

Triplett-Signaturen in der Photonenkorrelation der Lumineszenz organischer Halbleiter



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) der Fakultät für Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Florian Steiner

aus Marktredwitz

im Jahr 2017

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am 09.06.2017.

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. John M. Lupton.

Prüfungsausschuss: Vorsitzende: PD Dr. Sara Collins
1. Gutachter: Prof. Dr. John M. Lupton
2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Back
weiterer Prüfer: Prof. Dr. Rupert Huber

Der Termin für das Promotionskolloquium ist der 22.12.2017.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Organische Halbleiter und Photonenkorrelation	9
2.1	Absorption und Emission von Licht in organischen Halbleitern	9
2.2	Langreichweitige Wechselwirkung zwischen Chromophoren	15
2.3	Kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen Chromophoren	17
2.4	Zeitliche Korrelation einzelner Photonen und Photonenstatistik	21
3	Experimentelle Methoden zur Detektion der Lumineszenz isolierter Halbleiterpartikel	25
3.1	Vorbereitung und Behandlung der untersuchten Proben von organischen Halbleitern	25
3.2	Mikroskopietechniken zur Detektion isolierter Halbleiterpartikel	27
3.2.1	Optische Anregung organischer Halbleiter	28
3.2.2	Das Mikroskop zur Untersuchung organischer Halbleiter	29
3.2.3	Detektion der Photolumineszenz organischer Halbleiter	30
3.3	Mess- und Analysemethoden der Lumineszenz organischer Halbleiter	31
3.3.1	Bestimmung des Absorptions- und Emissionsdipols aus der Lumineszenz	31
3.3.2	Analyse der Photonenkorrelation	33
4	Triplet-Emission in phosphoreszierenden Materialien	37
4.1	Phosphoreszenzemitter Tris(1-phenylisoquinolin)iridium $\text{Ir}(\text{piq})_3$	37
4.2	Identifizierung von isolierten phosphoreszierenden Molekülen	41
4.3	Orientierung des Emissionsdipols eines Ensembles an $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen	45
4.4	Orientierung des Emissionsdipols isolierter $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle	47
4.5	Der Emissionsdipol in irreversibel veränderten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen	51
4.6	Interpretation	53
5	Dunkelzustände in Einzel- und Mehrkettenaggregaten organischer Polymere	61
5.1	Fluoreszenz in Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT)	61
5.2	Fluoreszenzsättigung in Einzelkettenaggregaten von P3HT	63

5.3	Charakterisierung der P3HT-Moleküle anhand von Emissionsenergie und Photonenkorrelation	67
5.4	Fluoreszenzunterdrückung in Einzelkettenaggregaten von P3HT	70
5.5	Herstellung von Aggregaten mittels Lösemitteldampfbehandlung	73
5.6	Photonenkorrelation in Mehrkettenaggregaten von P3HT	75
5.7	Interpretation	78
6	Zusammenfassung und Ausblick	87
	Anhang	91
A	Emissionspolarisation in Farbstoffmolekülen	91
B	Diffusion von Polymeren in Lösung	93
C	Publikationsliste	95
D	Internationale Konferenzen	97
	Literaturverzeichnis	99
	Danksagung	120

Kapitel 1

Einleitung

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie ist ein für jegliche Prozesse in der Natur bedeutender Vorgang. Dies wird besonders bei der Photosynthese – der Speicherung von Energie aus dem Sonnenlicht als Grundlage für die meisten Lebewesen – deutlich. Hierbei werden die Lichtteilchen (*Photonen*) der Sonne durch eine Kombination aus *Chlorophyll*-Komplexen aufgenommen und die Energie dieses Lichts durch eine Reihe von chemischen Reaktionen in Form von Zuckermolekülen gespeichert [1, 2]. Dabei kann die Effizienz der Photosynthese von den Pflanzen aus Gründen des Selbstschutzes den Umgebungsbedingungen angepasst werden [3–5]. Bei zu hoher Lichtintensität der Sonne (z.B. in den Sommermonaten) werden Prozesse in den Molekülen aktiviert, um die absorbierte Energie durch nicht-photochemische Fluoreszenzlöschung¹ in Wärme umzuwandeln und so für die Photosynthese unbrauchbar zu machen. Dadurch wird verhindert, dass Chlorophyll-Komplexe in Zustände überführt werden, aus denen sie mit dem Sauerstoff der Umgebung reagieren und so zerstört werden können. Diese Zustände sind im Allgemeinen die Triplett-Zustände der Moleküle [4].

$$\begin{array}{ccc} S=0 & 2^{-1/2} \cdot (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) & \text{Singulett} \\ \hline & \uparrow\uparrow & \\ S=1 & 2^{-1/2} \cdot (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) & \text{Triplett} \\ & \downarrow\downarrow & \end{array}$$

Abbildung 1.1: Quantenmechanische Kopplung zweier Elektronenspins zur Bildung von Singulett- ($S = 0$) und Triplett- ($S = 1$) Zuständen

Triplett-Zustände entstehen – genau wie Singulett-Zustände – in Mehrelektronensystemen durch unterschiedliche Kombinationen der Elektronenspins in den Orbitalen. Durch quantenmechanische Kopplung zweier Elektronen ist es möglich, einen Gesamtspin von $S = 0$ oder

¹ engl. non-photochemical quenching (NPQ)

$S = 1$ zu erzeugen. Wie in Abb. 1.1 gezeigt ist, gibt es für den Gesamtspin $S = 0$ genau eine Möglichkeit der Kopplung, weshalb dieser auch als *Singulett*-Zustand bezeichnet wird, während für den Gesamtspin $S = 1$ drei Kombinationen möglich sind, die ohne externes Magnetfeld nicht voneinander zu unterscheiden sind. Dieser Zustand ist daher als *Triplet*-Zustand bekannt [6]. Bereits bei Zweielektronensystemen wie dem Wasserstoff-Molekül (H_2) oder dem Helium-Atom, ist es möglich, deren Eigenschaften in zwei unterschiedliche Gruppen einzuteilen. Sie werden als *para*-Wasserstoff bzw. *para*-Helium für die Singulett-Konfiguration und *ortho*-Wasserstoff bzw. *ortho*-Helium für die Triplet-Konfiguration bezeichnet [6].

Wie im Beispiel der Photosynthese bereits erwähnt wurde, ist die Betrachtung dieser Zustände auch für größere Systeme wie organische Halbleiter von großer Bedeutung. Neben den natürlich vorkommenden konjugierten Molekülen wie Chlorophyll, stieg das Interesse an organischen Halbleitern durch die Entwicklung der künstlichen Synthese stark an. Als erstes künstlich hergestelltes konjugiertes Polymer gilt Polyethin [7, 8]. Durch Dotierung dieses Polymers war es möglich, eine höhere Leitfähigkeit zu erzielen und dieses dadurch zum Transport von Ladungen durch organische Moleküle zu verwenden. Daraufhin wurde eine Reihe von verschiedenen organischen Halbleitern entwickelt [9], die mittlerweile in unterschiedlichen Bauteilen, wie z.B. organischen Feldeffekttransistoren [10, 11], organischen Solarzellen [12, 13] und organischen Leuchtdioden (OLEDs) [14, 15] verwendet werden. Weitere Verwendung finden organische Farbstoffe in der Biologie bei der Untersuchung von Proteinen innerhalb von Zellen [16]. Die Farbstoffe werden dabei für die Markierung der Proteine genutzt, um diese für optische Untersuchungen sichtbar zu machen. Durch die Entwicklung von höchstauflösenden Mikroskopietechniken [17, 18] ist es außerdem möglich, das Auflösungsvermögen nach Abbé zu umgehen und eine optische Auflösung von wenigen Nanometern zu erreichen [19, 20]. Damit lassen sich auch feinste Strukturen in den Zellen durch optische Methoden erkennen.

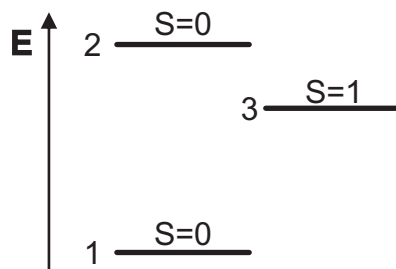


Abbildung 1.2: Drei-Niveau-System eines konjugierten Moleküls: Energieniveaus 1 und 2 als Singulett-Zustände zusammen mit dem Triplet-Zustand 3

Die Herstellung verschiedener organischer Halbleiter wurde benötigt, um durch die damit mögliche Variation der Energieniveaus deren physikalischen Eigenschaften einstellen zu können. Allgemein kann das Energieschema eines konjugierten Moleküls durch ein Drei-Niveau-System

vereinfacht werden, wie es in Abb. 1.2 dargestellt ist. In der Regel bildet das Molekül im Grundzustand einen Singulett-Zustand 1 aus. Der angeregte Zustand ohne Änderung der Spinkonfiguration 2 zeigt demnach ebenfalls den Charakter eines Singulett-Zustands. Durch Änderung der Spinkonfiguration befindet sich das Molekül im Triplett-Zustand, der in der Abbildung als Zustand 3 bezeichnet wird. Dieser ist in der Regel energetisch niedriger als der Singulett-Zustand 2 [21].

Beispiele zur Untersuchung des Triplett-Zustands 3 lassen sich in den unterschiedlichsten Disziplinen der Physik finden. Bereits seit über 60 Jahren können Triplett-Zustände organischer Materialien durch das Auftreten des Photomagnetismus untersucht werden [22]. Das Material wird dafür in einer magnetischen Waage einem inhomogenen Magnetfeld ausgesetzt. Bei Beleuchtung werden Triplett-Zustände in den Molekülen erzeugt, welche aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des $S = 1$ -Zustands eine Kraft auf die Probe ausüben. Diese Kraft ist proportional zur magnetischen Suszeptibilität des Materials und der Anzahl der Moleküle im Triplett-Zustand und wird durch die in der Waage verursachte Rotation gemessen. Die Lebensdauer des Triplett-Zustands kann durch die Relaxation der Waage nach Beendigung der Beleuchtung bestimmt werden.

Neben dieser mechanischen Methode zur Untersuchung des Triplett-Zustands bestehen viele Möglichkeiten, dessen Einfluss auf die optische Eigenschaften organischer Halbleiter zu untersuchen, welche von den Licht absorbierenden bzw. emittierenden Einheiten (*Chromophore*²) bestimmt werden. Je nach Größe und Beschaffenheit bestehen organische Moleküle aus einem oder mehreren Chromophoren [23, 24], die unabhängig voneinander durch ein Drei-Niveau-System nach Abb. 1.2 beschrieben werden und Triplett-Zustände ausbilden können. Die Auswirkungen des Triplett-Zustands auf das Verhalten der Moleküle lassen sich sowohl in strahlende als auch in nichtstrahlende Eigenschaften einteilen [25]. Durch *Phosphoreszenz* ist es möglich, die strahlende Rekombination aus dem Triplett-Zustand in den Grundzustand und damit die „helle“ Seite in rein organischen [26–28] oder metallorganischen Materialien zu untersuchen [29–33]. Die „dunkle“ Seite des Triplett-Zustands dagegen ist deutlich aufwändiger in der Untersuchung und macht sich vor allem durch eine Unterdrückung der *Fluoreszenz*³ der organischen Halbleiter bemerkbar [34–39].

Weitere Möglichkeiten zur Untersuchung der Triplett-Zustände in Molekülen bieten verschiedene Variationen der Anrege-Abtast-Spektroskopie. Hierbei werden die Halbleiter mit einem kurzen Lichtpuls angeregt und die angeregten Zustände im Material durch einen zeitverzögerten Abtastpuls untersucht. Durch Variation der Zeitverzögerung und der Anregungsenergie lässt sich somit die zeitliche Entwicklung und energetische Position der Zustände untersu-

² aus dem Griechischen: „farbtragend“

³ strahlende Rekombination aus dem Singulett-Zustand in den Grundzustand

chen. Durch diese Technik konnte bereits die charakteristischen Zeiten für die Interkonversion zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen in organometallischen Halbleitern [40,41] und konjugierten Polymeren [34,42] untersucht werden. Bisher wurde diese Methode ausschließlich für Messungen am Ensemble durchgeführt, weshalb die Ergebnisse die durchschnittlichen Eigenschaften des Triplett-Zustands über viele Moleküle beschreiben und keinen Einblick in die Eigenschaften eines einzelnen Moleküls geben.

Alternativ dazu finden sich in der Literatur Berichte über Untersuchungen des Triplett-Zustands mittels Magnetresonanzexperimenten [43–46]. Aufgrund des Gesamtspins von $S = 1$ lassen sich die drei ursprünglich entarteten Energieniveaus des Triplett-Zustands in einem Magnetfeld durch die Zeeman-Aufspaltung trennen und Übergänge zwischen diesen Energieniveaus durch Mikrowellenstrahlung induzieren. Durch diese Technik ist es möglich, die einzelnen in diesem Fall nicht länger energetisch entarteten Zustände zu untersuchen und damit einen tieferen Einblick in die innere Struktur der Triplett-Niveaus zu erhalten. Ähnlich wie bereits oben erwähnt wurde, sind diese Ergebnisse anhand von Messungen an geschlossenen Filmen des Materials entstanden, weshalb die Ergebnisse ebenfalls einer Mittelung der Eigenschaften vieler Moleküle entspricht.

In dieser Arbeit wird eine weitere Alternative zur Untersuchung des Triplett-Zustands verwendet: die zeitliche Korrelation von Photonen der Lumineszenz einzelner Moleküle. Die Grundlagen zu dieser Technik wurden bereits in den 1950er Jahren von Hanbury Brown und Twiss gelegt, die ein neuartiges Interferometer zur Bestimmung des Durchmessers von Sternen entwickelten [47–49]. Diese Technik wurde weiter entwickelt und bereits vor über 40 Jahren dazu genutzt, um die Raten chemischer Reaktionen durch Fluktuationen im Fluoreszenzverhalten von Reaktionsprodukten zu untersuchen [50–52]. Mittlerweile wird Fluoreszenz-Korrelationspektroskopie von sich in Lösung befindenden Molekülen in vielen Bereichen der Physik, Chemie und Biologie verwendet, um die Übergänge zwischen Zuständen in Molekülen zu untersuchen [53, 54], die Raten chemischer Reaktionen zu ermitteln [55] und die Diffusion von Molekülen in Zellen zu beobachten [56]. Als gewichtiger Nachteil der Fluoreszenz-Korrelationsmessungen gilt die Tatsache, dass die untersuchten Moleküle durch Diffusion im Lösungsmittel aus dem Bereich der Anregung des Lasers verschwinden und die auf diese Art bestimmten Ergebnisse wiederum dem mittleren Verhalten vieler Moleküle entspricht.

Zur Untersuchung einzelner Partikel mittels Photonenkorrelation müssen diese auf einer Oberfläche fixiert werden. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit, Lumineszenz eines Partikels als Funktion der Untersuchungszeit zu messen. Mittels Korrelationsanalyse ist es somit möglich, die Fluktuationen in den Lumineszenzeigenschaften einzelner Partikel analog zu den Untersuchungen der Moleküle in Lösung zu beobachten [57] und somit Heterogenitäten zwischen den isolierten Molekülen aufzulösen. Erste Veröffentlichungen, die diese Technik auf immobilisierte

organische Moleküle anwendeten, konnten nachweisen, dass die Fluktuationen in der Fluoreszenz einzelner Pentacen-Moleküle zu zwei verschiedenen Effekten – Photonen-Bunching⁴ und Photonen-Antibunching – führen können, welche auf unterschiedlichen Zeitskalen beobachtbar sind [58–60].

Die Fluktuationen perfekt kohärenter Lichtquellen können durch die Poisson-Verteilung beschrieben werden. Im Gegensatz dazu treten bei Lichtquellen, die während der Messung deutliche Intensitätsfluktuationen zeigen, größere statistische Schwankungen (Super-Poisson-Verteilung) auf [61]. Dies wurde von Bernard und Mitarbeitern [58] zuerst gezeigt und wird als *Photonen-Bunching* bezeichnet. In der genannten Veröffentlichung treten die Intensitätsschwankungen im Bereich von Mikrosekunden auf und geben bereits einen ersten Nachweis des vorhandenen Triplett-Zustands in diesen Molekülen an. Der gegenteilige Effekt der im Vergleich zur Poisson-Verteilung geringeren Intensitätsschwankungen (Sub-Poisson-Verteilung) einer Lichtquelle ist als *Photonen-Antibunching* bekannt [59,60]. Dies ist ein rein quantenmechanisch zu erklärender Effekt und beruht auf der Tatsache, dass ein einzelnes Molekül nach optischer Anregung in keinem Fall zwei Photonen gleichzeitig aussenden kann [62,63]. Der statistische Vergleich zwischen Poisson-, Super-Poisson- und Sub-Poisson-Verteilungen mit gleichem Mittelwert ist in Abb. 1.3 skizziert.

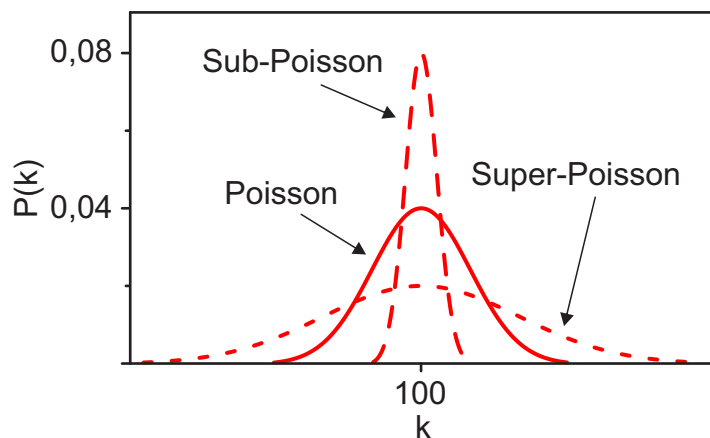


Abbildung 1.3: Vergleich der Poisson-Verteilung mit Sub- und Super-Poisson-Verteilungen für einen gemeinsamen Mittelwert von $k = 100$ (nach [61]).

Letzterer Effekt zeigt die Eigenschaften eines isolierten Quantenemitters auf und ist damit unabhängig von der Umgebung. Zur Untersuchung des Triplett-Zustands ist es jedoch entscheidend, die Messungen unter Ausschluss von Sauerstoff durchzuführen. Dies ist nötig, da der Grundzustand des Sauerstoffmoleküls den Charakter eines Triplett-Zustands besitzt und somit sehr effektiv mit dem Triplett-Zustand der organischen Halbleiter (z.B. Chlorophyll)

⁴ aus dem Englischen: Photonenanhäufung

interagieren kann [4, 64]. Somit ist es bereits möglich, durch den Vergleich der Lumineszenzhelligkeit von organischen Halbleitern unter sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Umgebung deutliche Unterschiede zu sehen und daher einen Hinweis auf vorhandene Triplett-Zustände zu erhalten [37, 65]. Durch den Triplett-Zustand wird die Fluoreszenz unterdrückt, weshalb die Moleküle in diesem Fall dunkler erscheinen. Durch Zugabe von Sauerstoff wird der Triplett-Zustand sehr schnell entvölkert und damit die Fluoreszenzhelligkeit im Allgemeinen deutlich erhöht.

In der vorliegenden Arbeit sollen Triplett-Zustände organischer Halbleiter auf Einzelmolekülebene untersucht werden. Dafür wird die Technik der Photonenkorrelation verwendet. Durch die Wahl der Halbleitermaterialien wird sowohl der Triplett-Zustand direkt durch Phosphoreszenz in metallorganischen Materialien, als auch indirekt durch Unterdrückung der Fluoreszenz in isolierten konjugierten Polymerketten und mesoskopischen Aggregaten dieser Polymere charakterisiert.

Im Speziellen wird in dieser Arbeit der symmetrische metallorganische Emitter *Tris(1-phenylisoquinolin)iridium* ($\text{Ir}(\text{piq})_3$) im Hinblick auf die Richtung der Emissionspolarisation untersucht. Dieses Material und vergleichbare metallorganische Moleküle werden seit vielen Jahren unter anderem in geringen Mengen in die aktive Schicht von organischen Leuchtdioden eingebracht, um die elektrisch erzeugten Triplett-Zustände direkt in Licht umzuwandeln [32, 66]. Dadurch wird einerseits die Effizienz von organischen Leuchtdioden erhöht und gleichzeitig die Farbe der Leuchtdiode durch das Mischen verschiedener Materialien in der aktiven Schicht angepasst [67]. Die Messungen eines metallorganischen Emitters auf Einzelmolekülebene sind aufgrund der geringen Größe und der langen Lebensdauer des angeregten Zustands hochgradig nichttrivial. Beides liefert gewichtige Gründe für eine geringe Helligkeit einzelner Moleküle. Jedoch konnten durch die Entwicklungen der Messtechnik in den letzten Jahren die Widerstände überwunden und diese Materialien eingehend untersucht werden. Somit ist es möglich, in $\text{Ir}(\text{piq})_3$ die Phosphoreszenz direkt durch zeitaufgelöste Einzelphotonenspektroskopie zu untersuchen [68].

