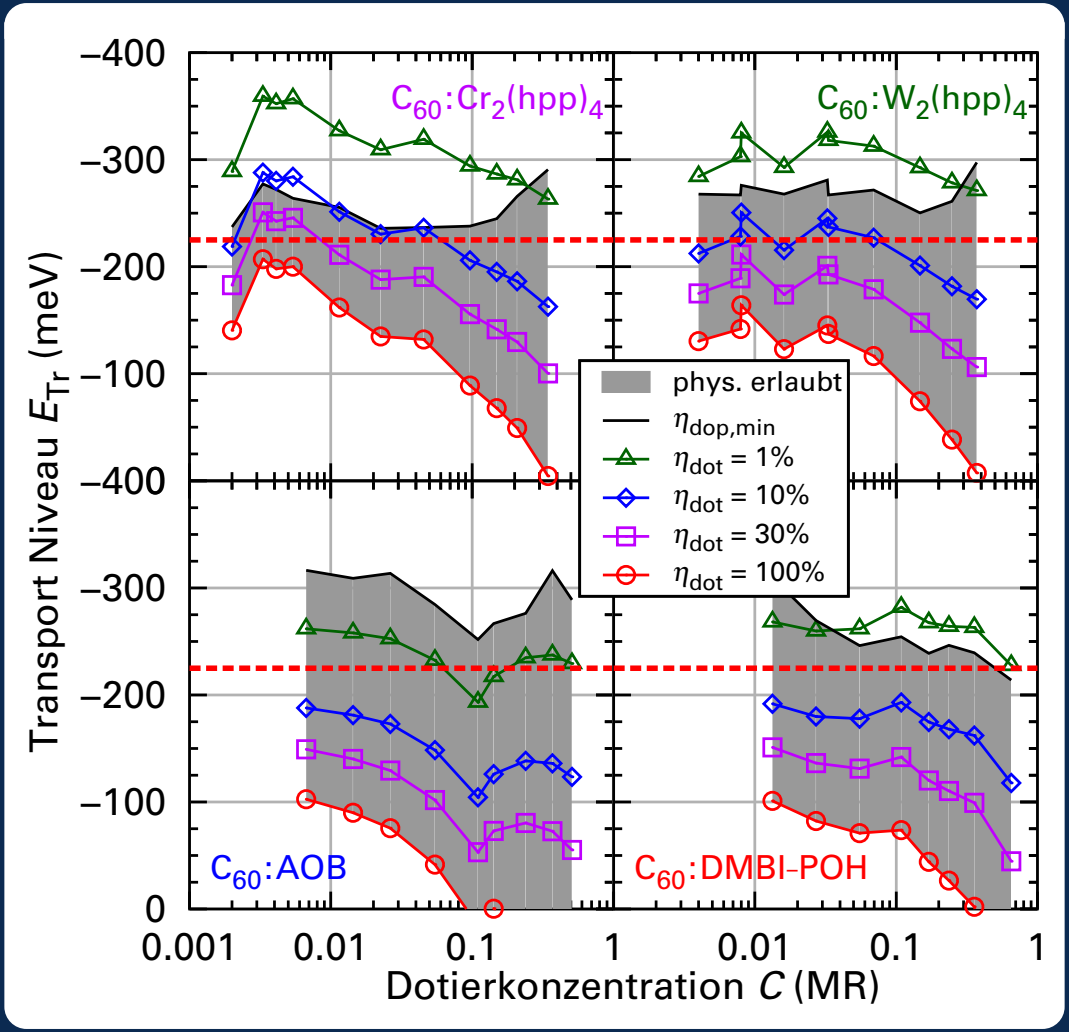
Abschätzung des Transport-Niveaus

Einbeziehung der Seebeck Daten: $E_F + |E_S| = E_{Tr}$



Abschätzung des Transport-Niveaus

Einbeziehung der Seebeck Daten: $E_F + |E_S| = E_{Tr}$



Annahme konst. Transport-Niveau

Annahmen konstanter

- $E_{\mathrm{Tr}} = -225\,\mathrm{meV}$
- $\sigma_{\mathrm{G}} = 100\,\mathrm{meV}$
- $n_{\mathrm{Mol}} = 1.36 \cdot 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$

ermöglichen Berechnung von

- Ladungsträgerdichte $n_{\mathrm{e}}(S)$
- Dotiereffizienz $\eta_{\mathrm{dot}}(S)$
- Beweglichkeit $\mu(S, \sigma)$