In rein organischen Molekülen ist die Phosphoreszenz durch die zusätzlich erforderliche Umkehr des Spins eines Elektrons üblicherweise unterdrückt. Das in dieser Arbeit untersuchte konjugierte Polymer *Poly(3-Hexylthiophen)* (*P3HT*) zählt zu einer Klasse von Molekülen, in welchen reine Fluoreszenz zu beobachten ist. Dieses Material wird in der Wissenschaft bereits seit fast zwei Jahrzehnten untersucht und wird in vielen Bauteilen wie z.B. organischen Transistoren [11] oder Solarzellen [12] verwendet. Eine Besonderheit des P3HT im Vergleich zu anderen organischen Polymeren liegt in der außergewöhnlichen Möglichkeit, in geschlossenen Filmen teilkristalline Bereiche zu bilden [69]. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit, nach Anregung der Moleküle den Triplett-Zustand zu bevölkern, in diesem Material verglichen zu anderen

Polymere ebenfalls sehr hoch, weshalb dieser sehr deutliche Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften in dem Material hat [42]. Dies ist eine Herausforderung bei der Untersuchung isolierter Polymerketten von P3HT, da die Bevölkerung des Triplett-Zustands eine sehr starke Unterdrückung der Fluoreszenz zur Folge hat. Ähnlich wie im oben genannten Beispiel des $\text{Ir}(\text{piq})_3$ ist somit die Lichtausbeute stark begrenzt. Bei Betrachtung dieses Moleküls ist es möglich, die Eigenschaften des Triplett-Zustands indirekt durch Fluktuationen in der Emissionsintensität nachzuweisen, welche durch Fluoreszenzunterdrückung bedingt ist. Die Fluoreszenzeigenschaften von isolierten Polymerketten unterscheiden sich sehr deutlich von den Eigenschaften geschlossener Filme des Materials [70, 71]. Deshalb werden zunehmend mesoskopische Aggregate dieses organischen Halbleiters untersucht, um die Mechanismen zu verstehen, die zu den Unterschieden der optischen Eigenschaften zu verstehen [72, 73]. Einen weiteren Schritt zum Verständnis der Mechanismen in Polymeraggregaten soll auch diese Arbeit geben durch die Untersuchung der Photonenkorrelation der Fluoreszenz einzelner mesoskopischer Aggregate. Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kap. 2 werden die Grundlagen zum Verständnis der Photophysik organischer Halbleiter gelegt, wobei der Fokus auf dem Absorptions- und Emissionsvermögen von isolierten Molekülen bis hin zu mesoskopischen Aggregaten und der mathematischen Beschreibung der Photonenkorrelationsanalyse liegt. Daran anschließend werden in Kap. 3 die verwendeten experimentellen Methoden aufgezeigt, mit denen die Materialien vermessen wurden und die Analysemethoden ausführlich dargelegt, wobei die Aussagen der Photonenkorrelationsanalyse im Vordergrund stehen. Nach den Grundlagen werden die Untersuchungen der beiden Materialsysteme dargestellt. Der Phosphoreszenzemitter $\text{Ir}(\text{piq})_3$ in Kap. 4 ist durch den Triplett-Zustand in der Lage, Licht zu emittieren. Die Untersuchungen konzentrieren sich hierbei auf die zeitliche Entwicklung des Emissionsdipols im Material. Im Anschluss daran wird in Kap. 5 zu sehen sein, dass der Triplett-Zustand für die Fluoreszenzunterdrückung in einzelnen geordneten Ketten des rein organischen Polymers Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) verantwortlich ist. Dies wird durch die Photonenkorrelation nachgewiesen. Abschließend wird vorgestellt, dass die Triplett-Signaturen nach kontrollierter Zusammenlagerungen mehrerer Polymerketten in elektronisch gekoppelten Aggregaten während der Untersuchungsdauer mit der vorliegenden Zeitaufösung verschwinden.

Kapitel 2

Organische Halbleiter und Photonenkorrelation

In dieser Arbeit wird die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie mittels optischer Methoden untersucht. Deshalb sollen zu Beginn dieser Arbeit die Grundlagen der Lumineszenz in organischen Halbleitern eingeführt und die Wechselwirkungsmechanismen innerhalb organischer Materialien betrachtet werden. Anschließend wird auf die Photonenkorrelation genauer eingegangen, die als zentrale Methode zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften organischer Halbleiter in dieser Arbeit verwendet wird.

2.1 Absorption und Emission von Licht in organischen Halbleitern

Im Allgemeinen beruht die Licht-Materie-Wechselwirkung darauf, dass Lichtwellen einer bestimmten Energie mit den Elektronen der zu untersuchenden Materie wechselwirken. Der Halbleiter wird auf diese Weise aus einem energetischen Grundzustand resonant in einen angeregten Zustand gebracht. Dadurch und aufgrund von anschließenden Relaxationsprozessen ist es möglich, die Eigenschaften des Grundzustands und der untersuchten angeregten Zustände zu beleuchten.

In organischen Halbleitern wird diese Wechselwirkung innerhalb ungesättigter Moleküle durch delokalisierte Elektronen erreicht, die das Molekül durch Absorption von sichtbarem oder ultraviolettem Licht in energetisch angeregte Zustände überführen. Eine Licht absorbierende Einheit innerhalb eines organischen Moleküls wird im Folgenden als *Chromophor* bezeichnet. Dabei ist zu beachten, dass organische Moleküle aus einem Chromophor bestehen oder abhängig von der Größe und Form auch aus mehreren Chromophoren zusammengesetzt sein können, die sich gegenseitig beeinflussen [23, 74, 75]. Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Voraussetzungen der optischen Eigenschaften einzelner Chromophore betrachtet.

Die Grundlage der optischen Eigenschaften für organische Halbleiter liegt in der Hybridisierung der (2s)- und (2p)-Orbitale der Kohlenstoffatome. In Abb. 2.1a ist das Energieschema des Orbitalmodells eines Kohlenstoffatoms im Grundzustand gezeigt. Das energetisch tiefer liegende (1s)-Orbital wird im folgenden Beispiel nicht berücksichtigt, da es für die optisch erreichbaren Vorgänge in Molekülen keine Relevanz hat. Das (2s)-Orbital ist mit zwei Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms gefüllt und die beiden übrigen Valenzelektronen besetzen zwei der drei (2p)-Orbitale, die für ein freies Kohlenstoffatom energetisch höher liegen als das (2s)-Orbital, nach der Hund'schen Regel und dem Pauli-Prinzip mit jeweils einem Valenzelektron.

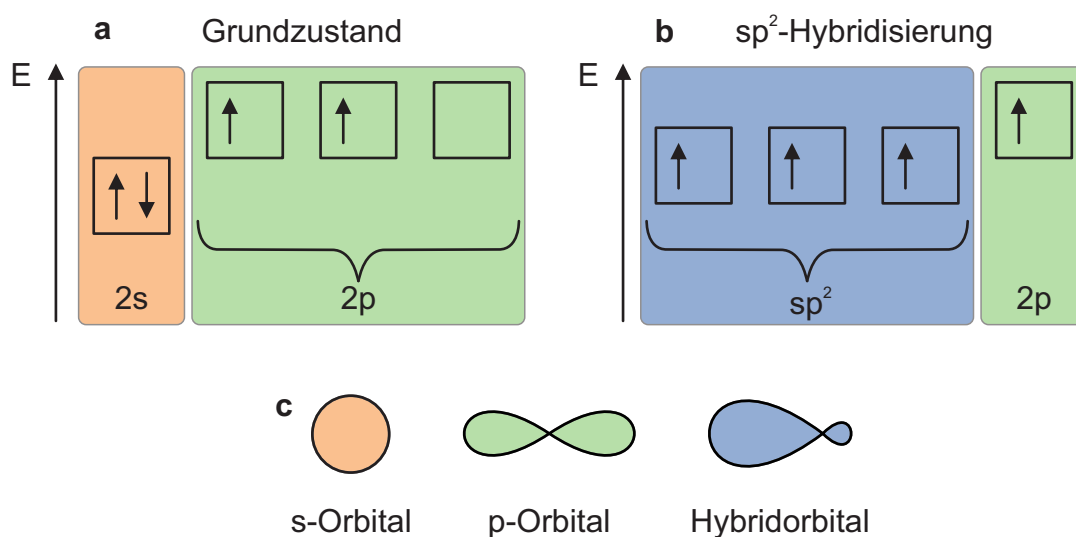


Abbildung 2.1: Orbitalmodell: Energieschema der (2s)- und (2p)-Orbitale eines Kohlenstoff-atoms (a) im Grundzustand und (b) nach sp^2 -Hybridisierung; (c) Verteilung der Elektronenwolken um den Atomkern für s-, p- und Hybridorbitale

Der Vorgang der *Hybridisierung* ermöglicht es dem Kohlenstoffatom, bis zu vier gleichwertige Bindungen zu anderen Atomen zu bilden. Dabei zeigt Abb. 2.1b beispielhaft das Energieschema des Orbitalmodells eines Kohlenstoffatoms nach sp^2 -Hybridisierung. In diesem Fall sind das ursprüngliche s-Orbital und zwei der drei ursprünglichen p-Orbitale nun hybridisiert und besitzen identische Energien. Dadurch grenzen sie sich energetisch vom p_z -Orbital ab, welches mit einem Elektron besetzt ist.

Zusätzlich verändert sich auch die Verteilung der Elektronenwolke um den Atomkern des Kohlenstoffs nach der Hybridisierung in den Orbitalen. In Abb. 2.1c sind beispielhaft die Verteilungen der Elektronenwolke für jeweils ein s-Orbital, ein p-Orbital und ein Hybridorbital dargestellt. Es ist auffällig, dass die Grundorbitale des Atoms kugelsymmetrisch (s-Orbital) sind bzw. die Form einer symmetrischen „Keule“ (p-Orbital) besitzen, während die Elektronenverteilung des Hybridorbitals eine nicht-symmetrische Form ausbildet.

Ein einfaches Beispiel zur Verdeutlichung der Bindungen, welche durch die sp^2 -Hybridisierung

zustande kommen, ist das Ethen-Molekül (C_2H_4). Die chemische Struktur des Ethens ist in Abb. 2.2a gezeigt. Als Besonderheit der Bindung im Ethen-Molekül gilt die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen. Diese besteht aus einer σ -Bindung zwischen zwei Hybridorbitalen beider Kohlenstoffatome und einer π -Bindung, welche durch die Überlappung der nicht an der Hybridisierung beteiligten p_z -Orbitale entsteht, wie es in Abb. 2.2b dargestellt ist. Durch die π -Bindung sind die beteiligten Elektronen in den Orbitalen nicht länger einzelnen Kohlenstoffatomen zugeordnet, sondern über den Bereich der Überlappung *delokalisiert*. Diese Überlappung der p_z -Orbitale über mehrere Kohlenstoffatome wird als *Konjugation* bezeichnet [76, 77].

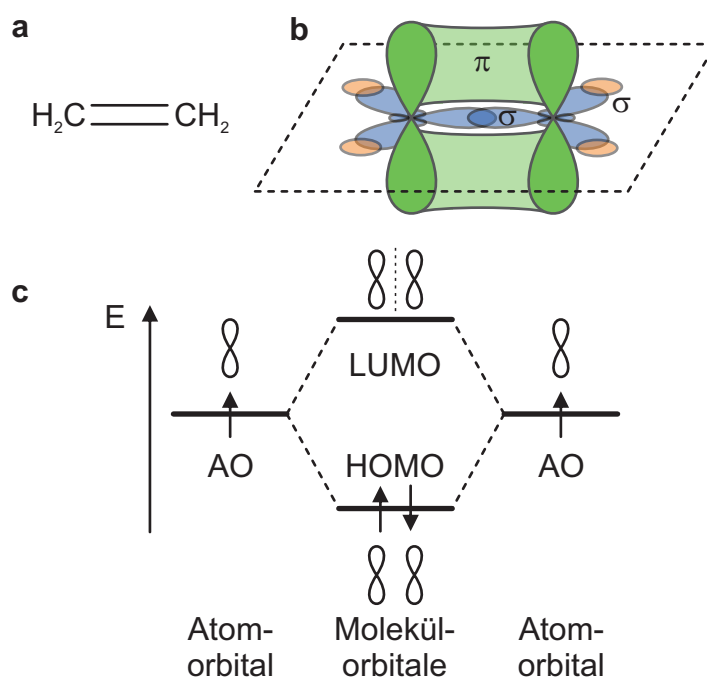


Abbildung 2.2: (a) Strukturformel des Ethen; (b) Schema der Bindungen zwischen den Atomen des Ethen-Moleküls inkl. Überlappung der freien p_z -Orbitale; (c) Energetischer Zusammenhang zwischen den p_z -Atomorbitalen im Kohlenstoff und den im Ethen gebildeten bindenden und antibindenden Molekülorbitalen

Allgemein betrachtet werden bei der Überlagerung der p_z -Atomorbitale nicht nur bindende Molekülorbitale gebildet. Je nach Vorzeichen der Elektronenwellenfunktionen in den Atomorbitalen entstehen Knotenebenen zwischen den Kohlenstoffatomen, die zu auch antibindenden Molekülorbitalen führen, wie sie im Energieschema in Abb. 2.2c angedeutet sind. Diese besitzen eine höhere Energie als die Atomorbitale und sind in ungeladenen Molekülen im Grundzustand unbesetzt [76]. Das höchste besetzte Molekülorbital wird im Folgenden als *HOMO*¹ bezeichnet,

¹ aus dem Englischen: *highest occupied molecular orbital*

während das niedrigste unbesetzte Molekülorbital mit $LUMO^2$ benannt wird.

Mit zunehmender Anzahl an der Konjugation beteiligter Kohlenstoffatome verringert sich der energetische Abstand der Molekülorbitale. Damit lässt sich der Energieabstand zwischen HOMO und LUMO derart einstellen, dass es möglich ist, eine Anregung der Elektronen durch Energie aus sichtbarem Licht zu erreichen [76,78].

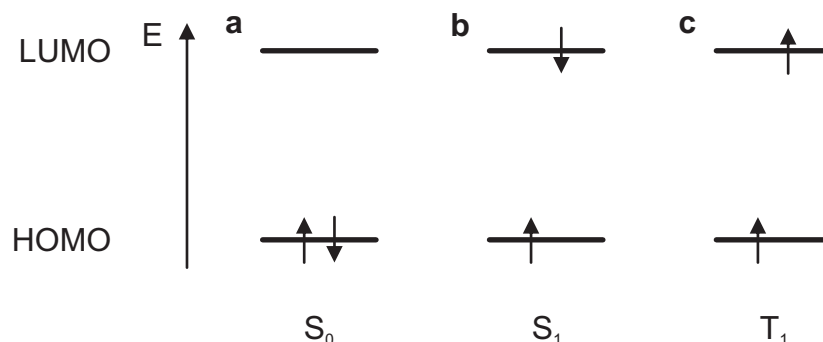


Abbildung 2.3: Spinkonfiguration der Elektronen im LUMO und HOMO: (a) Grundzustand S_0 ; (b) niedrigster angeregter Singulett-Zustand S_1 ; (c) niedrigster Triplett-Zustand T_1

In Abb. 2.3 sind die Spinkonfigurationen für Elektronen in den drei für diese Arbeit wichtigsten Zuständen einzelner Chromophore dargestellt. Wie bereits in Abb. 2.2c gezeigt wurde, ist der *Grundzustand* (im Folgenden auch S_0 -Zustand bezeichnet) durch ein Elektronenpaar im HOMO des Chromophors gekennzeichnet, wie es in Abb. 2.3a dargestellt ist. Nach dem Pauli-Prinzip sind die Spins der beiden Elektronen entgegengesetzt. Somit liegt der Grundzustand eines organischen Moleküls als Singulett-Zustand vor. Wird ein Elektron durch Licht aus dem HOMO in das LUMO angehoben, wie es in Abb. 2.3b dargestellt ist, so bleibt der Spin in der Regel erhalten. Der Gesamtspin der Elektronen in diesem Zustand beträgt ebenfalls $S = 0$, weshalb dieser auch als *angeregter Singulett-Zustand* (S_1) bezeichnet wird. In rein organischen Molekülen ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Elektronen verschwindend gering, weshalb die Wahrscheinlichkeit für eine Spin-Umkehr eines der beteiligten Elektronen vernachlässigbar ist [21]. Durch Hinzufügen eines Atoms hoher Masse (z.B. eines Metallatoms) wird die Spin-Bahn-Wechselwirkung deutlich verstärkt und die Wahrscheinlichkeit für eine Spin-Umkehr erhöht [21].

Die Elektronenkonfiguration nach Umkehr des Spins ist in Abb. 2.3c angedeutet. Die Umkehrung eines Spins liefert bei der Addition einen Gesamtspin des Systems von $S = 1$. Durch die dreifache Entartung der magnetischen Quantenzahl eines Systems mit Gesamtspin $S = 1$ (vgl. 1.1) wird dieser Zustand daher als *Triplett-Zustand* (oder T_1) bezeichnet. In Analogie zur Physik anorganischer Halbleiter wird zur Beschreibung der Anregungen in organischen Halb-

² aus dem Englischen: *lowest unoccupied molecular orbital*

leitern von gebundenen „Elektron-Loch-Paaren“ oder *Exzitonen* gesprochen, da im Vergleich zum Grundzustand eines Chromophors im HOMO ein Elektron fehlt, welches im LUMO vorhanden ist (vgl. Abb. 2.3a und b).

Zusätzlich zu den bereits gezeigten Möglichkeiten der Anregung in die elektronischen Zustände sind die Atome in den organischen Molekülen nicht an einen festen Ort gebunden. Den Atomrümpfen ist es möglich, in einem Bereich um ihre Ruhelage zu schwingen. Die Anregung dieser Schwingungen bedarf deutlich geringerer Energien als das Anheben eines Elektrons in einen elektronischen Zustand höherer Energie. Bei Raumtemperatur ist jedoch durch die Boltzmann-Verteilung fast ausschließlich das niedrigste Vibrationsniveau des Grundzustands besetzt [6].

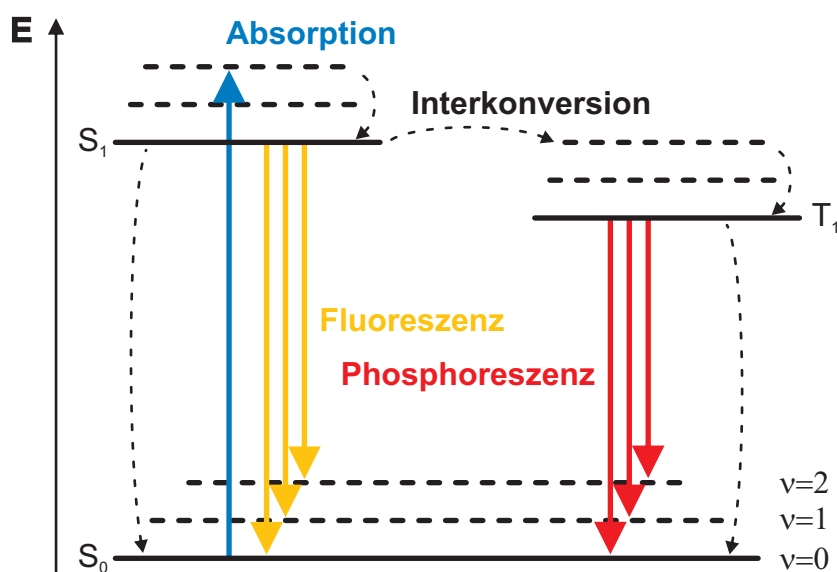


Abbildung 2.4: Jablonski-Diagramm mit den drei in Abb. 2.3 beschriebenen Zuständen inklusive der ersten beiden Vibrationsniveaus in jedem Zustand (volle Linien zeigen strahlende Übergänge, gestrichelte Linien entsprechen nichtstrahlenden Übergängen)

Eine einfache Darstellung der in einem einzelnen Chromophor möglichen Übergänge ist im Jablonski-Diagramm in Abb. 2.4 zusammengefasst [78, 79]. Dabei sind die drei bereits besprochenen elektronischen Zustände mit den jeweils vorhandenen Vibrationsniveaus gezeigt. Die Absorption eines Photons bringt das Chromophor aus dem niedrigsten Vibrationsniveau des Grundzustands S_0 in ein im Allgemeinen höheres Vibrationsniveau des Zustands S_1 . Durch Wechselwirkungen innerhalb des Chromophors relaxiert dieses nach Kasha ebenfalls aufgrund der Boltzmann-Verteilung überwiegend in das tiefste Vibrationsniveau des S_1 -Zustands [80]. Von dort aus kann eine strahlende Relaxation in den Grundzustand auftreten, die im Folgenden als *Fluoreszenz* bezeichnet wird. Durch die nichtstrahlende Relaxation nach Kasha wird deutlich, dass die Emission eines Chromophors im Vergleich zur Absorption meist zu niedrigeren Energien verschoben ist. Dies wird auch als *Stokes-Verschiebung* bezeichnet. Weiterhin ist eine

nichtstrahlende Abgabe der zugeführten Energie (Übergang $S_1 \rightarrow S_0$) durch Wechselwirkung mit der Umgebung möglich.

Darüber hinaus tritt der Effekt der Interkonversion auf, welcher die Umkehr des Spins eines Elektrons zur Folge hat. Diese führt das Chromophor aus dem S_1 -Zustand in den T_1 -Zustand über. Durch die oben erwähnte sehr schwache Spin-Bahn-Wechselwirkung rein organischer Moleküle ist aus dem Triplett-Zustand kein strahlender Übergang in den Grundzustand des Singulets möglich. In Materialien mit erhöhter Spin-Bahn-Wechselwirkung, wie z.B. metallorganischen Komplexen, die auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ist ein strahlender Übergang in den Grundzustand erlaubt, der als *Phosphoreszenz* bezeichnet wird [81]. Die Rate der Interkonversion aus dem S_1 - in den T_1 -Zustand ist in diesen Molekülen deutlich erhöht, weshalb in der Regel keine Fluoreszenz beobachtet werden kann, sondern reine Phosphoreszenz vorliegt [82].

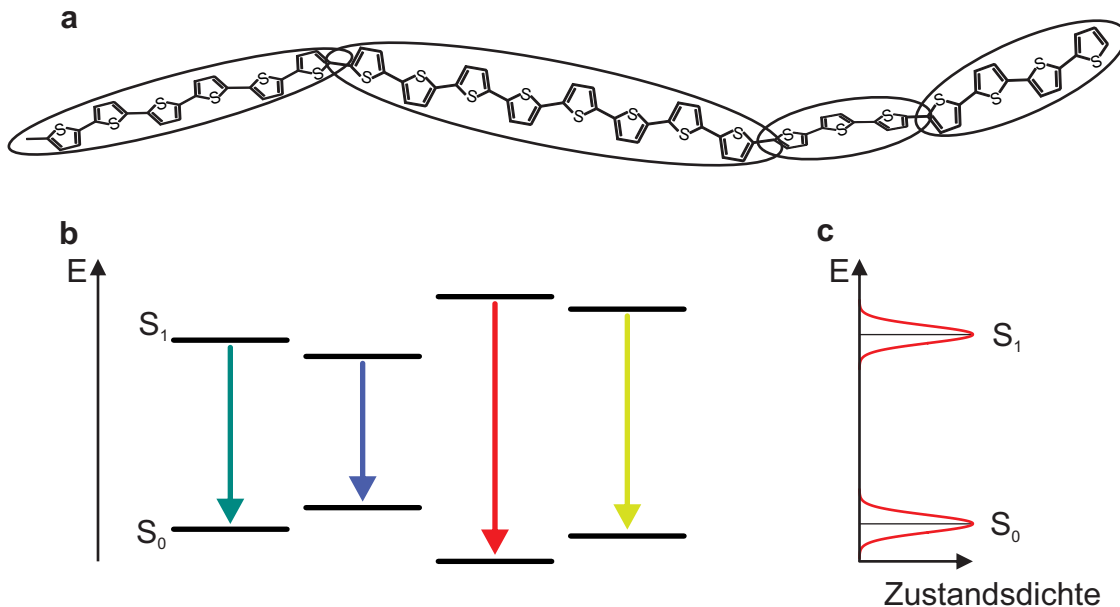


Abbildung 2.5: (a) Skizze einer Polythiophen-Kette bestehend aus mehreren Chromophoren (Ellipsen); (b) Energieniveaus S_0 und S_1 zu jedem in (a) angedeuteten Chromophor; (c) Zustandsdichte der S_0 - und S_1 -Zustände der gesamten Polymerkette (aufgrund der in der Energie leicht verschiedenen Chromophore verbreitert)

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist es möglich, dass konjugierte Polymere aus mehreren Chromophoren bestehen können, die sich gegenseitig beeinflussen. Die optischen Eigenschaften hängen dabei sehr stark von der Beschaffenheit (Größe, Form) des einzelnen Chromophors ab [75]. Deshalb können die Energien der verschiedenen Zustände in den Chromophoren eines Polymers leicht variieren [83].

In Abb. 2.5a ist als Beispielpolymer Polythiophen dargestellt, dessen Vertreter Poly(3-Hexyl-

thiophen) in den folgenden Kapiteln noch genauer betrachtet wird. Durch Drehung einzelner π -konjugierter Ringe oder durch Biegung der gesamten Polymerkette wird die nominell über die gesamte Kette reichende Konjugation lokal unterbrochen, so dass sich mehrere Chromophore auf einer einzelnen Kette ausbilden [23, 84]. In Abb. 2.5b sind beispielhaft die Energieniveaus des S_0 - und S_1 -Zustands dargestellt, die jeweils leicht variieren. Als Folge davon zeigt Abb. 2.5c die Zustandsdichte der beiden Zustände, die aufgrund der Variationen der Energieniveaus in den Chromophoren verbreitert sind. Aus der Verbreiterung wird deutlich, dass in einer Polymerkette nicht nur eine mögliche Energie gegeben ist, um das Molekül anzuregen, sondern diese in einem Bereich der Energieniveaus variiert werden kann.

2.2 Langreichweitige Wechselwirkung zwischen Chromophoren

Die Chromophore einer Polymerkette agieren nicht unabhängig voneinander. Deshalb werden nach der Erläuterung der allgemeinen Vorgänge in isolierten Chromophoren die Wechselwirkungen mehrerer benachbarter Chromophore betrachtet. Diese Wechselwirkung ist dominiert von der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den Chromophoren und wird überwiegend durch die Theorie des *Förster-Resonanz-Energietransfer* (FRET) beschrieben. Die Rate dieses Energietransfers hängt von der spektralen Überlappung zwischen Donor- und Akzeptor-Chromophor S_{DA} , vom Orientierungsfaktor κ^2 der beteiligten Dipole und vom Abstand r dieser zueinander in folgender Form ab [85]:

$$k_{\text{Förster}} \propto \frac{S_{DA} \cdot \kappa^2}{r^6}. \quad (2.1)$$

Die Werte des Orientierungsfaktors liegen dabei zwischen $0 < \kappa^2 < 4$ für verschiedene Konfigurationen der Dipole [86].

Sind mehrere benachbarte Chromophore in einem angeregten Zustand, so ist es möglich, dass Energietransfer zwischen diesen stattfindet. In Abb. 2.6 sind HOMO und LUMO zweier Chromophore gezeigt und zusätzlich ein Orbital höherer Energie LUMO+n. Beide Chromophore sind zu Beginn in Abb. 2.6a im angeregten Zustand S_1 . Die Energie eines Chromophors wird durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung an das zweite Chromophor übertragen und regt dieses in den energetisch höheren Zustand S_n an. In kurzer Zeit relaxiert die Anregung zurück in den S_1 -Zustand des Chromophors und es bleibt aus den ehemals zwei vorhandenen Anregungen nur noch ein Exziton zurück, das strahlend zerfallen kann. Dieser Prozess wird als *Singulett-Singulett-Annihilation* bezeichnet [78].

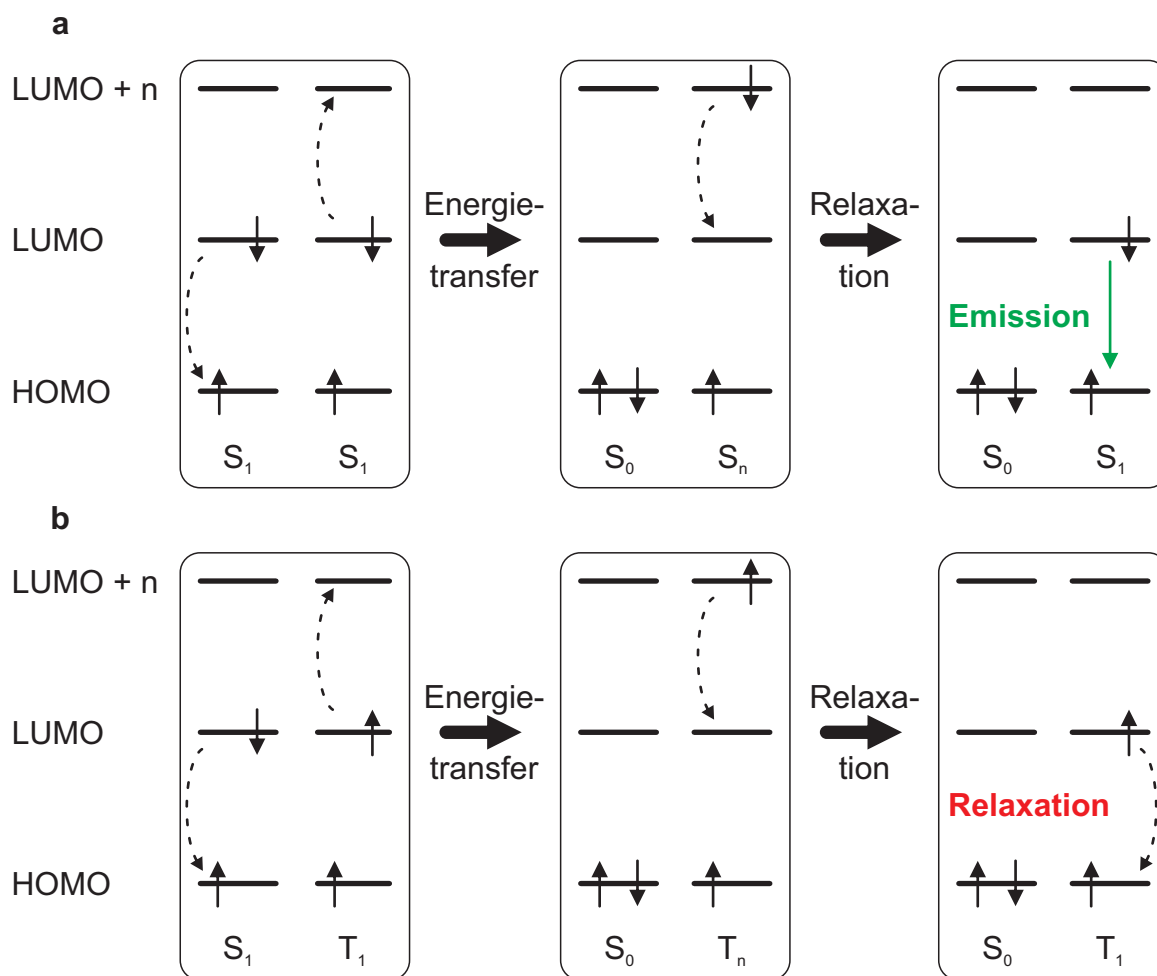


Abbildung 2.6: (a) Singulett-Singulett-Annihilation: Ausgangssituation: Zwei Chromophore im angeregten Zustand $S_1 \rightarrow$ Anregung eines Singulett-Zustands höherer Energie von Chromophor 2 durch Relaxation von Chromophor 1 in den Grundzustand (links) \rightarrow Nichtstrahlende Relaxation von Chromophor 2 in den Zustand S_1 (Mitte) \rightarrow Emission eines Photons aus Chromophor 2 (rechts); (b) Singulett-Triplett-Annihilation: Ausgangssituation: Chromophor 1 im Zustand S_1 , Chromophor 2 im Zustand $T_1 \rightarrow$ Anregung eines höheren energetischen Triplett-Zustands von Chromophor 2 durch Relaxation von Chromophor 1 in den Grundzustand (links) \rightarrow Nichtstrahlende Relaxation von Chromophor 2 in den Zustand T_1 (Mitte) \rightarrow Nichtstrahlende Relaxation von Chromophor 2 aus T_1 nach S_0 (rechts)

Ein vergleichbarer Prozess der Wechselwirkung zwischen Chromophoren ist die *Singulett-Triplett-Annihilation* [78]. Dieser ist in Abb. 2.6b dargestellt. Hierbei befindet sich eines der beiden Chromophore im angeregten Singulett-Zustand S_1 und ein weiteres im Triplett-Zustand T_1 . Durch Wechselwirkung gibt das Chromophor im Singulett-Zustand die Energie an das benachbarte Chromophor ab, welches in einen höheren Triplett-Zustand T_n angeregt wird. Nach Relaxation befindet sich dieses wieder im Zustand T_1 von dem aus es (im Fall eines rein organischen Moleküls) durch nichtstrahlende Prozesse in den Grundzustand übergehen kann. In

diesem Fall besteht nicht länger die Möglichkeit, dass ein Photon aus dem System emittiert werden kann.

Diese beiden Prozesse sind demnach dafür verantwortlich, dass ein Teil der Anregungsenergie nicht als Photon sichtbar, sondern nichtstrahlend an die Umgebung abgegeben wird.

2.3 Kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen Chromophoren

In der bisherigen Betrachtung wurden lediglich Wechselwirkungen zwischen Chromophoren berücksichtigt, welche die energetische Struktur der beteiligten Segmente in organischen Halbleitern nicht verändern. Jedoch ist es nötig, diese Prozesse ebenfalls genauer zu betrachten. Durch Zusammenlagerung einzelner Chromophore ist es möglich, molekulare *Aggregate* zu erhalten, deren Wechselwirkung sich auf die Energiezustände der Exzitonen auswirkt. Dies wurde von Kasha und Mitarbeitern für die elektronische Kopplung zweier Chromophore dargestellt und wird im Folgenden kurz zusammengefasst [87].

Hierfür liegt die Annahme zugrunde, dass die Wechselwirkung zwischen den Chromophoren als Störungsterm zur Beschreibung der individuellen Chromophore beiträgt. So wird angenommen, dass die Wellenfunktion des Grundzustands im einfachen Fall eines Dimers Ψ_G als Kombination der Grundzustands-Wellenfunktionen $\psi_{1,2}$ der beiden Chromophore dargestellt werden kann

$$\Psi_G = \psi_1\psi_2. \quad (2.2)$$

Der Hamiltonoperator des Systems ist gegeben durch

$$H = H_1 + H_2 + V_{12}, \quad (2.3)$$

wobei $H_{1,2}$ die Hamiltonoperatoren der beiden ungestörten Systeme sind und V_{12} das Störpotential, welches die Coulombwechselwirkung zwischen beiden Chromophoren beschreibt. Hierbei wird angenommen, dass die Chromophore als Punktdipole behandelt werden können [88].

Durch Anwenden der Schrödingergleichung auf die Wellenfunktion aus Gl. (2.2) ergibt sich für die Grundzustandsenergie des gekoppelten Systems

$$E_G = E_1 + E_2 + \int dt'_1 dt'_2 \psi_1\psi_2 V_{12} \psi_1\psi_2, \quad (2.4)$$

wobei $E_{1,2}$ den Grundzustandsenergien der ungestörten Chromophore entsprechen. Der letzte Term hingegen gibt die Wechselwirkungsenergie zwischen den Grundzuständen der beiden Chromophore an. Dieser im Allgemeinen negative Beitrag führt zur Absenkung der Energie

des Grundzustands im Aggregat.

Die Bestimmung der Wellenfunktion und Energie des angeregten Zustands erfolgt ähnlich zu der beschriebenen Herleitung für die Energie des Grundzustands. Dies ist im Detail in [87] ausgeführt. Die Rechnung liefert das Ergebnis, dass es zwei mögliche angeregte Zustände im Aggregat gibt mit den Wellenfunktionen

$$\begin{aligned}\Psi'_{\text{Ang}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^\dagger \psi_2 + \psi_1 \psi_2^\dagger) \\ \Psi''_{\text{Ang}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^\dagger \psi_2 - \psi_1 \psi_2^\dagger),\end{aligned}\tag{2.5}$$

wobei $\psi_{1,2}^\dagger$ die Wellenfunktionen der nicht wechselwirkenden angeregten Zustände mit den entsprechenden Energien $E_{1,2}^\dagger$ der Chromophore darstellen. Die Energien der angeregten Zustände bei Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Chromophoren ergeben sich zu

$$\begin{aligned}E'_{\text{Ang}} &= E_1^\dagger + E_2 + \int dt'_1 dt'_2 \psi_1^\dagger \psi_2 V_{12} \psi_1^\dagger \psi_2 + \int dt'_1 dt'_2 \psi_1^\dagger \psi_2 V_{12} \psi_1 \psi_2^\dagger \\ E''_{\text{Ang}} &= E_1^\dagger + E_2 + \int dt'_1 dt'_2 \psi_1^\dagger \psi_2 V_{12} \psi_1^\dagger \psi_2 - \int dt'_1 dt'_2 \psi_1^\dagger \psi_2 V_{12} \psi_1 \psi_2^\dagger.\end{aligned}\tag{2.6}$$

Hierbei treten im Aggregat neben den Energien eines angeregten Zustands im Dimer ohne Wechselwirkung $E_1^\dagger + E_2$ zwei weitere Komponenten zur Bestimmung der Gesamtenergie auf. Analog zu Gl. (2.4) entspricht der dritte Term aus Gl. (2.6) der Energieabsenkung im System durch Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen einem angeregten und einem im Grundzustand befindlichen Chromophor

$$E_{\text{vdW}} = \int dt'_1 dt'_2 \psi_1^\dagger \psi_2 V_{12} \psi_1^\dagger \psi_2,\tag{2.7}$$

während der letzte Term die Aufspaltungsenergie

$$E_{\text{Aufspaltung}} = \int dt'_1 dt'_2 \psi_1^\dagger \psi_2 V_{12} \psi_1 \psi_2^\dagger,\tag{2.8}$$

beschreibt, welche sich durch die bereits oben erwähnte Punktdipolnäherung des Chromophors zu folgendem Zusammenhang vereinfachen lässt [88]:

$$E_{\text{Aufspaltung}} = \frac{\mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2}{r^3} - \frac{3(\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}.\tag{2.9}$$

Dies entspricht der Wechselwirkungsenergie des Austauschs zwischen beiden Chromophoren. Hierbei ist $\mathbf{M}_{1,2}$ das Übergangsdipolmoment des jeweiligen Chromophors und \mathbf{r} die relative Position der beiden Chromophore zueinander. In Abb. 2.7 ist das Energieschema für die oben hergeleiteten Beziehungen gezeigt. Dabei liegt die Annahme zugrunde, dass die Über-

gangsdipolmomente beider Chromophore in einer Ebene liegen und die Orientierung dieser Dipolmomente parallel ausgerichtet sind. Der Winkel θ gibt dabei die Richtung zwischen der Polarisationsachse beider Chromophore und der direkten Verbindung deren Zentrum an, wie es in der Abbildung angedeutet ist. Auf der linken Seite sind die Energieniveaus aufgetragen, wie sie ohne Wechselwirkung der Chromophore zu erwarten wären. Hierbei sind die Energien des Grundzustands $E_{G,\text{ungekoppelt}}$ und des angeregten Zustands $E_{A,\text{ungekoppelt}}$ gegeben durch

$$\begin{aligned} E_{G,\text{ungekoppelt}} &= E_1 + E_2 \\ E_{A,\text{ungekoppelt}} &= E_1^\dagger + E_2. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Wie bereits oben angesprochen wurde, führt die Van-der-Waals-Wechselwirkung grundsätzlich zu einer Absenkung der Energien des Grundzustands und des angeregten Zustands im Aggregat. Im Energieschema ist außerdem die Aufspaltung der Energieniveaus des angeregten Zustands als Funktion des Winkels θ gezeigt, wie sie aus Gl. (2.9) stammt.

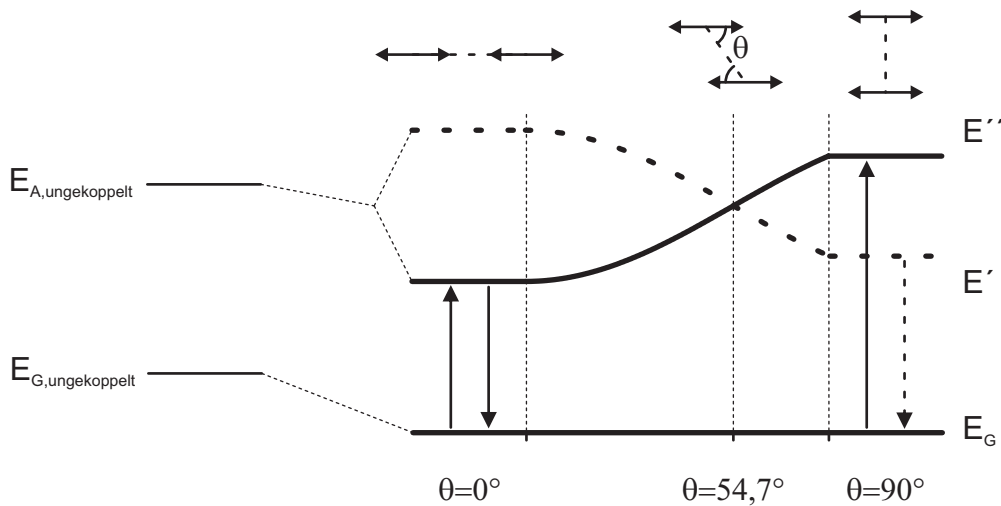


Abbildung 2.7: Energieschema eines Dimers: (links) Energieniveaus für Grundzustand und angeregten Zustand zweier ungekoppelter Systeme; (rechts) Verlauf der aufgespaltenen Energieniveaus für verschiedene Winkel zwischen parallel ausgerichteten Systemen: Energieminimum des Systems ist E'' bei Anordnung in Reihe ($\theta = 0^\circ$) \rightarrow erlaubter Übergang aus dem energetischen Minimum zwischen $E'' \rightarrow E_G$; Verschwinden der Aufspaltung für einen Winkel von $\theta = 54,7^\circ$; Energieminimum des Systems ist E' bei paralleler Anordnung ($\theta = 90^\circ$) \rightarrow verbotener Übergang aus dem energetischen Minimum zwischen $E' \rightarrow E_G$

Hierbei sind die zwei für diese Arbeit besonders wichtigen Konstellationen $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ hervorzuheben, die im Folgenden genauer betrachtet werden. Ebenso ist zu sehen, dass die Aufspaltung der Energie bei einem Winkel von $\theta = 54,7^\circ$ verschwindet und damit die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in diesem Fall vernachlässigbar ist. Die Übergangsdipolmomente der beiden

Zustände E' und E'' sind demnach gegeben durch $\mathbf{M}' = 0$ und $\mathbf{M}'' = 2\mathbf{M}$ und entsprechen der gegen- und gleichphasigen Anordnung der Dipolmomente in den einzelnen Chromophoren \mathbf{M} . Der aufgrund des verschwindenden Gesamtdipolmomentes optisch nicht anregbare Zustand wird in Abb. 2.7 durch die gestrichelte Linie dargestellt.

Für $\theta = 0^\circ$ befinden sich beide Chromophore in einer Reihe, wie es in Abb. 2.7 links angedeutet ist. In diesem Fall ist die gleichphasige Anordnung der beiden Einheiten verantwortlich für die Absenkung der Energie in den Zustand E'' , während außerphasige Anordnung eine Erhöhung der Energie verursacht, die den Zustand E' liefert. Das gesamte Übergangsdipolmoment ist für die gleichphasige Anordnung $\mathbf{M}'' \neq 0$, während es für die außerphasige Konfiguration verschwindet. Somit ist der Übergang $E'' \rightarrow E_G$ optisch erlaubt, während der Übergang $E' \rightarrow E_G$ dipolverboten ist. Eine Rotverschiebung bei der Absorption und Emission von Licht ist für diese Konfiguration durch die dargelegten Argumente zu erwarten.

Das dazu gegenteilige Verhalten liegt bei der Konfiguration für $\theta = 90^\circ$ vor. In diesem Fall sind beide Chromophore parallel angeordnet, wie in Abb. 2.7 rechts angedeutet ist. Aus einfachen Überlegungen wird klar, dass die gegenphasige Anordnung der beiden Dipole eine Energieabsenkung mit einem Gesamtdipolmoment $\mathbf{M}' = 0$ zur Folge hat, welches eine optische Anregung verbietet. In gleichphasiger Anordnung ist die Energie des angeregten Zustands erhöht, jedoch ergibt sich ein nicht-verschwindendes Gesamtdipolmoment, welches optische Anregungen aus dem Grundzustand erlaubt. Hierbei wird deutlich, dass die Absorption im Vergleich zum nicht gekoppelten System zu höheren Energien verschoben ist.

Der erste Fall $\theta = 0^\circ$ wird nach dessen Entdecker E. E. Jelley als J-Aggregat bezeichnet [89,90]. Dieses ist aufgrund des erlaubten Übergangs $E'' \rightarrow E_0$ sehr gut optisch zu untersuchen. Für den Fall $\theta = 90^\circ$ ist die Bezeichnung als H-Aggregat üblich, da die Absorption, wie es oben dargelegt wurde, zu höheren Energien bzw. *hypsochrom* verschoben ist. Durch den dipolverbotenen Übergang $E' \rightarrow E_0$ ist die Fluoreszenz in H-Aggregaten im Vergleich zu den einzelnen Chromophoren deutlich abgeschwächt.

Das Beispiel für die Kopplung zweier Chromophore lässt sich für eine größere Anzahl gekoppelter Chromophore fortführen. Dies hat Kasha im Jahr 1963 ausführlich in seinem Exzitonmodell für Aggregate dargestellt [91]. Dafür wird zugrunde gelegt, dass ein Aggregat aus N identischen Chromophoren besteht, die entweder in Reihe oder parallel angeordnet sind. Dies ist in Abb. 2.8 jeweils oben angedeutet. Die Abb. 2.8a repräsentiert hierbei ein Aggregat mehrerer Chromophore, die in Reihe angeordnet sind. Dies dient auch als Vorstellung für eine gerade Polymerkette, welche aus mehreren Chromophoren besteht. Ähnlich wie im Beispiel eines Dimers erfolgt hier eine N -fache Aufspaltung des angeregten Zustands im Aggregat und bildet ein Exzitonband. Für das lineare Aggregat ergibt sich hierbei ein dipoleralaubter Übergang für den angeregten Zustand niedrigster Energie und eine Rotverschiebung von Absorption

und Emission im Vergleich zu vielen nicht-wechselwirkenden Chromophoren.

Im Gegensatz dazu zeigt das Aggregat, in dem die Dipole parallel angeordnet sind, eine Blauverschiebung des dipolerlaubten Übergangs. Hier gilt dieselbe Argumentation, wie bei zwei gekoppelten Dipolen, dass der niederenergetische Zustand aufgrund des verschwindenden Übergangsdipolmoments dipolverboten ist.