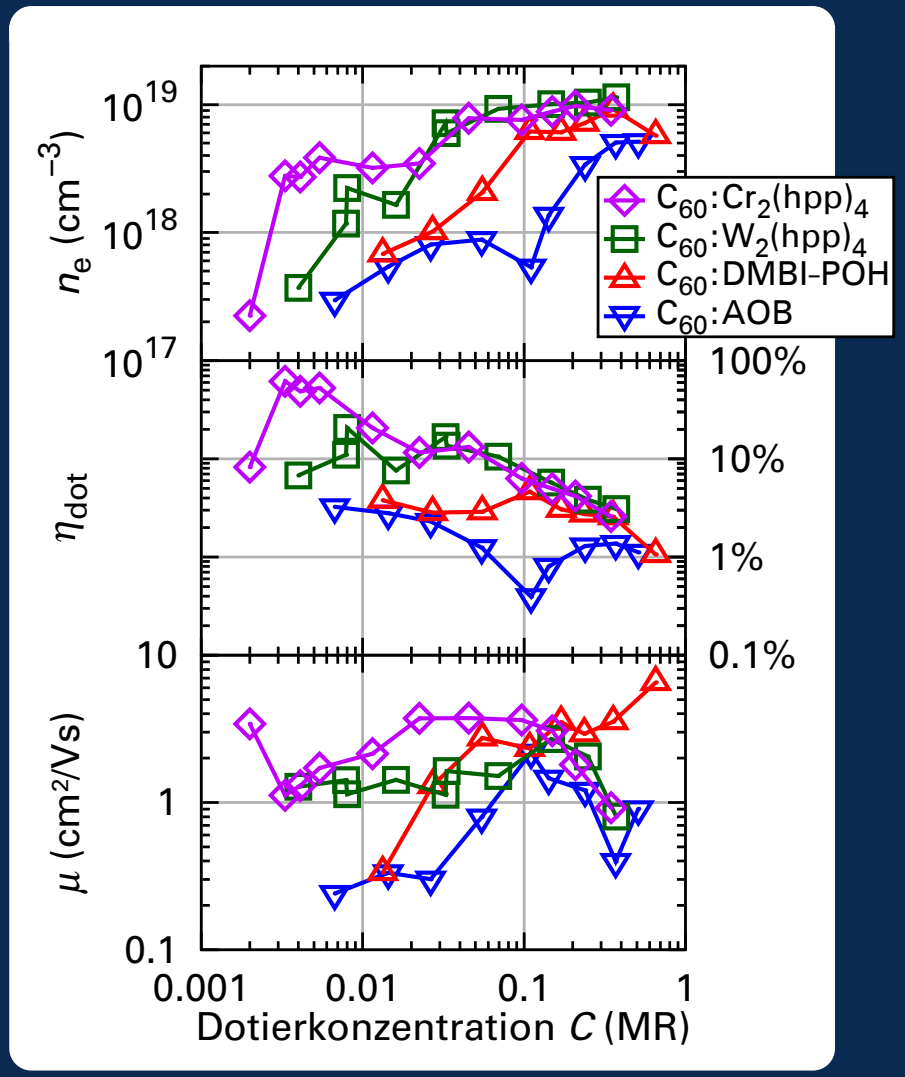
Annahme konst. Transport-Niveau

Annahmen konstanter

- $E_{\mathrm{Tr}} = -225\,\mathrm{meV}$
- $\sigma_{\mathrm{G}} = 100\,\mathrm{meV}$
- $n_{\mathrm{Mol}} = 1.36 \cdot 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$

ermöglichen Berechnung von

- Ladungsträgerdichte $n_{\mathrm{e}}(S)$
- Dotiereffizienz $\eta_{\mathrm{dot}}(S)$
- Beweglichkeit $\mu(S, \sigma)$

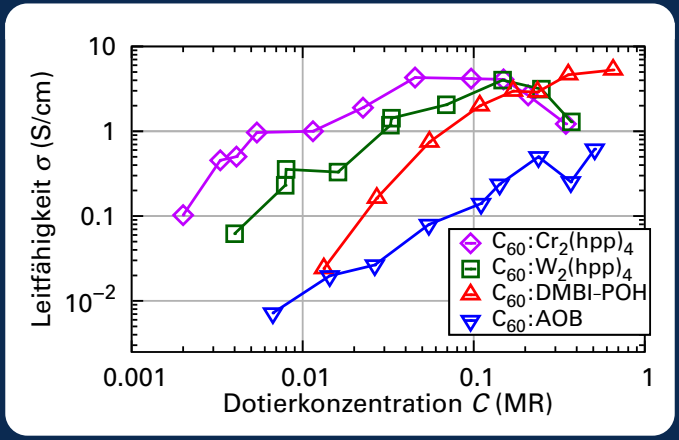


Zusammenfassung

Zusammenfassung

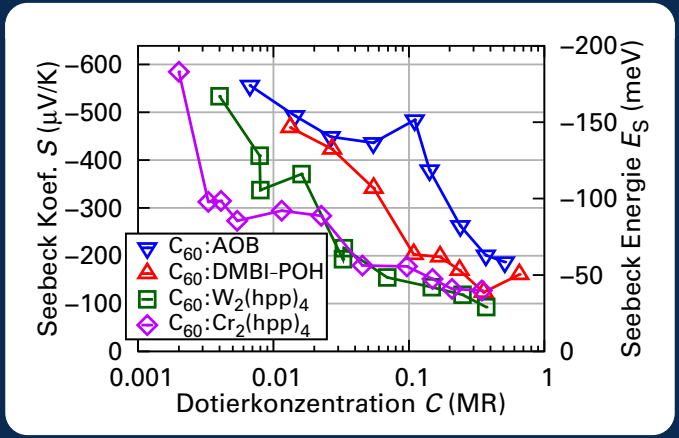
Leitfähigkeit

- $Cr_2(hpp)_4$ u. $W_2(hpp)_4$
  hohe σ bei kl. C
  $\sigma \downarrow$ bei gr. C
- DMBI-POH
  superlinear $\sigma(C)$
  hohe σ bei gr. C
- AOB
  starker Einfluss des Ausheizens



Seebeck

- n-Leitung auch bei gr. C
- monotone Abnahme $\Rightarrow n_e \uparrow$



Zusammenfassung

Beweglichkeit

- $Cr_2(hpp)_4$: $\mu > 1\,\frac{cm^2}{Vs}$
- $Cr_2(hpp)_4$ u. $W_2(hpp)_4$: Abnahme bei gr. C

Dotiereffizienz

- $Cr_2(hpp)_4$: $\eta_{dot} > 20\%$

Modell konstanten Transportniveaus

- realistische Werte und Trends

Fazit

$Cr_2(hpp)_4$ dotiert C_{60} am besten
DMBI-POH ist interessante Alternative da luftstabil

Ich danke...

+ OSOL, NewDev, E&E, OLED, Sport und Energy@IAPP
Novaled AG, BMBF via OPEG / 13N9720