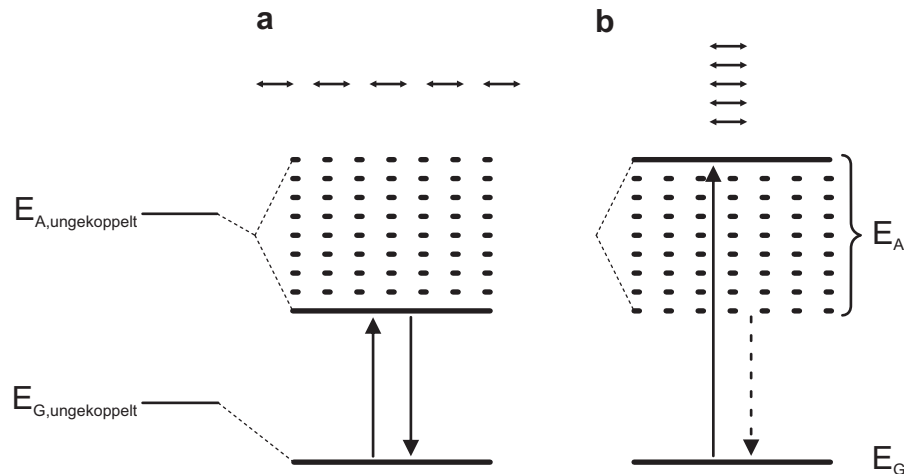


Abbildung 2.8: Energieschema für mehrere gekoppelte Dipole: (a) Dipole in Reihe; (b) Dipole parallel zueinander; Analogie zur Beschreibung zweier Dipole aus Abb. 2.7: (a) Erlaubter Übergang aus dem energetisch niedrigsten Zustand; (b) Verbotener Übergang des energetischen Minimums

Hierbei wird nochmal ausdrücklich erwähnt, dass zur Beschreibung der angeregten Zustände in Aggregaten ausschließlich elektronische Übergänge in Betracht gezogen wurden. Durch Berücksichtigung von vibronischen Zuständen in den Aggregaten ist es durchaus möglich, z.B. optische Übergänge in H-Aggregaten zu erzeugen, die aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustands in einen höheren Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands stammen (vgl. Jablonski-Diagramm Abb. 2.4).

2.4 Zeitliche Korrelation einzelner Photonen und Photonenstatistik

Für diese Arbeit wird die Photonenkorrelation als leistungsfähige Methode zur Untersuchung der oben genannten Photolumineszenzeigenschaften organischer Halbleiter verwendet. Dieses Kapitel soll daher die mathematische Grundlage zu dieser Methode bilden.

Das erste Experiment zur Untersuchung der Photonenstatistik wurde von Hanbury Brown und Twiss entwickelt. Diese bildeten ein neuartiges Interferometer zur Messung der Photonenkor-

relation in kohärenten Lichtstrahlen zur Untersuchung des Durchmessers von Sternen [47–49]. Das Prinzip dieser Messmethode beruht darauf, das Signal einer Lichtquelle mit zwei Detektoren zu erfassen, welches im Anschluss daran durch Anwenden der Korrelationsfunktion analysiert wird.

In Abb. 2.9a ist das Schema dieses Aufbaus gezeigt. Das von der Probe emittierte Licht wird durch einen Strahlteiler auf zwei Photonendetektoren geleitet und mittels (Kreuz-) Korrelationsfunktion zweiter Ordnung weiter untersucht [61]. Diese Funktion ist gegeben durch

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = \frac{\langle I_1(t)I_2(t + \Delta\tau) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle \langle I_2(t) \rangle}, \quad (2.11)$$

mit den Signalen an beiden Detektoren $I_{1,2}(t)$. Die eckigen Klammern zeigen, dass jeweils der zeitliche Mittelwert der Intensitäten betrachtet wird. Anschaulich liefert die Photonenkorrelation den Grad der Ähnlichkeit der Signale auf beiden Detektoren bei einer Verschiebung eines Kanals um einen Zeitabstand $\Delta\tau$. Hiermit lassen sich Fluktuationen der Intensität auf unterschiedlichsten Zeitskalen untersuchen.

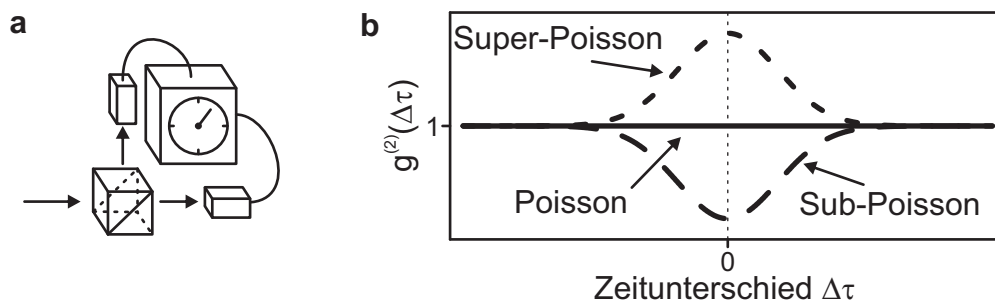


Abbildung 2.9: (a) Schema zur Messung der Photonenkorrelation: Messung der Ankunftszeit einzelner Photonen nach Aufteilen des Lumineszenzlichtes über einen 50:50-Strahlteiler auf zwei Detektoren; (b) Verlauf der Korrelationskurve $g^{(2)}(\Delta\tau)$ für die Verteilung der einzelnen Photonen nach Poisson (Volllinie) und der Spezialfälle der Sub-Poisson- und Super-Poisson-Verteilung (gestrichelt)

Mögliche Verläufe der Photonenkorrelation sind in Abb. 2.9b dargestellt. Im Fall eines Photonenstroms, dessen Fluktuationen einer Poisson-Verteilung entsprechen, ist die Korrelation über verschiedene Verschiebungszeiten der Kanäle konstant und aufgrund der gewählten Normierung bei einem Wert von $g^{(2)}(\Delta\tau) = 1$. Dies ist z.B. für einen sehr gut stabilisierten Laser als Lichtquelle der Fall. Das Verhalten der Photonenkorrelationskurve für thermische Lichtquellen unterscheidet sich hiervon deutlich. Die Photonen dieser Quellen folgen der Bose-Einstein-Verteilung, welche zu einer Erhöhung der Amplitude in der Photonenkorrelation bei geringen Zeitverschiebungen $\Delta\tau$ führt, weshalb sie auch als *Super-Poisson*-Verteilung und der Effekt als *Photonen-Bunching* bezeichnet wird [58]. Dies ist ebenfalls in Abb. 2.9b gezeigt, wie auch die rein quantenmechanisch zu erklärende *Sub-Poisson*-Verteilung bei Verringerung der

Amplitude in der Photonenkorrelation bei geringen Zeitverschiebungen $\Delta\tau$. In diesem Fall ist die Verteilung der Photonen geringer, als durch zufällige Fluktuationen hervorgerufen würden. Dies ist z.B. für ein einfaches quantenmechanisches Zwei-Niveau-System mit einer endlichen Lebensdauer des angeregten Zustands der Fall. Diese Lebensdauer verursacht einen endlichen Zeitabstand nach der Emission eines Photons, bevor das System ein weiteres Photon emittieren kann. Dieser Fall wird auch als *Photonen-Antibunching* bezeichnet, da es nicht möglich ist, mehrere Photonen gleichzeitig mit beiden Detektoren zu messen [61, 92].

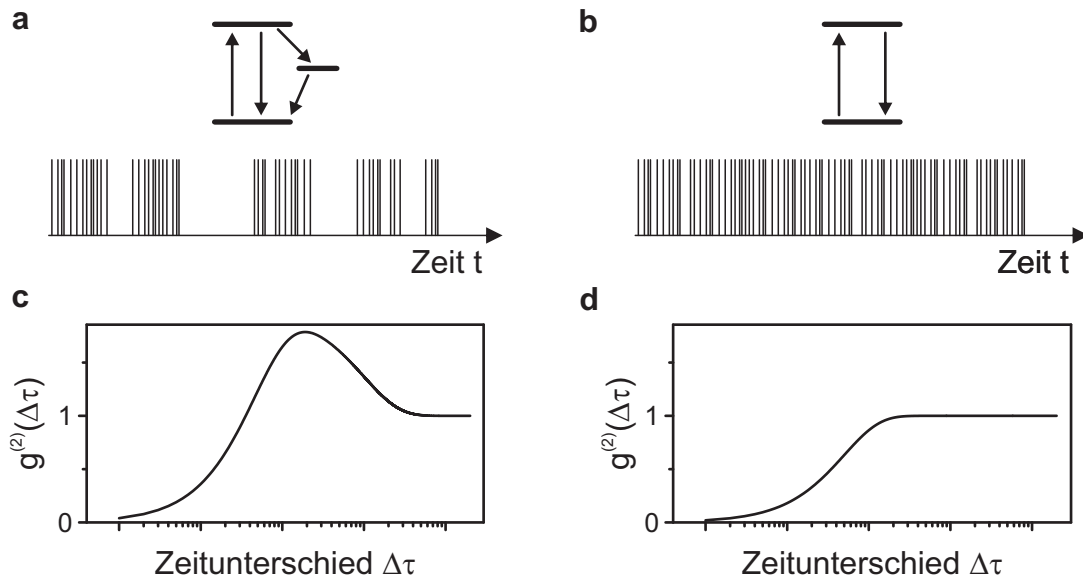


Abbildung 2.10: Skizze des Photonenstroms für ein (a) 3-Niveau- und (b) 2-Niveau-System; Skizzierter Verlauf der Korrelationskurven für die entsprechenden Systeme: (c) Monotoner Abfall der Korrelationskurve (Photonen-Antibunching) bei geringen Zeitdifferenzen $\Delta\tau$ und zusätzlicher Anstieg (Photonen-Bunching) bei größeren Zeitdifferenzen; (d) Ausschließlich monotoner Abfall der Korrelationskurve

Unter bestimmten Umständen ist es möglich, in einem System sowohl Photon-Bunching, als auch Photon-Antibunching zu untersuchen, die auf verschiedenen Zeitskalen stattfinden [61, 63]. Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, ist es in organischen Molekülen möglich, einzelne Chromophore anhand eines Drei-Niveau-Systems zu beschreiben, wie es in Abb. 2.10a dargestellt ist. In der Regel liegt die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands im Bereich weniger Nanosekunden, während der Triplett-Zustand aufgrund des dipolverbotenen Übergangs in der Größenordnung von Mikrosekunden für metallorganische Moleküle [82] bis hin zu mehreren Millisekunden für rein organische Materialien liegt [93]. Der Photonenstrom für ein Molekül dieser Art ist ebenfalls in Abb. 2.10a gezeigt. In diesem System ist es aufgrund der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustands nicht möglich, zwei Photonen gleichzeitig zu detektieren. Der mittlere Abstand zweier Photonen ist jedoch über die gesamte Zeit nicht

gleich. Befindet sich das System im Triplett-Zustand, so ist es während dieser Zeit nicht möglich, Photonen detektieren zu können. Daher bildet sich in diesem Molekül zwar bei kurzen Korrelationszeiten das Photonen-Antibunching aus, jedoch zeigen sich bei der Korrelationsanalyse im Bereich der Lebensdauer des Triplett-Zustands die Anzeichen von Photonen-Bunching. Der gesamte Verlauf der Photonenkorrelationskurve ist in Abb. 2.10c skizziert.

Im Fall eines metallorganischen Halbleiters ist die Interkombinationsrate aufgrund der hohen Spin-Bahn-Wechselwirkung durch das Metallatom sehr groß, so dass der S_1 -Zustand schneller entvölkert wird, als Fluoreszenz auftreten kann. Aus diesem Grund sind Moleküle dieser Art als Zwei-Niveau-Systeme zu betrachten. Der Photonenstrom eines so gearteten Systems ist in Abb. 2.10b skizziert. Es ist zu erkennen, dass in einem Zwei-Niveau-System der Abstand zwischen zwei Photonen an den Detektoren variieren kann, jedoch ebenfalls niemals zwei Photonen gleichzeitig auftreten können. Die entsprechende Photonenkorrelationskurve zeigt einen Verlauf, wie er in Abb. 2.10d angedeutet ist.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden zur Detektion der Lumineszenz isolierter Halbleiterpartikel

Die Grundlagen zum Verständnis der Photophysik in metallorganischen und rein organischen Materialien werden durch Lumineszenzuntersuchungen isolierter Partikel getestet. Im einfachen Fall bestehen diese Partikel aus einzelnen Molekülen, sie können aber auch zu größeren Aggregaten zusammengelagert werden. Dafür finden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Mikroskopietechniken ihre Anwendung.

3.1 Vorbereitung und Behandlung der untersuchten Proben von organischen Halbleitern

Im Rahmen dieser Arbeit wird für alle untersuchten Proben dasselbe Verfahren verwendet, um die Einzelpartikelproben herzustellen. Dieses soll im Folgenden kurz erläutert werden.

Als Substrat für die dünnen Polymerschichten dient ein herkömmliches Mikroskopdeckglas mit einer Dicke von ca. $170\ \mu\text{m}^1$. Dieses wird in mehreren Schritten gereinigt, um restlos alle möglicherweise fluoreszierenden Verunreinigungen zu entfernen. Dafür wird es in einer 2%_{Vol}-Lösung eines basischen Glasreinigers² für ca. 15 min in einem Ultraschallbad gereinigt und im Anschluss daran mit hochreinem Wasser gespült. Darauf folgend wird es für 30 min einer Ozonatmosphäre mit UV-Licht ausgesetzt, um alle restlichen organischen Stoffe auf dem Glas zu zerstören.

Die für die Arbeit verwendeten organischen Halbleiter werden in Toluol gelöst und in sehr

¹ VWR Dicke Nr. 1

² Hellma Hellmanex III

geringer Konzentration ($c \approx 1 \times 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$) in einer Lösung aus 6 %_{Vol} PMMA³ in Toluol gemischt. Diese Toluol-PMMA-Emitter-Lösung wird anschließend durch Rotationsbeschichtung auf das zuvor gereinigte Mikroskopdeckglas gebracht, so dass sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein PMMA-Film von ca. 200 nm Dicke ergibt. In diesem Film sind die isolierten Moleküle in einem mittleren Abstand von wenigen Mikrometern zueinander eingebettet. Ein Schema der Herstellungsmethode ist in Abb. 3.1 gezeigt.

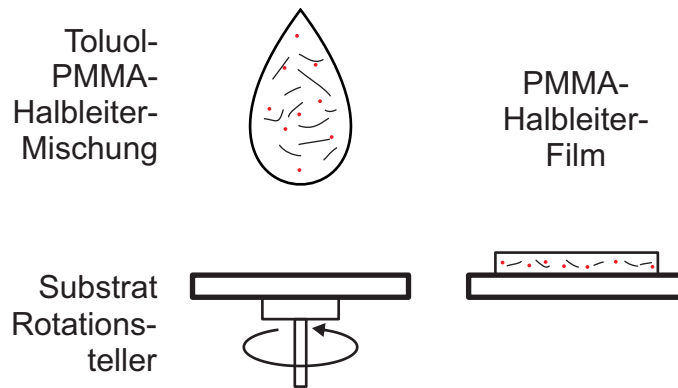


Abbildung 3.1: Probenherstellung: (links) Auftropfen einer gelösten Mischung aus PMMA-Matrix und lumineszierenden Halbleitern auf ein rotierendes Substrat; (rechts) PMMA-Film homogener Dicke nach dem Verdampfen des Lösungsmittels mit den isolierten Molekülen auf dem Substrat

Im Lauf dieser Arbeit werden unter anderem Aggregate aus Polymerketten auf deren photophysikalischen Eigenschaften untersucht, die mittels Lösungsmitteldampfbehandlung hergestellt wurden. Dafür wird die oben beschriebene Probe nachträglich mit Lösungsmittel-gesättigtem gasförmigem Stickstoff geflutet, so dass der Polymerfilm aus PMMA auf kontrollierte Art aufschwillt und sich die Halbleiterpolymere darin bewegen können. Durch die Wahl des Lösungsmittels (bzw. Lösungsmittelgemischs) ist es möglich, den Schwellungsgrad der Matrix und damit die Bildung der Aggregate zu beeinflussen [94]. Ein Schema dieses Vorgangs ist in Abb. 3.2 gezeigt.

³ Sigma Aldrich Poly(methylmethacrylat)

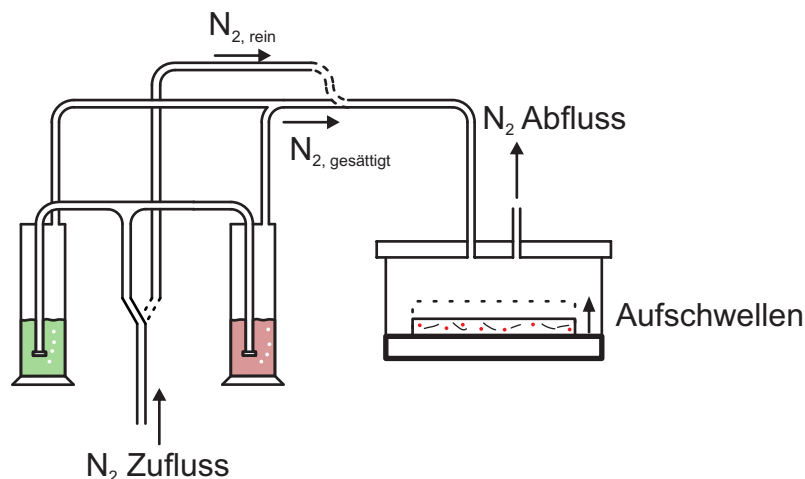


Abbildung 3.2: Lösungsmitteldampfbehandlung der Probe: Stickstofffluss durch zwei Waschflaschen mit Aceton und Chloroform → Einleiten des mit Lösungsmittel gesättigten Stickstoffs in eine Kammer über der Probe → Aufschwellen der Matrix und Reorganisierung der Moleküle im Film

In dieser Arbeit wird ein Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Chloroform (Mischverhältnis: 95 %:5 %) verwendet, das für ca. 30 min über die Probe geleitet wird. Nach dieser Zeit wird die Probenkammer mit reinem Stickstoff geflutet, so dass das Lösungsmittel aus dem Film entweichen kann. Auf diese Weise trocknet der Film und die gebildeten Aggregate bleiben in der Probe fixiert. Damit ist es möglich, die Aggregate mit denselben Methoden wie die isolierten Moleküle optisch zu untersuchen. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen werden – wenn nicht explizit abweichend erwähnt – unter kontinuierlichem Stickstofffluss durchgeführt, um eine Umgebung zu schaffen, die möglichst frei von Sauerstoff ist.

3.2 Mikroskopietechniken zur Detektion isolierter Halbleiterpartikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Mikroskopietechniken zur Untersuchung isolierter organischer Halbleiterpartikel verwendet. Die Beschreibung der Komponenten des Aufbaus wird im Folgenden in drei Teile geteilt. Je nach verwendeter Mikroskopietechnik wird die *Anregung* und *Detektion* angepasst, während die Probe auf dem *Mikroskop* selbst unangetastet bleibt. Ein Schema des gesamten Aufbaus ist in Abb. 3.3 dargestellt, welches die drei beschriebenen Abschnitte deutlich zeigt.

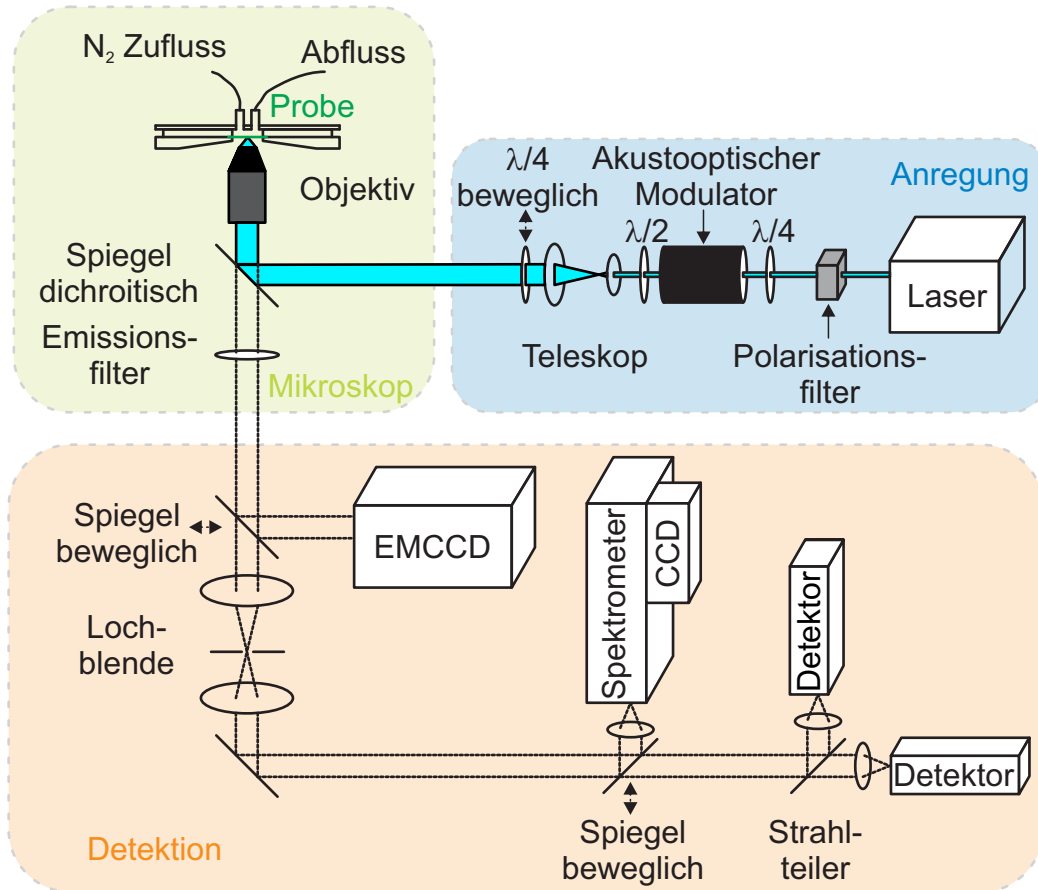


Abbildung 3.3: Mikroskopieaufbau zur optischen Untersuchung isolierter organischer Materialien: (blau) Anregungspfad mit Laser, Polarisationsoptik und Teleskop zur Strahlaufweitung; (grün) Mikroskop mit Objektiv, Probenposition und wellenlängenselektiven Komponenten; (rot) Detektionseinheit mit den verschiedenen Möglichkeiten der verwendeten Detektoren; Details zu den Komponenten finden sich im Text

3.2.1 Optische Anregung organischer Halbleiter

Zur Anregung der Partikel wird je nach Messmethode entweder ein Diodenlaser⁴ oder ein Kontinuums-Weißlichtlaser⁵ verwendet. Ersterer besitzt eine feste Emissionswellenlänge von 485 nm und kann sowohl in gepulstem, als auch in Dauerstrichmodus für die Untersuchungen eingesetzt werden. Letzterer wird für die Messungen zu dieser Arbeit ausschließlich im Pulsmodus bei einer Wellenlänge von 485 nm betrieben.

Nach Aufreinigung der Polarisation des Laserstrahls mit Hilfe eines Glan-Laser-Prismas⁶ besteht die Möglichkeit, diesen durch einen elektrooptischen Modulator⁷ zu führen und somit

⁴ PicoQuant LDH-D-C-485

⁵ NKT Photonics SuperKExtreme EXW-12

⁶ Thorlabs GL10-A

⁷ Fast-Pulse Technology Inc. 3079-4PW

die zuvor eingestellte Polarisation zu variieren. Damit und mit Hilfe der Wellenlängenplatten⁸ ist es möglich, die lineare Polarisation des Laserlichtes durch Variation der Spannung am elektrooptischen Modulator zu drehen. Dies wird besonders wichtig für die Messung der Anregungspolarisation, welche in Kap. 4.5 und 5.5 beschrieben wird. Die Alternative zur Variation der linearen Polarisation ist die Anregung der Moleküle mit zirkular polarisiertem Licht, um Einflüsse der Orientierung des Absorptionsdipols im Molekül auf die Lumineszenz zu minimieren. Um dies zu erreichen, wird in den Strahlengang eine weitere Wellenlängenplatte eingebaut, um die zuvor aufgereinigte lineare Polarisation zu ändern.

3.2.2 Das Mikroskop zur Untersuchung organischer Halbleiter

Die Grundlage für den Aufbau liefert ein *inverses Mikroskop*⁹ mit einem Ölimmersionsobjektiv¹⁰, welches eine numerische Apertur $NA = 1,35$ besitzt, um einen großen Öffnungswinkel zur Detektion der emittierten Photonen zu erreichen. Das Anregungslicht wird mit Hilfe eines wellenlängenabhängigen Spiegels¹¹, der an die Wellenlänge des Lasers angepasst ist, durch das Objektiv in das Mikroskop eingekoppelt, um so die Moleküle anzuregen.

Bei der *Weitfeldmikroskopie* wird das Laserlicht durch ein Linsensystem auf die hintere Fokusebene des Objektivs fokussiert, um einen kollimierten Laserstrahl nach dem Objektiv zu generieren. Dies führt zur homogenen Beleuchtung einer Fläche von ca. $80\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$, so dass mehrere isolierte Moleküle gleichzeitig angeregt und mit der im folgenden Kapitel beschriebenen Kamera untersucht werden können. Für die Messungen mittels *Konfokalmikroskopie* wird der kollimierte Laserstrahl auf das Objektiv geführt, welches diesen auf die Probenoberfläche fokussiert. Auf diese Weise wird ausschließlich ein beugungsbegrenzter Punkt der Probe angeregt, dessen lokale Lumineszenz mit Hilfe von Punktdetektoren untersucht werden kann. Um ein Bild der Probe zu generieren, wird der fokussierte Laserstrahl mit Hilfe eines Piezo-Verschiebetisches¹² über die Oberfläche gerastert. Die Fluoreszenzbilder in der vorliegenden Arbeit umfassen in der Regel eine Oberfläche von $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ bei einer Ortsauflösung von 100 nm, wobei jeder Pixel für 8 ms beleuchtet wird.

Die Photolumineszenz der untersuchten Materialien wird durch dasselbe Objektiv aufgefangen, durch welches die Moleküle angeregt werden. Durch die in Kap. 2.1 beschriebene Stokes-Verschiebung der Emission im Vergleich zur Absorption ist es möglich, die Lumineszenz der Moleküle durch den dichroitischen Spiegel vom Anregungslicht zu trennen. Ein Emissionsfilter, der auf die Wellenlänge des Lasers ausgerichtet ist, filtert restliches Streulicht aus dem

⁸ Thorlabs WPH10M-488, WPQ10M-488

⁹ Olympus IX71

¹⁰ Olympus UPLSAPO 60XO

¹¹ Chroma Strahlteiler z 488 RDC

¹² PI P-527.3CL

Strahlengang vor der Detektion der Photolumineszenz.

3.2.3 Detektion der Photolumineszenz organischer Halbleiter

Nach der optischen Anregung von organischen Halbleitern emittieren diese Licht, welches mit Hilfe verschiedener Komponenten detektiert werden kann. Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt wurde, liefert die Weitfeldanregung eine homogene Ausleuchtung einer großen Fläche. Diese wird im Rahmen dieser Arbeit mit einer verstärkten CCD-Kamera¹³ detektiert. Der Vorteil hierbei ist, dass mehrere Moleküle gleichzeitig untersucht werden können. Die zeitliche Auflösung der Untersuchungen liegt jedoch aufgrund der schwachen Lumineszenz einzelner organischer Halbleiter im Bereich von wenigen Sekunden.

Eine deutlich bessere Zeitauflösung bieten Punktdetektoren¹⁴, die nach konfokaler Anregung ihre Anwendung finden. Durch diese Punktdetektoren ist es möglich, einzelne emittierte Photonen zu messen. Mit Hilfe einer sehr schnellen „Stoppuhr“¹⁵ wird die Ankunftszeit der einzelnen Photonen am Detektor mit einer Zeitauflösung von wenigen Picosekunden festgehalten. Diese Technik wird daher auch als *zeitaufgelöste Einzelphotonendetektion* bezeichnet.

In Abb. 3.3 ist die Konfiguration zweier Punktdetektoren gezeigt, die das durch einen Strahlteiler getrennte Fluoreszenzlicht aufnehmen können. Hierbei stehen verschiedene Möglichkeiten für die Strahlteiler zur Verfügung. In einem Fall besteht dieser aus einem halbdurchlässigen Spiegel, so dass jeder der beiden Detektoren genau 50 % des gesamten Lumineszenzlichtes erfährt. Alternativ dazu gibt es die Möglichkeit, die Photolumineszenz anhand deren Polarisation in zwei orthogonale Komponenten zu trennen, die auf je einen der beiden Detektoren treffen. Mit diesen Komponenten lässt sich durch Konfokalmikroskopie die Ankunftszeit einzelner Photonen untersuchen. Dies ist besonders für die Analyse der Photonenkorrelation, welche in Kap. 3.3.2 erläutert wird, wichtig. Des Weiteren ist es durch die Wahl des polarisationsabhängigen Strahlteilers möglich, die Entwicklung der Emissionspolarisationsrichtung einzelner Moleküle zu untersuchen. Dies wird in Kap. 4.4 eine wichtige Rolle spielen.

Um die Emissionsenergie der Lumineszenz zu untersuchen, kann das Lumineszenzlicht durch einen weiteren Detektionspfad mit Hilfe eines Gitterspektrometers¹⁶ aufgetrennt und mittels einer CCD-Kamera¹⁷ aufgezeichnet werden.

¹³Andor iXon3

¹⁴PicoQuant τ -Spad-20

¹⁵PicoQuant HydraHarp 400

¹⁶Andor Shamrock 303i

¹⁷Andor iDus DU401A-BV

3.3 Mess- und Analysemethoden der Lumineszenz organischer Halbleiter

Durch die vielseitigen Variationen des Messaufbaus ist es möglich, verschiedene Parameter in der Lumineszenz der Moleküle zu beobachten. So ist der Grad an Isotropie der Absorption und Emission eine wichtige Observable der Untersuchung, aber auch die zeitliche Korrelation der Photolumineszenz der Emitter.

3.3.1 Bestimmung des Absorptions- und Emissionsdipols aus der Lumineszenz

Wie bereits in Kap. 2.1 erklärt wurde, besitzen einzelne Dipole in organischen Halbleitern eine ausgezeichnete Richtung zur Absorption und Emission von Licht. Hierbei ist zu erwähnen, dass der gesamte Emissionsdipol eines Moleküls nicht immer festgelegt ist, sondern dass sich dessen Richtung durchaus durch Veränderungen innerhalb des Partikels während der Untersuchung ändern kann.

Messung der Anisotropie in der Anregung von Molekülen

Eine Möglichkeit, um die Anisotropie eines Moleküls in der Absorption zu bestimmen, besteht darin, die lineare Polarisation des Anregungslichtes mit einer festen Frequenz in der Probenebene zu rotieren und die Lumineszenz der Partikel als Funktion des Polarisationswinkels zu bestimmen. Das Prinzip dieser Messung ist in Abb. 3.4a gezeigt.

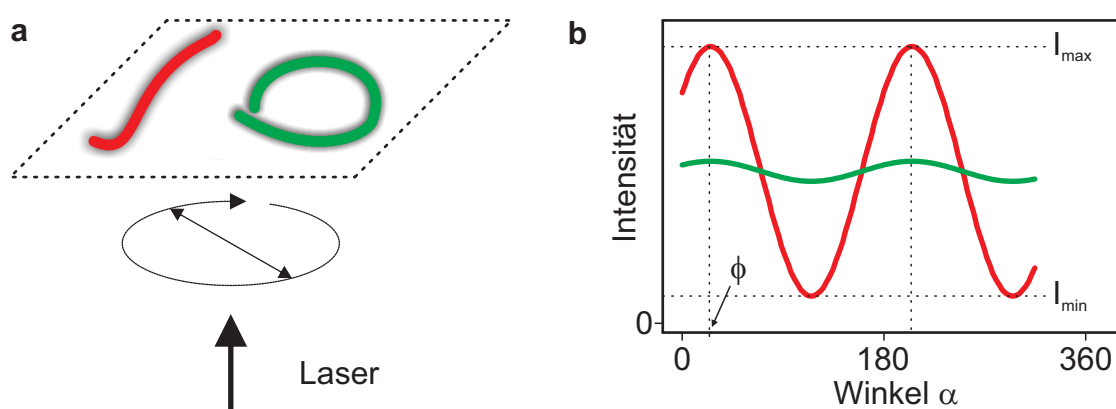


Abbildung 3.4: Anregungsanisotropie organischer Halbleiter: (a) Rotation der linearen Polarisation des Lasers in der Probenebene; (b) Skizzierter Verlauf der Intensität als Funktion des Winkels α der Laserpolarisation für die beiden Beispiele aus (a)

Zusätzlich zu dem Schema ist in Abb. 3.4b die Lumineszenz als Funktion des Winkels α der

Polarisation des Laserlichtes für die zwei angedeuteten Strukturen skizziert. In rot ist dabei der Verlauf für ein näherungsweise lineares Molekül gezeigt, welches zwar eine ausgezeichnete Richtung für den Anregungsdipol besitzt, jedoch nicht perfekt in eine Richtung ausgerichtet ist. Das grüne Beispiel zeigt den Verlauf für ein näherungsweise isotrop absorbierendes Molekül, dessen Intensität nahezu unabhängig vom Winkel der Anregungspolarisation ist.

In beiden Fällen ist zu erkennen, dass die Abhängigkeit der Lumineszenz vom Polarisationswinkel des Lasers durch eine allgemeine trigonometrische Funktion

$$I(\alpha) \propto 1 + M \cdot \cos(2\alpha + \phi) \quad (3.1)$$

beschrieben werden kann. Hierbei ist M die sogenannte *Modulationstiefe* und gibt den Grad der Modulation an und ϕ der Winkel zwischen der Hauptachse in der Absorption des Moleküls und der Laserpolarisation zu Beginn der Messung. Aus dieser Gleichung lassen sich alle wichtigen Parameter extrahieren, um die Form und Lage des Absorptionsdipols eines Partikels in der Ebene der Probenoberfläche zu bestimmen. Ist ausschließlich der Wert für die Modulationstiefe M von Interesse, so lässt sich dieser einfacher durch die Beziehung

$$M = \frac{I_{\text{Max}} - I_{\text{Min}}}{I_{\text{Max}} + I_{\text{Min}}} \quad (3.2)$$

bestimmen, wobei $I_{\text{Max, Min}}$ der höchsten bzw. niedrigsten Intensität während einer vollständigen Rotation der Anregungspolarisation entspricht. Demnach nimmt die Modulationstiefe Werte zwischen $M = 0$ für isotrop absorbierende Partikel an, deren Intensität während der Messung konstant mit $M_{\text{Min}} = M_{\text{Max}}$ ist. Absorbiert ein Molekül perfekt in einer Polarisationsrichtung, so ist $I_{\text{Min}} = 0$ und damit $M = 1$.

Messung des Linearen Dichroismus in der Emission von Molekülen

In dieser Arbeit wird der *Lineare Dichroismus LD* als Maß für die Eigenschaften der Emissionsdipole in den untersuchten Materialien herangezogen. Hierfür wird das Molekül mit zirkular polarisiertem Licht beleuchtet und die Lumineszenz der Emission durch einen polarisationsabhängigen Strahlteiler in zwei senkrechte Polarisationskomponenten geteilt. Ein Schema dafür ist in Abb. 3.5a gezeigt.

Der Lineare Dichroismus in der Emission ist durch den Zusammenhang

$$LD = \frac{I_{\perp} - I_{\parallel}}{I_{\perp} + I_{\parallel}} \quad (3.3)$$

definiert. Hierbei sind $I_{\perp, \parallel}$ die Intensitäten des Moleküls auf den beiden Polarisationskanälen \perp und \parallel . Es ist leicht zu sehen, dass sich die Werte des Linearen Dichroismus zwischen

$LD = -1$ und $LD = 1$ befinden. Diese Extremwerte werden für perfekt lineare Moleküle erreicht, deren Emissionsdipol parallel zu einer der beiden vom Strahlteiler bestimmten Polarisationsrichtungen liegen. Befindet sich ein linearer Dipol in einem Winkel von 45° zu den beiden Polarisationsrichtungen, so ist dessen Wert für den Linearen Dichroismus $LD = 0$ und entspricht somit dem eines perfekt isotrop emittierenden Moleküls, welches auf beide Polarisationskanäle denselben Anteil an Lumineszenzlicht treffen lässt. Es gilt in diesem Fall $I_\perp = I_\parallel$. Da es aufgrund der beschriebenen Problematik durch diese Methode nicht möglich ist, die Beschaffenheit des Emissionsdipols jedes Moleküls für sich zu bestimmen, ist es nötig, viele Moleküle zu vermessen und ein Histogramm über die Werte des Linearen Dichroismus zu erstellen.

In Abb. 3.5b sind die zu erwartenden Verteilungen des Linearen Dichroismus für perfekt lineare (rot) und isotrop (grün) emittierende Moleküle gezeigt, die sich jeweils frei im Raum anordnen können. Aus der Verteilung der LD -Werte lässt sich auf den Grad der Polarisation schließen. Perfekt lineare Emittoren zeigen demnach eine breite Verteilung des Linearen Dichroismus mit den Maxima bei den Extremwerten $LD = \pm 1$, während für isotrop emittierende Moleküle in allen Fällen $LD = 0$ gilt. Dies konnte bereits experimentell an fluoreszierenden organischen Molekülen nachgewiesen werden [95].

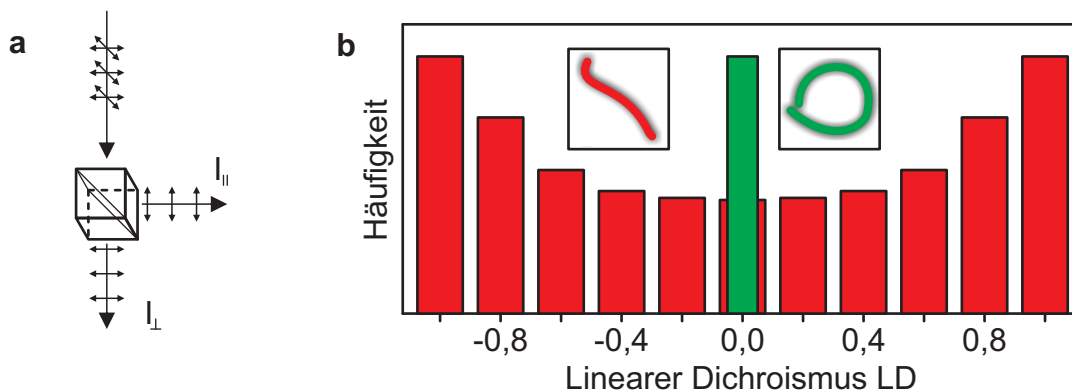


Abbildung 3.5: Linearer Dichroismus in organischen Halbleitern: (a) Detektionskanäle I_\parallel und I_\perp durch Auftrennen des Lumineszenzlichtes beliebiger Polarisation mit Hilfe eines polarisationsabhängigen Strahlteilers; (b) Erwartete Verteilung der Werte des Linearen Dichroismus für Moleküle unterschiedlicher Anisotropie (siehe Abb. 3.4)

3.3.2 Analyse der Photonenkorrelation

Nachdem in Kap. 2.4 die allgemeinen Grundlagen zur Photonenkorrelation gelegt wurden, wird in diesem Abschnitt konkret auf die Aufnahme und Auswertung der Daten im Rahmen dieser Arbeit eingegangen.

Die Photolumineszenz der Moleküle wird von einem halbdurchlässigen Spiegel auf zwei Ein-

zelphotonendetektoren geleitet, die in Verbindung mit einer schnellen „Stoppuhr“ die Ankunftszeiten der Photonen mit einer Zeitaufösung von wenigen Pikosekunden bestimmen können. Diese Ankunftszeiten werden mittels Gleichung (2.11) weiterverarbeitet. Die Analyse der Korrelation auf kurzen Zeitskalen gibt demnach an, wie viele unabhängige Emittoren für die Lumineszenz verantwortlich sind. Durch den Wert der Korrelation bei Zeitunterschied $\Delta\tau \rightarrow 0$ wird die Anzahl der Emittoren bestimmt. In Abb. 3.6 sind Beispiele für den erwarteten Verlauf der Photonenkorrelation bei gepulster Anregung für eine 3.6a und zwei 3.6b unabhängig emittierende Einheiten gezeigt. Im Gegensatz zu Abb. 2.10 ist in diesen Beispielen hierbei auf der x-Achse die Differenz der Laserpulse Δp gezeigt, nach welchen die Photonen detektiert werden. Die Aussage ändert sich bei dieser Darstellung nicht, jedoch ist es bei gepulster Anregung von fluoreszierenden Molekülen aufgrund deren Lebensdauer im Bereich von Nanosekunden und der geringen Anzahl an detektierbaren Photonen angemessen, die Koinzidenzen in Abhängigkeit der Laserpulsdifferenzen zu bestimmen. Deshalb wird diese Darstellung unter anderem in Kap. 5.3 bei kurzen Zeitskalen verwendet. Eine Koinzidenz bei $\Delta p = 0$ entspricht demnach der Detektion zweier Photonen auf beiden Detektoren nach einem Laserpuls.

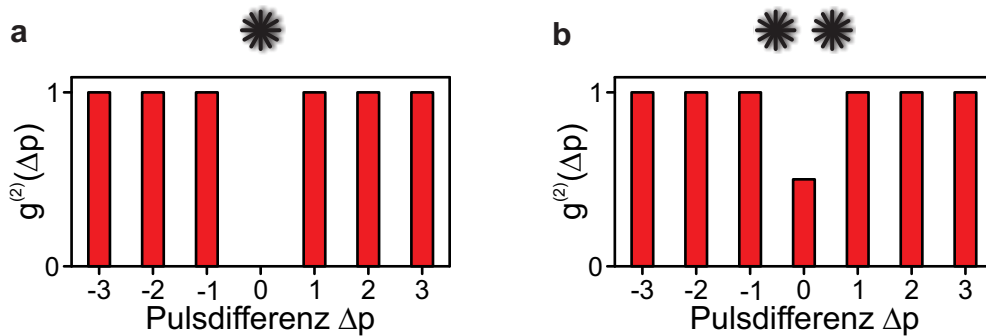


Abbildung 3.6: Verlauf der Photonenkorrelation auf kurzen Zeitskalen (< 150 ns) für perfekte Emission (a) eines einzelnen Photons und (b) zweier unabhängiger Photonen; Bestimmung der Anzahl unabhängig emittierter Photonen durch den Wert für $\Delta p = 0$ nach Gleichung (3.4)

Im Allgemeinen ist die Anzahl der unabhängigen Emittoren N durch folgenden Zusammenhang gegeben [96]:

$$N = \left(1 - \frac{g^{(2)}(\Delta p = 0)}{g^{(2)}(\Delta p \neq 0)} \right)^{-1}. \quad (3.4)$$

Für die Messungen der Photonenkorrelation auf längeren Zeitskalen > 200 ns für phosphoreszierende Moleküle ergibt sich ein Verlauf, wie er in Abb. 2.10d gezeigt ist. An diesen Verlauf der Korrelationskurve lässt sich eine einfache exponentielle Funktion

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = A_0 - A_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau}\right) \quad (3.5)$$

anpassen, wobei A_0 und A_1 zwei positiven konstanten Werten und τ der Lebensdauer des angeregten Zustands entsprechen. Für perfekte Messbedingungen ergäbe sich bei der Messung eines Einzelphotonenemitters für die Konstanten $A_0 = A_1 = 1$. Durch Streulicht und Detektorrauschen können diese Werte davon leicht abweichen. In diesem Fall gilt genau wie für die Auswertung der Korrelationsfunktion bei kurzen Zeitskalen, dass die Anzahl der unabhängig emittierenden Einheiten durch die Wahrscheinlichkeit gegeben ist, mehrere Photonen innerhalb desselben Laserpulses bzw. bei sehr kurzen Zeitabständen $\Delta\tau \rightarrow 0$ zu messen.

Die Untersuchung des Triplett-Zustands in rein organischen Molekülen erfolgt durch die in Kap. 2.1 angesprochene verbotene strahlende Relaxation in den Grundzustand mit Hilfe der Photonenkorrelation, indem die Fluktuationen in der Zeitskala von Mikrosekunden untersucht werden. Dafür wird der Abfall in der Korrelationskurve (vgl. Abb. 2.10c) mit einem einfachen exponentiellen Zerfall angenähert und entsprechend der in Kap. 5.3 vorgestellten Methode analysiert [97].

Kapitel 4

Triplett-Emission in phosphoreszierenden Materialien

Die Untersuchung der Lumineszenz metallorganischer Materialien wird anhand des Phosphoreszenzemitters Tris(1-phenylisoquinolin)iridium ($\text{Ir}(\text{piq})_3$) durchgeführt. Die Richtung der Emissionspolarisation und die Zustände, welche für die Emission verantwortlich sind, stehen dabei im Zentrum der Beobachtungen. Durch die Symmetrie des Komplexes aus einem Iridiumatom im Zentrum, welches von drei identischen Liganden umgeben wird, ist es nicht eindeutig festgelegt, wie sich die Polarisation des Moleküls bei der Untersuchung verhält. Ein großer Teil der Ergebnisse dieses Kapitels wurde bereits in folgender Veröffentlichung gezeigt und diskutiert [98].

4.1 Phosphoreszenzemitter Tris(1-phenylisoquinolin)iridium $\text{Ir}(\text{piq})_3$

Der Emittter Tris(1-phenylisoquinolin)iridium zählt zur Klasse der metallorganischen Materialien mit einem Iridiumatom im Zentrum des Moleküls, welches von drei identischen Phenylisoquinolin-Liganden umgeben ist [99]. Die Struktur dieses Emitters ist in Abb. 4.1 dargestellt. Materialien dieser Klasse stehen seit mehreren Jahrzehnten in Betrachtung der Wissenschaft und werden bereits viele Jahre in organischen Leuchtdioden [32, 66, 100], Licht emittierenden elektrochemischen Zellen [101], Farbstoff-Solarzellen [102, 103] und biochemisch relevanten Anwendungen zur Untersuchung von lebenden Zellen [104, 105] verwendet.

Die Besonderheit in metallorganischen Molekülen ist die durch das Metallatom im Zentrum große Spin-Bahn-Kopplung, die somit einen strahlenden Übergang vom Triplett-Zustand in den Grundzustand erlaubt (vgl. Kap. 2.1). Dies führt dazu, dass die Phosphoreszenzlebensdauer in diesen Materialien im Bereich zwischen 10^{-6} s und 10^{-3} s liegt und damit um Größenordnungen kürzer ist im Vergleich zur Phosphoreszenzlebensdauer rein organischer Moleküle [93, 106–108].

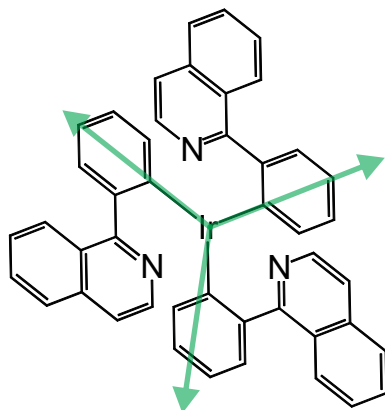


Abbildung 4.1: Phosphoreszenzemitter Ir(piq)₃ mit Iridium als Zentralatom und den drei identischen Phenylisoquinolin-Liganden mit Richtungen der Übergangsdipole zwischen dem Zentralatom und den Liganden (grün)

In der Anwendung für organische Leuchtdioden werden metallorganische Materialien vornehmlich dafür verwendet, um Licht direkt aus dem Triplett-Zustand zu erzeugen. Durch die elektrische Anregung der aktiven Schicht befindet sich aufgrund der Spin-Statistik der überwiegende Teil der Anregungen im Triplett-Zustand [29]. In konventionellen organischen Molekülen ist aufgrund der schwachen Spin-Bahn-Wechselwirkung die direkte Lichtausbeute aus dem Triplett-Zustand unterdrückt (vgl. Kap. 2.1). Ausnahmen dafür bilden Materialien, welche durch die Konfiguration der Molekülorbitale durch beteiligte Atome mit freien Elektronenpaaren eine Kopplung zum delokalisierten π -Elektronensystem eingehen [25, 93] oder die Geometrie innerhalb eines Moleküls nutzen, um den energetischen Abstand zwischen angeregtem Singulett- und Triplett-Zustand zu minimieren. Dadurch ist es möglich, die Triplett-Anregungen durch thermische Aktivierung in den Singulett-Zustand überzuführen. Aus diesem Zustand ist die Fluoreszenz ungehindert möglich. Die thermische Aktivierung des Singulett-Zustands über den Triplett-Zustand hat eine Verzögerung der Fluoreszenz zur Folge und wird daher *thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz* genannt¹ [109, 110].

Zusätzlich zur höheren Lichtausbeute durch metallorganische Moleküle ist die Orientierung des Emissionsdipols im Vergleich zur Oberfläche der organischen Leuchtdiode eine weitere wichtige Eigenschaft, die zur Effizienz des Bauteils beiträgt [111–113].

In Abb. 4.2 ist das Schema einer OLED gezeigt und die Auswirkungen der Orientierung eines Emissionsdipols innerhalb des Bauteils im Hinblick auf dessen Oberfläche. Die Auskopplung des erzeugten Lichtes aus der Diode ist sehr effizient, wenn der Emissionsdipol, welcher in Abb. 4.2a mit einem roten Pfeil angedeutet wird, parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Besitzt der Dipol eine Komponente senkrecht zur Oberfläche, wie in Abb. 4.2b gezeigt ist, führen

¹ engl. thermally activated delayed fluorescence (TADF)

Wellenleitereffekte, welche durch den Aufbau der Diode und die unterschiedlichen Brechungsindizes der verwendeten Materialien auftreten können, zu immensen Auskopplungsverlusten und somit zur Verringerung der Effizienz einer OLED. Eine Möglichkeit, um den Effekt der zufälligen Emission des Lichtes in der Emissionsschicht zu umgehen und die Auskopplung zu erhöhen, ist es, die Oberfläche der OLED zu strukturieren und diese somit zu vergrößern [114]. Ein weiterer Ansatz, um das Problem der verringerten Auskopplungseffizienz zu umgehen, liegt darin, die Emission des Lichtes durch die verwendeten Moleküle zu steuern, indem der Emissionsdipol parallel zur Oberfläche eingestellt werden kann. Bei der geeigneten Kombination aus Matrix- und Emittiermolekülen, kann somit bereits anisotrope Emission von metallorganischen Materialien erreicht werden [100, 115–118].

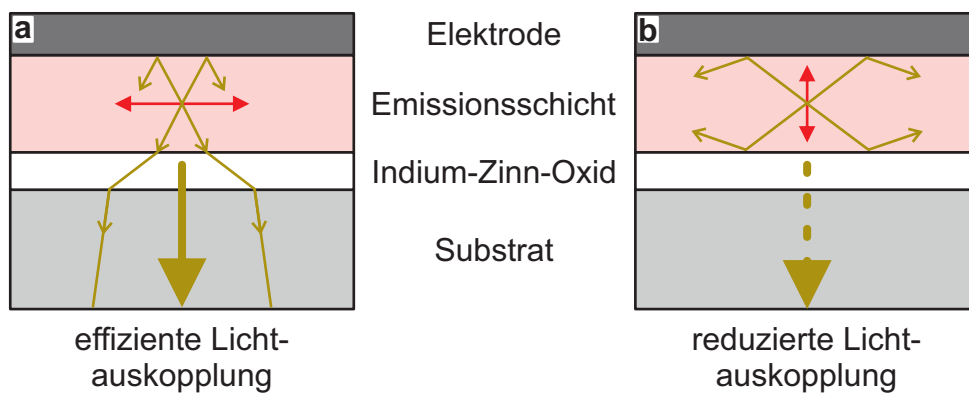


Abbildung 4.2: Aufbau einer organischen Leuchtdiode mit lichtundurchlässiger Elektrode, einer Emissionsschicht, der lichtdurchlässigen Elektrode aus Indium-Zinn-Oxid und einem transparenten Substrat (Orientierung des Emissionsdipols in rot): (a) effiziente Lichtauskopplung bei einem Emissionsdipol parallel zur Bauteiloberfläche; (b) reduzierte Lichtauskopplung durch Wellenleitereffekte bei einem Emissionsdipol senkrecht zur Bauteiloberfläche

Durch den symmetrischen Aufbau des $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküls ist es nicht selbstverständlich, dass die Richtung des Emissionsdipols in diesem Material eindeutig festgelegt ist. Die möglichen Richtungen für den Emissionsdipol im $\text{Ir}(\text{piq})_3$ sind in Abb. 4.1 als grüne Pfeile angedeutet. In früheren Publikationen konnte für fluoreszierende Ringmoleküle, deren Form stabil ist und das Molekül aus diesem Grund auch einen hohen Grad an Symmetrie aufweist, gezeigt werden, dass der Emissionsdipol nicht festgelegt ist und nach jeder Anregung eine andere Richtung aufweist. In diesem Fall sind es rein exzitonische Anregungen durch das delokalisierte Elektronensystem, die zur Emission des Lichtes führen [95].

Im Vergleich zu der erwähnten Arbeit, in der das Molekül aus einem durchgängig konjugierten Ring besteht, ist das $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekül trotz der vorhandenen Symmetrie verschieden. Es gibt eine Symmetrieachse, die senkrecht zu der Ebene steht, welche von den Liganden aufgespannt wird. Um diese Achse ist das Molekül dreifach symmetrisch. Die Liganden selbst sind aufgrund

sterischer Hinderung leicht aus dieser Ebene gedreht [119]. Durch das Iridiumatom im Zentrum des Moleküls und der daraus resultierenden großen Spin-Bahn-Wechselwirkung ist Phosphoreszenz der Licht emittierende Mechanismus im $\text{Ir}(\text{piq})_3$. Es wurde gezeigt, dass es sich hierbei um die Emission aus einem Ladungstransfer-Zustand zwischen dem Iridiumatom im Zentrum und einem der Liganden handelt [40, 41, 119, 120]. Da die Liganden im $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekül identisch sind, liegt das Interesse dieser Arbeit an der Entwicklung der Richtung des Emissionsdipols während der Untersuchungszeit.

Für Messungen an isolierten Molekülen gilt die Photonenzählrate als entscheidende Größe, um Eigenschaften des Materials zu bestimmen. Durch die aufgrund der Lebensdauer im Bereich von Mikrosekunden und den Detektoreigenschaften limitierte Photonenzählrate ist es eine Herausforderung, phosphoreszierende Materialien auf Einzelmolekülebene zu untersuchen. Nachdem die ersten Beobachtungen isolierter Moleküle durch die Absorption von Licht bereits vor knapp 20 Jahren durchgeführt wurden [121], gab es erste Messungen an einzelnen Phosphoreszenzemitern von Vacha und Mitarbeitern im Jahr 2004 [68, 122] nach der Entwicklung empfindlicherer Detektoren.

Die Tatsache, dass es sich bei den Untersuchungen um isolierte phosphoreszierende Moleküle handelt, kann dabei sowohl durch das einstufige Blinken und Bleichen der Moleküle bei der Messung der Intensität als Funktion der Zeit nachgewiesen werden [31, 68, 122–124], als auch durch die Messung der Fluktuationen in der Intensität mittels einer Hanbury-Brown und Twiss-Konfiguration, die, wie in Kap. 2.4 beschrieben worden ist, durch Photonenkorrelation sehr deutliches Photon-Antibunching zeigt [125, 126]. Die Phosphoreszenz wird durch Zugabe von Sauerstoff unterdrückt, da dieser den Triplett-Zustand sehr effizient entvölkert [31, 37, 123]. Aus diesem Grund wird, wie bereits erwähnt, in den vorliegenden Untersuchungen die Umgebung durch einen konstanten Stickstofffluss frei von Sauerstoff gehalten.

Die Charakterisierung der Lumineszenz verschiedener metallorganischer Emitter wurde in den letzten Jahren bereits durchgeführt, jedoch lag bisher das Hauptaugenmerk bei der spektralen Position und der Lumineszenzlebensdauer des Emitters in der Probe und in der Untersuchung des Photobleichens der Moleküle [68, 124, 126, 127].

Dagegen gibt es bisher nur einzelne Untersuchungen, welche die Polarisations-eigenschaft des Lichtes zur Untersuchung einzelner $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle in Betracht ziehen, um neue Erkenntnisse zu erlangen [122]. In der erwähnten Untersuchung wird gefolgert, dass die Moleküle in einen lokalisierten Zustand angeregt werden und daher eine hohe Anregungsanisotropie besitzen. Dies steht im Widerspruch zum erwarteten Verhalten für ein symmetrisches Molekül und zu Untersuchungen zur Anregungspolarisation in vergleichbaren metallorganischen Komplexen [120]. Ensemblemessungen in Lösung konnten hierbei zeigen, dass ein dreifach-symmetrischer metallorganischer Komplex das Licht isotrop absorbieren und einen delokalisierten Zustand erzeugen

kann, der sich innerhalb von weniger als 100 fs in einen lokalisierten Zustand zwischen dem Zentralatom und einem der drei Liganden umwandelt.

Um die Widersprüche in der Literatur aufzulösen, wird in dieser Arbeit die Charakterisierung von Ir(piq)₃-Molekülen in Hinblick auf die Polarisierung der Emission durchgeführt.

4.2 Identifizierung von isolierten phosphoreszierenden Molekülen

Wie bereits in Abschnitt 3.3.2 beschrieben wurde, dient die Photonenkorrelation unter anderem dazu, einzelne emittierende Einheiten von Multiphotonenquellen zu unterscheiden. Dafür wird das Photolumineszenzlicht der Moleküle auf zwei Einzelphotonendetektoren geführt und die Ankunftszeiten der Photonen auf beiden Detektoren korreliert. Im Unterschied zur Detektion von fluoreszierenden Materialien auf Einzelmolekülebene sind die Messungen der phosphoreszierenden Moleküle jedoch nicht trivial. Die Lumineszenzintensität hängt dabei sowohl von der Anregungsleistung und von der Größe des Absorptionsquerschnitts, als auch von der Phosphoreszenzlebensdauer ab, die die Anzahl der maximal detektierbaren Photonen aus dem Molekül bestimmt. Im Vergleich zu Polymeren, die je nach Kettenlänge einen Absorptionsquerschnitt von $10^{-15} - 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$ besitzen [70], ist dieser im Fall des Ir(piq)₃-Moleküls bei 10^{-17} cm^{-2} um mindestens eine Größenordnung geringer [126]. Des Weiteren beträgt die Phosphoreszenzlebensdauer bei Ir(piq)₃ $\tau_{\text{Ph}} \approx 1 \mu\text{s}$ und ist somit um 3 Größenordnungen länger, als bei organischen Halbleiterpolymeren. Sie liegt dennoch bei Raumtemperatur um 3 – 6 Größenordnungen unterhalb der Lumineszenzlebensdauer rein organischer phosphoreszierender Materialien. Aus diesen genannten Gründen wird deutlich, dass es im Vergleich zu konjugierten Polymeren eine Herausforderung ist, diese Moleküle isoliert zu untersuchen, allerdings ist es nach Entwicklung der Detektoren und Messtechniken doch möglich, die Untersuchungen durchzuführen [93, 108, 128].

Abbildung 4.3a zeigt ein typisches Bild einer Probe mit isolierten Ir(piq)₃-Molekülen in einem Film aus PMMA. Dies wurde im konfokalen Messmodus des Mikroskops durch Abrastern der Probenoberfläche aufgenommen. Die Farbskala in diesem Bild entspricht der gesamten Helligkeit eines Pixels. Das Bild zeigt beugungsbegrenzte leuchtende Punkte auf einem dunklen Hintergrund, da das PMMA unter Anregung von 485 nm optisch nicht aktiv ist und somit weder Licht absorbieren noch emittieren kann.

Durch die oben erwähnten Nachteile im Absorptionsquerschnitt und der Phosphoreszenzlebensdauer im Vergleich zur Fluoreszenz ist eine hohe Anregungsleistung des Lasers nötig, um eine ausreichend hohe Photonenzahlrate aus den isolierten Ir(piq)₃-Molekülen zu erreichen. Hohe Anregungsleistungen sind jedoch problematisch, da dadurch auch Verunreinigungen der

PMMA-Matrix zur Fluoreszenz angeregt werden können, deren Signal nicht ohne zusätzliche Methoden von der Phosphoreszenz des $\text{Ir}(\text{piq})_3$ unterschieden werden kann. Auf dem Bild in Abb. 4.3a sind somit neben dem phosphoreszierenden $\text{Ir}(\text{piq})_3$ auch fluoreszierende Verunreinigungen zu sehen. Um die isolierten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle von den Verunreinigungen zu trennen, ist daher der erwähnte Unterschied in der Lebensdauer zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz vorteilhaft. Mittels Photonenkorrelation ist es somit möglich, die $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle zu identifizieren.

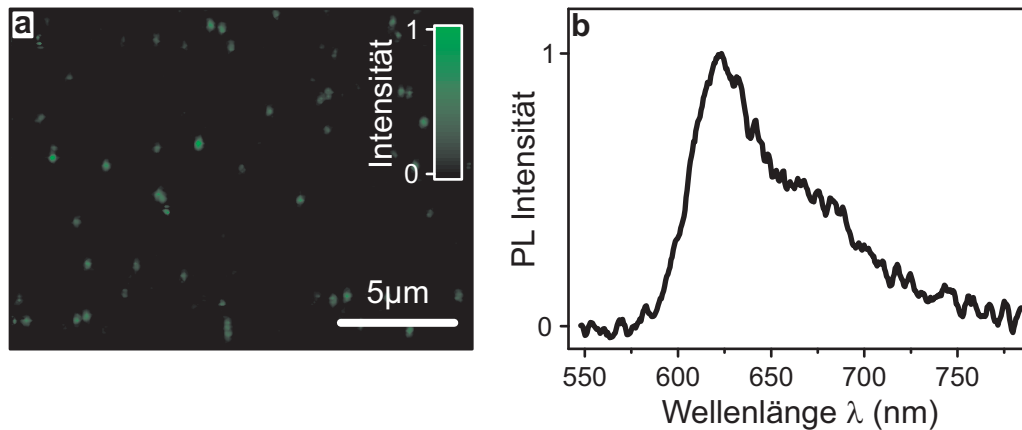


Abbildung 4.3: (a) Bild einer Probenoberfläche von $\text{Ir}(\text{piq})_3$ in PMMA mit beugungsbegrenzter Lumineszenz einzelner Partikel; (b) Spektrum eines isolierten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküls.

Das Messen von Emissionsspektren ist lediglich eine Möglichkeit um nachzuweisen, ob es sich bei einem Leuchtzentrum um ein gewünschtes $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekül handelt. In Abb. 4.3b ist das Spektrum eines einzelnen isolierten Leuchtzentrums unter der Laseranregung von 485 nm beispielhaft gezeigt. Ähnlich wie das Spektrum von gelösten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen in Toluol liegt die Emission bei ca. 620 nm und stimmt sehr gut mit dem Ensemblespektrum überein [41, 119].

Eine weitere Möglichkeit, um $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle von Verunreinigungen zu unterscheiden, ist die Auswertung der Lumineszenz bezüglich des Blinkverhaltens eines Moleküls während der Messung. Dazu wird die Lumineszenz über einen längeren Zeitraum betrachtet. Für diese Untersuchung wird das Molekül unter 485 nm Dauerstrichanregung beleuchtet. Ein Beispiel für den Verlauf der Emissionsintensität als Funktion der Untersuchungszeit eines einzelnen $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküls ist in Abb. 4.4a gezeigt. Die Photonenzählrate für das beispielhaft dargestellte Molekül beträgt ca. 6 – 8 kHz und bleibt während der Untersuchungszeit von 180 s nahezu konstant.

Die Kreuzkorrelationsfunktion $g^{(2)}(\Delta\tau)$ dieser Intensitätsspur ist in Abb. 4.4b dargestellt und zeigt, dass in diesem $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekül die Wahrscheinlichkeit, bei geringen Zeitabständen $\Delta\tau$ zwei Photonen auf beiden Detektoren zu messen, deutlich unter einen Wert von $g^{(2)}(0) = 0,5$ absinkt, was der Detektion eines einzelnen Emitters entspricht. Für einen perfekten Einzele-

mitter ist ein Wert $g^{(2)}(0) = 0$ zu erwarten. Dies wird jedoch durch die endliche Dunkelzählrate und Photonen, die durch Hintergrundleuchten erzeugt werden, nicht erreicht (vgl. Kap. 3.3.2). Der Verlauf des Abfalls kann, wie bereits in Kap. 3.3.2 erwähnt wurde, sehr gut durch einen monoexponentiellen Abfall beschrieben werden.

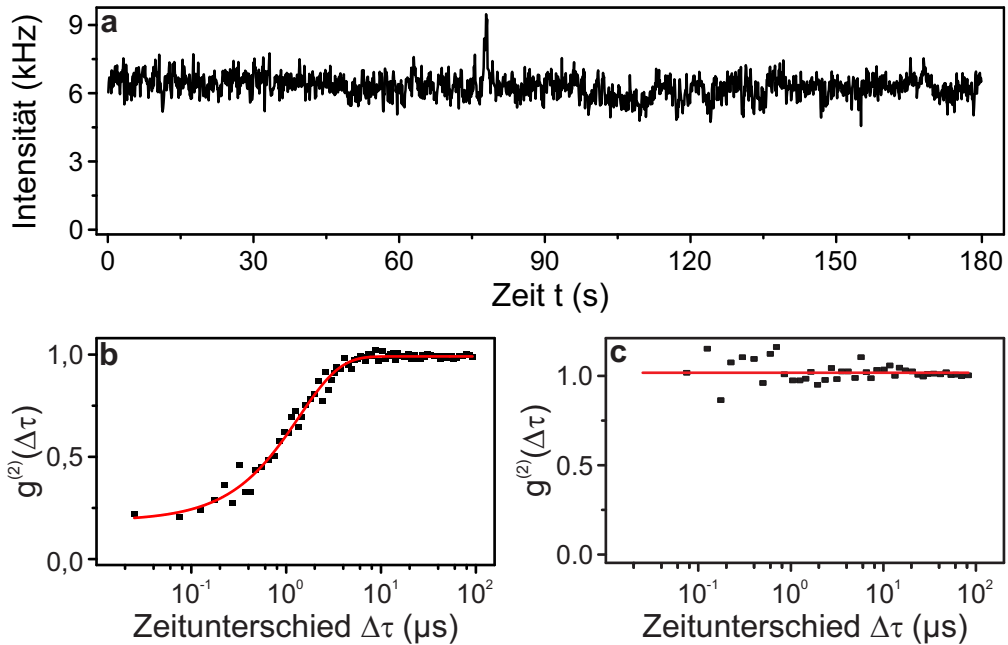


Abbildung 4.4: (a) Intensitätsverlauf eines $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküls als Funktion der Untersuchungszeit; (b) zugehörige Photonenkorrelationsfunktion mit exponentieller Kurvenanpassung (rot); (c) Photonenkorrelationsfunktion für fluoreszierende Verunreinigungen in der Matrix

Im Gegensatz zur Photonenkorrelation in Abb. 4.4b, die einen eindeutigen Abfall der Wahrscheinlichkeit zeigt, zwei Photonen in geringen Zeitabständen zu detektieren, ist in Abb. 4.4c die Kreuzkorrelation von Verunreinigungen im Film dargestellt. Da diese durch das Beleuchten mit Hilfe des Lasers durch photooxidation schneller zerstört werden als die $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle, wäre die Korrelationskurve einer einzelnen Verunreinigung zu sehr verrauscht, um Aussagen treffen zu können. Aus diesem Grund wurden die für diese Lumineszenzzentren bestimmten Korrelationskurven gemittelt, um die gezeigte Kurve zu erstellen. Für die Verunreinigungen ist $g^{(2)}(\Delta\tau)$ über die betrachteten vier Größenordnungen im Zeitunterschied zwischen den detektierten Photonen näherungsweise konstant und nimmt bedingt durch die Normierung einen Wert von $g^{(2)}(\Delta\tau) \approx 1$ an. Dies spricht dafür, dass diese Lumineszenzzentren nicht von Phosphoreszenz mit einer Lebensdauer des angeregten Zustands in der Größenordnung von Mikrosekunden dominiert sind, sondern die Fluoreszenz der bestimmende Mechanismus ist, deren geringe Lebensdauer von wenigen Nanosekunden unterhalb der Auflösungsgrenze dieser Messmethode liegt. In Kap. 5.3 wird gezeigt, dass es möglich ist, durch gepulste Anregung der

Moleküle die Photonenkorrelation auch für fluoreszierende Stoffe zu bestimmen, jedoch ist dies für die Diskussion der photophysikalischen Eigenschaften des Phosphoreszenzemitters $\text{Ir}(\text{piq})_3$ irrelevant.

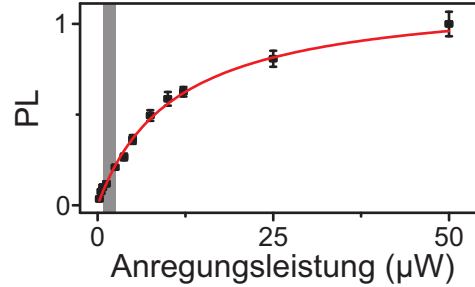


Abbildung 4.5: Phosphoreszenzintensität als Funktion der Anregungsleistung: Anpassung der Sättigungsfunktion aus Gl. (4.1) an die Messpunkte (rot); gewählter Bereich der Anregungsleistung für folgende Messungen (grau)

Zur Bestimmung der Lumineszenzlebensdauer eines $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküls muss die Anregungsleistung des Lasers im Vergleich zu den Emissionsraten berücksichtigt werden. Im Fall des $\text{Ir}(\text{piq})_3$ befinden sich beide Raten in derselben Größenordnung, was für große Anregungsleistungen zu Änderungen der Zerfallsrate des angeregten Zustands [54] und zu Sättigungseffekten der Intensität führt [129]. Dafür wird die Intensität isolierter $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle aus Bildern wie in Abb. 4.3a gezeigt, extrahiert und der Mittelwert der Intensität von ca. 300 Molekülen bestimmt. In Abb. 4.5 sind diese Mittelwerte der Phosphoreszenzintensität als Funktion der Anregungsleistung P_{Anr} gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität der Emission keinen linearen Zusammenhang zeigt, sondern Sättigungseffekte sichtbar werden. Dieses Ergebnis spricht für die Tatsache, dass die Anregungsleistung des Lasers bei isolierten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen berücksichtigt werden muss. Die Funktion, mit der dieser Intensitätsverlauf beschrieben werden kann, ist durch

$$I(P_{\text{Anr}}) = I_{\infty} \cdot \frac{\frac{P_{\text{Anr}}}{P_{\text{S}}}}{1 + \frac{P_{\text{Anr}}}{P_{\text{S}}}} \quad (4.1)$$

gegeben, wobei I_{∞} der Intensität bei voller Sättigung des Systems und P_{S} der Sättigungsleistung entspricht.

Für alle folgenden Messungen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, befindet sich die Anregungsleistung noch im näherungsweise linearen Bereich, welcher in der Abbildung farblich hinterlegt ist. In diesem Fall entspricht der aus der Korrelation ermittelte Wert für die Lebensdauer der tatsächlichen Phosphoreszenzlebensdauer des angeregten Zustands.

Durch diese Methoden ist es möglich, isolierte $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle in der Matrix von Verunreinigungen zu unterscheiden und so die grundlegenden Eigenschaften der gewünschten Moleküle zu bestimmen.

4.3 Orientierung des Emissionsdipols eines Ensembles an $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen

Wie bereits oben angesprochen, liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit in der Untersuchung des Triplettmitters $\text{Ir}(\text{piq})_3$ im Hinblick auf die zeitliche Entwicklung der Orientierung des Emissionsdipols während des Beobachtungszeitraums von einigen Sekunden bis wenigen Minuten. Dafür wird in den in Kap. 3.2 beschriebenen Aufbau zwischen die Einzelphotonendetektoren ein Strahlteiler eingebaut, der das emittierte Licht in zwei orthogonale Polarisierungen teilt und auf beide Detektoren führt. Bei der Analyse der Daten liegt der Fokus auf der Orientierung des Emissionsdipols bezüglich der Richtung des Polarisators. Dieser Orientierung wird ein Wert des Linearen Dichroismus nach Kap. 3.3.1 zugeordnet.

Bei der Verwendung metallorganischer Emittier in OLEDs oder anderen Bauteilen stehen die physikalischen Eigenschaften des Materials im Vordergrund, die dieses in einer hohen Konzentration aufweist. In den Anwendungen werden die Emittier in der Regel in eine Polymerschicht eingebettet, in der sie als zusätzliche Komponente die Eigenschaften der Bauteile verändern [130]. Das Einbetten dieser Moleküle in eine Umgebung wird benötigt, um die Lumineszenzeigenschaften beobachten zu können. Aufgrund gegenseitiger Wechselwirkung würde die Lumineszenz in den metallorganischen Materialien bei zu hoher Konzentration unterdrückt werden [30, 82, 131]. Für die Untersuchung der Emissionspolarisation in der Nähe des für Bauteile relevanten Konzentrationsbereichs der Moleküle wird eine im Vergleich zu den folgenden Einzelmolekülmessungen ca. 100-fach höhere Konzentration an $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen in PMMA eingebettet. Ebenso wie in den Bauteilen verhindert das PMMA hierbei die Phosphoreszenzunterdrückung aufgrund von Aggregatbildung.

In Abb. 4.6 sind Bilder dieser Probe gezeigt, wobei die beiden orthogonalen Polarisationsrichtungen hierbei farbkodiert dargestellt sind (I_{\parallel} : rot, I_{\perp} : grün). Abbildung 4.6a zeigt die Verteilung der Emissionspolarisation bei einer Anregungspolarisation parallel zu einer vorher definierten Polarisationsrichtung, für Abb. 4.6c wird die Anregungspolarisation senkrecht zu dieser beobachtet. Durch Drehen der linearen Polarisation mit einer Frequenz von $f = 1$ kHz, wird im Mittel eine zirkular polarisierte Anregung des dotierten PMMA-Filmes simuliert. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 4.6b gezeigt. Alle drei vorgestellten Bilder zeigen eine nahezu homogene Verteilung der Werte des Linearen Dichroismus über das gesamte Bild. Leichte Unterschiede werden deutlich bei dem Vergleich der Emissionspolarisationsrichtung bei unterschiedlicher Anregungspolarisation. Dafür werden die Werte des Linearen Dichroismus für jeden Pixel berechnet und im Anschluss über alle Pixel dieses Bildes gemittelt. In Tab. 4.1 sind diese gemittelten Werte des Linearen Dichroismus der drei Bilder zusammengefasst. Es fällt auf, dass diese zwischen $LD_{\parallel} = 0,054$ und $LD_{\perp} = -0,073$ in einem schmalen Bereich um

den Wert bei zirkularer Anregung $LD_{\circ} = -0,009$ schwanken.

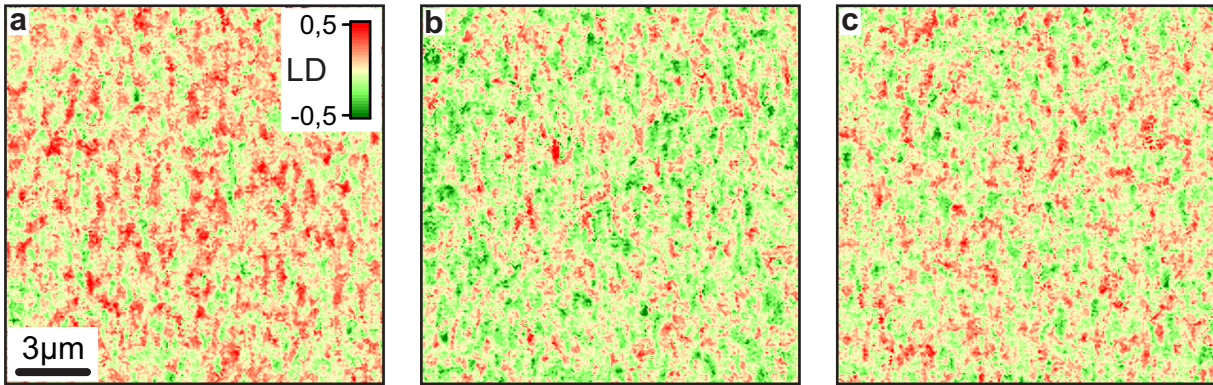


Abbildung 4.6: Bilder des Linearen Dichroismus einer Probe mit hoher Konzentration von in PM-MA eingebetteten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen: (a) Lineare Polarisationsrichtung parallel zu einer definierten Polarisationsrichtung (I_{\parallel}); (b) Quasi-zirkulare Polarisation durch schnelles Drehen des linear polarisierten Anregungslichtes (I_{\circ}); (c) Lineare Anregungspolarisation senkrecht zur Polarisationsrichtung von (a) (I_{\perp})

Im Vergleich dazu zeigt die zweite Zeile in Tabelle 4.1 die Werte des gemittelten Linearen Dichroismus, die bei identischen Bedingungen mit dem Farbstoff Rhodamin 110 erzielt werden, von dem bekannt ist, dass es sich um einen Farbstoff mit den Eigenschaften eines nahezu perfekten Dipols in Absorption und Emission handelt [132]. Im Mittel ändert sich der Lineare Dichroismus zwischen $LD_{\parallel} = 0,303$ und $LD_{\perp} = -0,317$, während er bei zirkularer Anregung bei $LD_{\circ} = -0,006$ liegt. Die Bilder, aus denen diese Werte stammen, sind im Anhang A gezeigt. In beiden Fällen ist eine leichte Asymmetrie zu erkennen, da die Werte des Linearen Dichroismus bei zirkular polarisierter Anregung nicht ganz verschwinden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Detektoren unterschiedliches Rauschen zeigen oder geringe Anteile des Streulichtes leicht polarisiert auf die Detektoren treffen. Um von der Anregungspolarisation unbeeinflusste Ergebnisse zu erzielen, wurden die folgenden Messungen mit zirkular polarisiertem Laserlicht durchgeführt.

	\parallel	\circ	\perp
$\text{Ir}(\text{piq})_3$	0,054	-0,009	-0,073
Rhodamin 110	0,303	-0,006	-0,317

Tabelle 4.1: Gemittelte Werte des Linearen Dichroismus der konfokal gemessenen Bilder aus Abb. 4.6 und Rhodamin 110 (Bilder dazu in Anhang A)

Der Vergleich dieser Messungen zeigt, dass $\text{Ir}(\text{piq})_3$ nicht als einfacher linearer Emitter zu be-

handeln ist, sondern bei der Emission weitere Vorgänge im Molekül stattfinden. Deshalb sind zusätzliche Messungen nötig, um das Material genauer zu untersuchen.

4.4 Orientierung des Emissionsdipols isolierter $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle

Wie bereits in Kap. 4.2 beschrieben wurde, werden isolierte Lumineszenzzentren, wie in Abb. 4.3a gezeigt, individuell über einen Zeitraum von wenigen Minuten untersucht. Ähnlich wie oben dargelegt, kann auch mit Hilfe des Polarisationsstrahlteilers die Kreuzkorrelation durchgeführt werden, um festzustellen, ob es sich bei dem Lumineszenzzentrum um ein $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekül handelt [96]. Die Korrelation dient dabei in erster Linie zur Unterscheidung zwischen Verunreinigungen und $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen (vgl. Kap. 4.2). Das Aufspalten des Phosphoreszenzlichtes auf beide Polarisationskanäle ermöglicht es darüber hinaus, die Dynamik der Emissionspolarisation der Moleküle zu untersuchen.

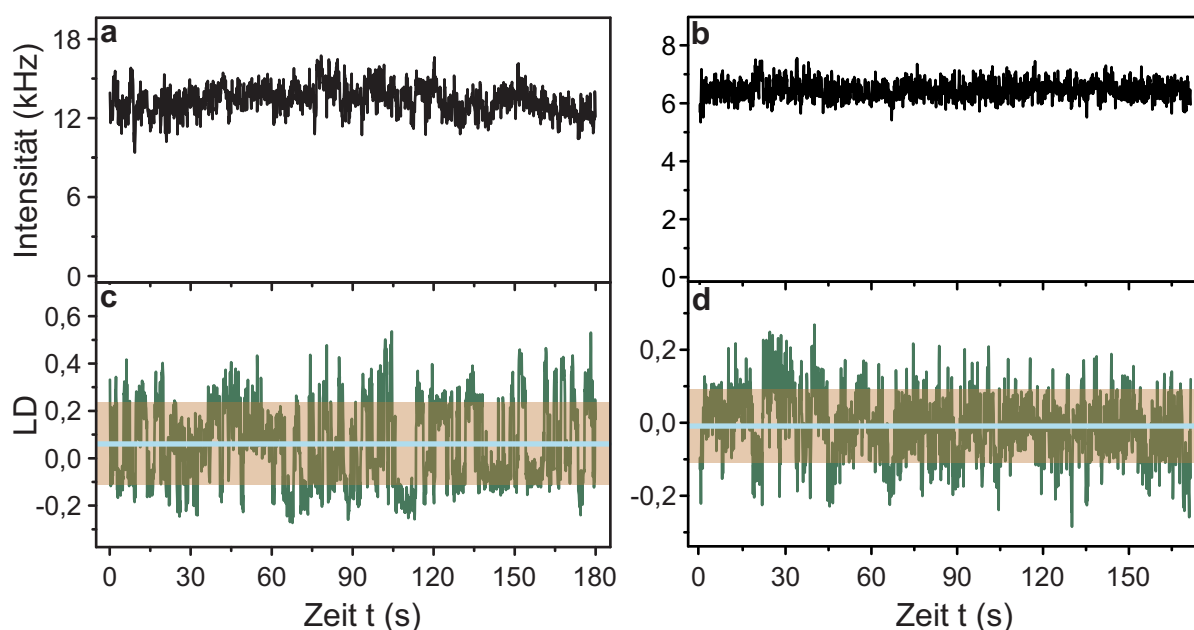


Abbildung 4.7: (a), (b) Intensität als Funktion der Untersuchungszeit zweier Beispielmoleküle; (c), (d) Linearer Dichroismus der entsprechenden Moleküle als Funktion der Untersuchungszeit mit dem Mittelwert über die gesamte Zeitspur LD_{Mittel} (blau) und Standardabweichung der Fluktuation σ_{LD} (rot)

In Abb. 4.7a und b sind die Intensitätsverläufe zweier $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle gezeigt. Während der gesamten Messdauer von 180 s zeigen diese Beispiele eine nahezu konstante Intensität mit

Schwankungen um einen Mittelwert der Photonenzählrate bei 14 kHz bzw. 6,5 kHz. Simultan zur Intensität ist es durch die Separation der Intensitäten anhand der Polarisation möglich, den Linearen Dichroismus als Funktion der Zeit zu bestimmen, welcher in Abb. 4.7c und d für die entsprechenden Intensitätsverläufe aufgetragen ist. Dieser weist im Fall des Moleküls in Abb. 4.7c sehr deutliche Sprünge auf, die näherungsweise auf zwei Niveaus bei $LD = -0,15$ und $LD = 0,25$ liegen. Für das Molekül in Abb. 4.7d dagegen sind keine deutlichen Sprünge erkennbar, jedoch bewegen sich die Schwankungen des Linearen Dichroismus in einem breiten Bereich zwischen $-0,2 < LD < 0,2$. Der über die gesamte Messdauer gemittelte Lineare Dichroismus LD_{Mittel} ist in den beiden Graphen als hellblaue Linie gekennzeichnet. Dieser liegt für das Molekül in Beispiel Abb. 4.7a bei ca. $LD_{\text{Mittel}} = 0,08$ und für das Molekül in Abb. 4.7b bei näherungsweise $LD_{\text{Mittel}} = 0$. Außerdem ist die Standardabweichung der Fluktuationen des Linearen Dichroismus σ_{LD} durch eine rot hinterlegte Fläche gezeigt, die im ersten Fall $\sigma_{LD} = 0,35$ und im zweiten Molekül $\sigma_{LD} = 0,2$ beträgt.

Nach der Auswertung von insgesamt ca. 460 individuellen Molekülen, die alle während der Beobachtungsdauer eine nahezu konstante Intensität zeigten, ist es nun möglich, die jeweiligen Mittelwerte des Linearen Dichroismus genauer zu betrachten. Abb. 4.8 zeigt das Histogramm über die Mittelwerte des Linearen Dichroismus LD_{Mittel} aller untersuchten Moleküle. Die Werte streuen sehr breit zwischen $LD_{\text{Mittel}} = -0,75$ und $LD_{\text{Mittel}} = 0,75$, wobei die Anhäufung um den Wert $LD_{\text{Mittel}} = 0$ sehr deutlich ist.

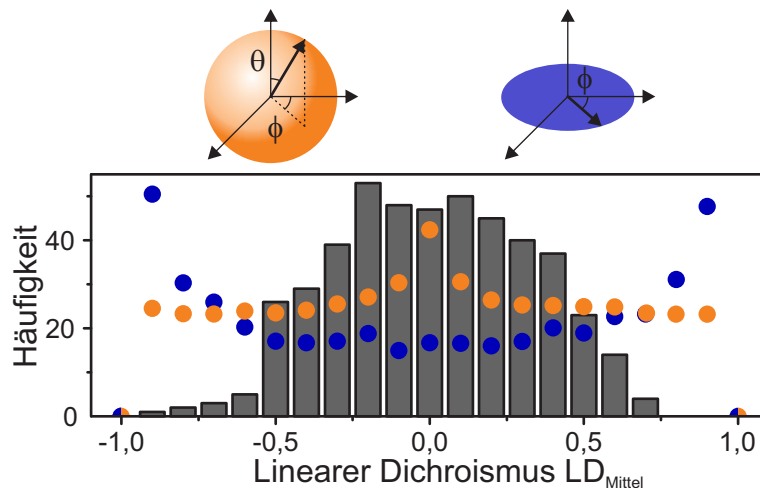


Abbildung 4.8: Histogramm über den mittleren Linearen Dichroismus von über 460 individuell gemessenen $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen und simulierte Verteilungen für den Linearen Dichroismus von perfekten und zufällig im Raum (orange) bzw. in der Beobachtungsebene (blau) verteilten Dipolen

Zur Einordnung dieser Verteilung sind zusätzlich in Abb. 4.8 die Ergebnisse der zu erwartenden Verteilung nach numerischen Simulationen, die von Dr. Sebastian Bange angefertigt wurden, gezeigt, um sie mit der gemessenen Verteilung des Linearen Dichroismus zu vergleichen. Für die

Simulationen wurde angenommen, dass es sich bei den Molekülen näherungsweise um lineare Emittter handelt [133]. Zwei unterschiedliche Fälle wurden in den Simulationen untersucht: Die Verteilung des Linearen Dichroismus von Dipolen, welche zufällig im Raum (orange) oder frei in der Probenebene (blau) verteilt sind. Im ersten Fall der im Raum statistisch verteilten Dipole besitzt die Verteilung ein Maximum bei $LD = 0$, das auf ein Plateau abfällt, welches bis zu den Extremwerten bei $LD = \pm 1$ nahezu konstant bleibt. Im Fall der in zwei Dimensionen statistisch verteilten Dipole besitzt die Verteilung ein Maximum nahe der Werte $LD = \pm 1$ und ein Plateau um $LD = 0$ (vgl. Kap. 3.3.1). Es fällt auf, dass das Verhalten des gemittelten Linearen Dichroismus in isolierten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen durch keine dieser beiden simulierten Situationen beschrieben werden kann. Deshalb ist es notwendig, genauer auf die Emissionscharakteristika der isolierten Moleküle einzugehen.

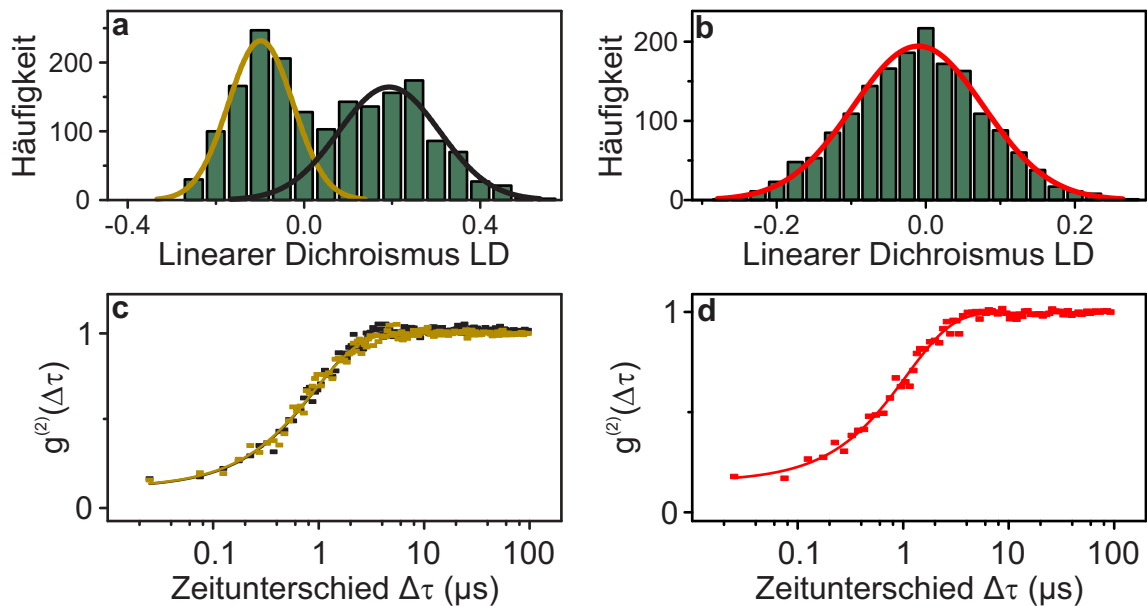


Abbildung 4.9: (a), (b) Histogramme über die Werte des Linearen Dichroismus der beiden Moleküle aus Abb. 4.7; (c) Photonenkorrelation für die beiden Häufungen des Linearen Dichroismus aus dem Histogramm in (a); (d) Photonenkorrelation für das gesamte Histogramm aus (b)

Die Abb. 4.9 zeigt dazu Histogramme über die Werte des Linearen Dichroismus, wie sie in Abb. 4.7b und 4.7d bereits dargestellt sind. In Abb. 4.9a sind zwei sehr gut unterscheidbare Verteilungen in den Werten des Linearen Dichroismus bei $LD = -0,15$ und $LD = 0,25$ erkennbar, die mit zwei Gauß-Kurven (gelb und schwarz) beschrieben werden können. Für das Beispiel aus Abb. 4.7d zeigt das Histogramm in Abb. 4.9b eine breite Verteilung des Linearen Dichroismus zwischen $-0,2 < LD < 0,2$.

Das Histogramm in Abb. 4.9a zeigt zwei voneinander unterscheidbare Populationen des Linearen Dichroismus. Daher ist es möglich, unabhängige Photonenkorrelationsanalysen für beide

Polarisationsrichtungen durchzuführen. Dabei wird der detektierte Photonenstrom nach dem Wert des Linearen Dichroismus bei $LD = 0,05$ getrennt. Die Berechnung der Korrelationskurven erfolgt separat für beide Bereiche. Die entsprechenden Kurven sind zum direkten Vergleich Abb. 4.9c zusammengefasst. Es fällt auf, dass der Verlauf in beiden Fällen nahezu identisch ist, obwohl die Richtung der Emissionspolarisation deutlich unterschiedlich ist. Für das Beispiel in Abb. 4.9b ist es nicht möglich, zwei voneinander nahezu unabhängige Polarisationsrichtungen zu bestimmen, weshalb Abb. 4.9d den Verlauf der Photonenkorrelation für die gesamte Zeitspur zeigt. Alle Korrelationsverläufe können durch eine exponentielle Anpassung angenähert werden, wie es jeweils in der entsprechenden Farbe durchgeführt wurde.

Es wurde bereits mehrmals erwähnt, dass der Lineare Dichroismus während der Untersuchung eines isolierten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküls deutliche Schwankungen zeigt, die im Histogramm über den Linearen Dichroismus zu zwei gut unterscheidbaren Verteilungen (vgl. Abb. 4.9a) bzw. zu einer relativ breiten Verteilung (vgl. Abb. 4.9b) führen. Zur Einordnung der Stärke der gemessenen Fluktuationen ist es möglich, diese mit den erwarteten Fluktuationen aufgrund verschiedener Möglichkeiten des Rauschens im Intensitätssignal zu vergleichen. Eine untere Grenze des Rauschens ist durch das Schrotrauschen aus der Poisson-Statistik der mittleren gemessenen Intensitäten gegeben, das zu Fluktuation im Linearen Dichroismus aufgrund der fehlerbehafteten Größen I_{\perp} und I_{\parallel} führt. Konkret ist das Schrotrauschen demnach gegeben durch $\Delta I_{\parallel,\perp} = \sqrt{I_{\parallel,\perp}}$, aus welchem sich folgender Zusammenhang für die Fluktuationen im Linearen Dichroismus ergibt:

$$\sigma_{LD} = 2 \cdot \frac{I_{\parallel} \cdot \Delta I_{\perp} + I_{\perp} \cdot \Delta I_{\parallel}}{(I_{\parallel} + I_{\perp})^2}. \quad (4.2)$$

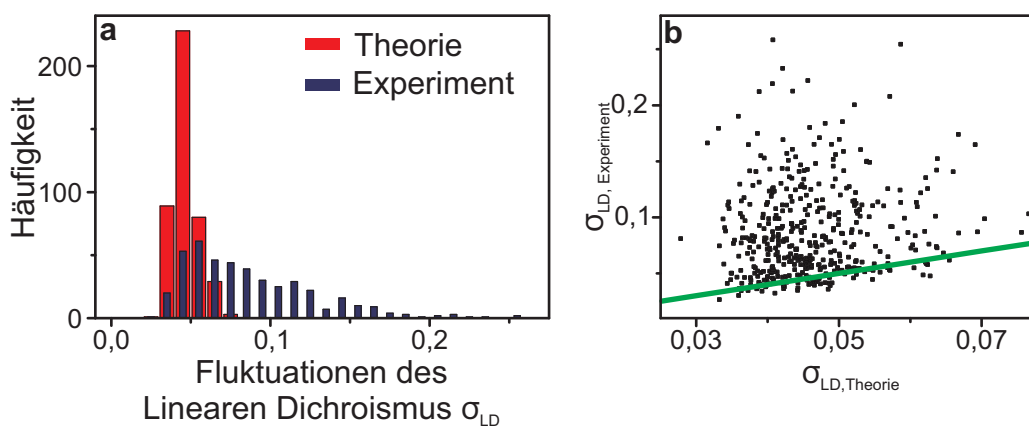


Abbildung 4.10: Untersuchung der Fluktuationen des Linearen Dichroismus: (a) Histogramme über die experimentell bestimmten Werte für σ_{LD} (blau) und die aus dem Schrotrauschen zu erwartenden Fluktuationen (rot); (b) Streudiagramm der Daten aus (a). Über 95% der gemessenen Punkte befinden sich oberhalb der Gerade für $\sigma_{LD, \text{Theorie}} = \sigma_{LD, \text{Experiment}}$ (grün).

Eine Übersicht über die Fluktuationseigenschaften der ca. 460 individuell untersuchten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen aus Abb. 4.8 ist in Abb. 4.10 zusammengefasst. Abbildung 4.10a zeigt dabei ein Histogramm über die Standardabweichungen der einzelnen Spuren des Linearen Dichroismus (blau), die analog zur Vorgehensweise für Abb. 4.9 bestimmt wurden. Die Fluktuationen zeigen eine breite Verteilung von $\sigma_{\text{LD}} = 0,02$ bis über $\sigma_{\text{LD}} = 0,25$.

Im Gegensatz zu den gemessenen Schwankungen des Linearen Dichroismus zeigt das rote Histogramm eine schmale Verteilung der Standardabweichung zwischen $0,02 < \sigma_{\text{LD}} < 0,08$ für alle ca. 460 Moleküle, wie sie aus der Abschätzung durch das Schrotrauschen zu erwarten wären.

Der direkte Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten des Linearen Dichroismus für jedes Molekül ist in Abb. 4.10b als Streudiagramm gezeigt. Die grüne Gerade gibt hierbei den Zusammenhang $\sigma_{\text{LD,Theorie}} = \sigma_{\text{LD,Experiment}}$ an. Über 95% aller untersuchten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle zeigen bereits durch die einfache Annahme, dass das Schrotrauschen für die Fluktuationen im Linearen Dichroismus verantwortlich ist, eine größere Streuung, als zu erwarten war. Dies ist jedoch nur eine untere Grenze für die berechneten Werte der Fluktuationen im Linearen Dichroismus, da weitere Faktoren wie zum Beispiel Fluktuationen in der Anregungsleistung oder Detektorrauschen zu weiteren Erhöhungen der Schwankungen beitragen können.

In diesem Abschnitt konnte somit gezeigt werden, dass die Richtung der Emissionspolarisation in intakten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen nicht über längere Zeit stabil bleibt, sondern sich dynamisch verändert.

4.5 Der Emissionsdipol in irreversibel veränderten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen

Nachdem im letzten Abschnitt nur Moleküle berücksichtigt wurden, deren Emissionsintensität während der gesamten Messdauer einen nahezu konstanten Wert annehmen, wird im Folgenden kurz auf das Verhalten von Molekülen eingegangen, deren Intensität sich während der Untersuchung irreversibel verändert.

Dafür zeigt Abb. 4.11a das Beispiel eines Moleküls, dessen Emissionsintensität zu Beginn bei einem konstanten Wert von 12 kHz liegt und nach einer Untersuchungszeit von $t = 43$ s einen Sprung der Intensität um ein Drittel auf ca. 8 kHz abfällt. Auf diesem Niveau bleibt die Intensität bis zum Ende der Untersuchung konstant. Zeitgleich mit der Änderung der Emissionsintensität zeigt auch der Lineare Dichroismus, der in Abb. 4.11b aufgetragen ist, einen plötzlichen Sprung von $LD = -0,2$ auf $LD = 0,4$.

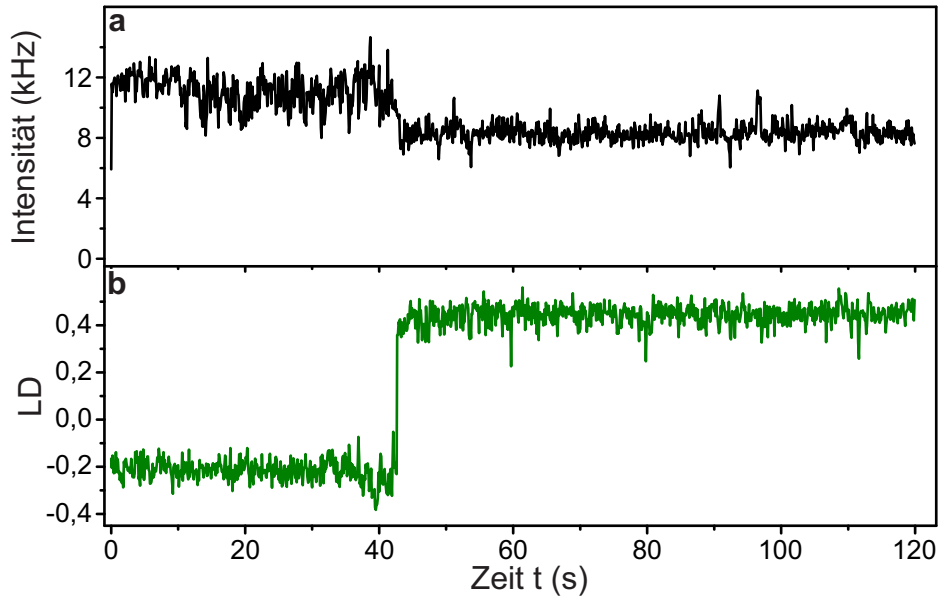


Abbildung 4.11: (a) Intensität eines Beispielmoleküls als Funktion der Zeit; (b) Linearer Dichroismus des Moleküls aus (a): Photomodifikation in beiden Kurven nach ca. $t = 43$ s sichtbar

Diese Messung wurde mit quasi-zirkular polarisiertem Licht durchgeführt, indem, wie bereits in Kap. 4.3 erwähnt wurde, die lineare Polarisation des Lasers mittels elektrooptischen Modulators mit einer Frequenz von 1 kHz gedreht wurde. Ähnlich wie in Abb. 4.9 zeigt Abb. 4.12a zwei Kurven der Photonenkorrelation auf einer Zeitskala von wenigen Nanosekunden bis zu einigen Mikrosekunden vor (grau) und nach (grün) dem Sprung in der Intensität des in Abb. 4.11 gezeigten Moleküls. Es sind leichte Unterschiede in den Verläufen der beiden Kurven zu sehen, jedoch ist es für beide Fälle möglich, diese durch exponentielle Kurven anzunähern.

Die Photonenkorrelation auf längeren Zeitskalen zeigt im vorliegenden Fall auch eine auffällige Veränderung zwischen ihrem Verlauf vor und nach dem Intensitätssprung. In Abb. 4.12b ist diese Korrelation für Zeitunterschiede von bis zu $\Delta\tau = 5$ ms zu sehen. Zu Beginn der Messung (grau) ist der Verlauf der Korrelationskurve näherungsweise flach über die gesamte berechnete Korrelationszeit, bei der im Nebenbild eine nur sehr schwach ausgeprägte Oszillation mit einer Frequenz von $f = 1$ kHz, die der Rotationsfrequenz der Anregungspolarisation entspricht, zu erkennen ist. Die Amplitude dieser Oszillation beträgt ca. $A = 0,01$. Nach dem Intensitätssprung ändert sich das Verhalten der Korrelation und es zeigt sehr deutliche Oszillationen mit derselben Periode und einem Anstieg der Amplitude auf ca. $A = 0,18$.

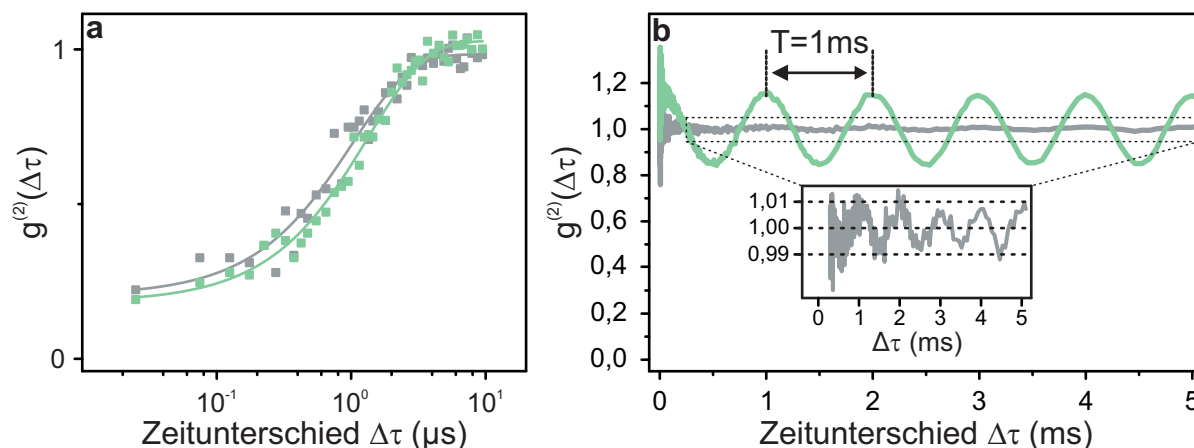


Abbildung 4.12: Photonenkorrelation des Beispielmoleküls aus Abb. 4.11 bei rotierender Anregungspolarisation (Rotationsfrequenz $f_{\text{Rot}} = 1 \text{ kHz}$) bei intaktem (grau) und photomodifiziertem (grün) Molekül: (a) kurze Zeitskalen bis zu $\Delta\tau = 10 \mu\text{s}$; (b) lange Zeitskalen bis zu $\Delta\tau = 5 \text{ ms}$

4.6 Interpretation

Nach der Darlegung aller relevanten Daten zur Untersuchung des Phosphoreszenzemitters $\text{Ir}(\text{piq})_3$ auf Einzelmolekülebene wird die Bedeutung der Ergebnisse im folgenden Abschnitt näher diskutiert.

Die Photonenkorrelation wird in dieser Arbeit unter anderem als Methode vorgestellt, um isolierte metallorganische Emitter von Verunreinigungen in der Umgebung zu unterscheiden. In Abb. 4.4b ist ein Beispiel eines Moleküls gezeigt, bei welchem der Verlauf der Photonenkorrelation bei kurzen Zeitabständen $\Delta\tau \rightarrow 0$ abfällt. Die Zeitkonstante dieses Abfalls wird bei moderater Anregungsleistung des Lasers durch die Phosphoreszenzlebensdauer bestimmt [129]. Im Fall der Messungen zu dieser Arbeit ist diese Annahme gerechtfertigt, da die Anregungsleistung so gewählt wurde, dass noch keine Sättigung in der Intensität als Funktion der Laserleistung auftritt (vgl. Abb. 4.5). Der Verlauf der Wahrscheinlichkeit als Funktion des Zeitabstands $\Delta\tau$ kann durch die exponentielle Kurve aus Gl. (3.5) angenähert werden. Wie bereits in Kap. 3.3.2 beschrieben wurde, ist der Abfall der Photonenkorrelation auf Werte von $g^{(2)} < 0,5$ ein Hinweis darauf, dass das untersuchte Leuchtzentrum aus einem elektronischen System besteht. Im Fall des in Abb. 4.4 gezeigten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküls ergibt sich für die Phosphoreszenzlebensdauer ein Wert von $\tau_{\text{Ph}} = 1,36 \mu\text{s}$. Dies stimmt gut mit bereits veröffentlichten Werten für die Phosphoreszenzlebensdauer von $\text{Ir}(\text{piq})_3$ in Lösung überein, die mit $\tau_{\text{Ph}} \approx 1 \mu\text{s}$ angegeben wurde [82, 126]. Zusätzlich zur Analyse der Phosphoreszenzlebensdauer zeigt der Verlauf der Korrelationskurve, dass es sich im untersuchten Punkt um eine Einzelphotonenquelle handelt, da deutlich ausgeprägtes Photonen-Antibunching vorliegt.

Die Untersuchung der Emissionspolarisation eines Ensembles aus Abb. 4.6 und der zugehörigen Tabelle 4.1 von $\text{Ir}(\text{piq})_3$ und Rhodamin 110, zeigt, dass dieser Phosphoreszenzemitter nicht als einfaches lineares Molekül betrachtet werden kann. Bei Farbstoffen, die als nahezu perfekt lineare Emissionsdipole beschrieben werden können [132], sind deutliche Unterschiede in der Emissionspolarisation als Funktion der Anregungspolarisation zu erkennen, während die Unterschiede in $\text{Ir}(\text{piq})_3$ nur sehr gering ausfallen (vgl. Tab. 4.1). Ein ähnliches Ergebnis zeigt die Statistik der Emissionspolarisation vieler isolierter $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle in Abb. 4.8. Im Mittel sind die Werte des Linearen Dichroismus vieler Moleküle um $LD = 0$ verteilt, wobei einzelne Moleküle deutlich von diesem Wert abweichen. Daraus kann die Folgerung abgeleitet werden, dass die Emission einzelner Moleküle durchaus eine stark ausgeprägte Anisotropie in der Emissionspolarisation aufweist. Mögliche Gründe für die hohe Anisotropie einzelner Moleküle können in der Orientierung dieser in der Matrix liegen, da bei der Messung ausschließlich die Emissionspolarisation in Bezug auf die Probenoberfläche untersucht wird. Durch das Aufschleudern liegen die Moleküle überwiegend parallel zur Oberfläche vor, jedoch können einzelne Moleküle durchaus leicht davon abweichen [134].

Die Diskrepanz zwischen gemessener Verteilung im Linearen Dichroismus aus vielen isolierten Molekülen und den simulierten Verteilungen des Linearen Dichroismus, die ebenfalls in Abb. 4.8 gezeigt sind, macht ebenfalls deutlich, dass ein $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekül nicht durch einen einfachen linearen Dipol angenähert werden kann. Bei Betrachtung der symmetrischen Molekülstruktur in Abb. 4.1 ist diese Beobachtung nicht überraschend. Bereits in symmetrischen fluoreszierenden Ringmolekülen konnte gezeigt werden, dass die Richtung der Emissionspolarisation innerhalb eines Moleküls über die Beobachtungszeit nicht festgelegt ist. Diese ändert sich mit jeder Anregung, so dass im Mittel eine isotrope Emission nachgewiesen werden kann [95].

Der Vorteil des phosphoreszierenden $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküls im Vergleich zu den erwähnten Ringmolekülen ist es, dass die Lokalisierung der Anregung auf nur drei definierte Liganden eingeschränkt ist. Je nach Orientierung des Moleküls im Hinblick auf die Richtung des Strahlteilers in der Detektion ist es somit möglich, die unterschiedlichen Polarisationsrichtungen zu bestimmen. Dies wird durch das Beispiel in Abb. 4.9a deutlich. Es zeigt zwei sehr gut unterscheidbare Verteilungen des Linearen Dichroismus und somit definierte Richtungen der Emissionspolarisation des isolierten Moleküls. Es sind mehrere Möglichkeiten denkbar, wie diese deutlich unterscheidbaren Verteilungen entstehen können. Durch die plötzlichen und zufällig verteilten Sprünge des Linearen Dichroismus, wie sie in Abb. 4.7c gezeigt sind, ist es ausgeschlossen, dass Rotationen des Moleküls in der Matrix für die Änderungen verantwortlich sind. In diesem Fall wäre ein sich mit der Zeit kontinuierlich ändernder Linearer Dichroismus zu erwarten. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass sich der angeregte Zustand, welcher für die Emission zuständig ist, im Lauf der Untersuchungszeit ändert, indem die Lokalisierung über größere Teile des gesamten Mole-

küls ausgedehnt wird oder Teile durch Veränderungen innerhalb eines Liganden, an dem die Lokalisierung stattfindet [120], verändert werden. Diese Annahme kann durch Abb. 4.9c ausgeschlossen werden, da der Verlauf der Photonenkorrelation für beide Polarisationsrichtungen identisch ist. Damit wird deutlich, dass der elektronische Ursprung des angeregten Zustands, aus dem die Phosphoreszenz entstammt, für beide Polarisationsrichtungen identisch mit einer Phosphoreszenzlebensdauer von $\tau_{\text{Ph}} = 0,95 \mu\text{s}$ ist. Dies und die Tatsache, dass der Lineare Dichroismus während der Untersuchung sichtbare Sprünge aufweist, stützt die Annahme, dass die Liganden in $\text{Ir}(\text{piq})_3$ grundsätzlich identisch sind und es bei intaktem Molekül nicht festgelegt ist, welcher Ligand in Kombination mit dem Iridiumatom im Metall-Liganden-Komplex zur Emission beiträgt. Dieser Prozess ist zusammenfassend in Abb. 4.13 skizziert, indem den beiden Verteilungen aus Abb. 4.9a je eine Emissionspolarisationsrichtung zugewiesen wird.

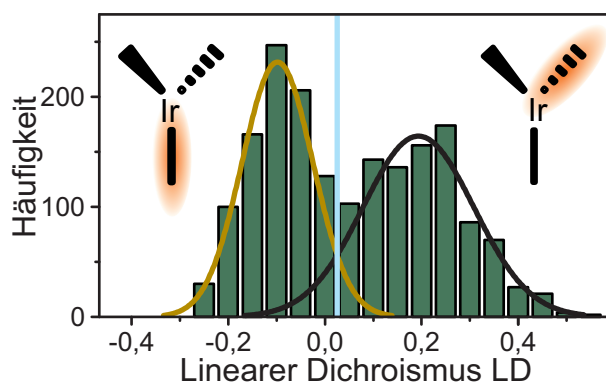


Abbildung 4.13: Histogramm aus Abb. 4.9a und Schema eines $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküls mit zwei diskreten Emissionsrichtungen

Die Unterscheidung in zwei erkennbare Verteilungen des Linearen Dichroismus ist für das Molekül in Abb. 4.9b nicht möglich, da vermutlich die Orientierung des Moleküls zum Strahlteiler ungünstig ist, um verschiedene Polarisationsrichtungen zu erkennen. Der Abfall ist jedoch auch monoexponentiell, was auf eine emittierende Einheit schließen lässt. Die Phosphoreszenzlebensdauer ergibt einen Wert von $\tau_{\text{Ph}} = 1,09 \mu\text{s}$ und ist somit leicht unterschiedlich zu eben genannten Beispielen. Der Unterschied in den Phosphoreszenzlebensdauern zwischen den beobachteten Molekülen lässt sich unter anderem durch Unterschiede in der Umgebung erklären. Durch die Rigidität der Matrix werden strahlende und nichtstrahlende Raten des Triplett-Zustands in den Molekülen beeinflusst [128]. Da diese Rigidität innerhalb des Polymerfilms leicht unterschiedlich sein kann, ist die Streuung in der Lumineszenzlebensdauer zwischen einzelnen Molekülen zu erklären. Die gemittelte Phosphoreszenzlebensdauer mehrerer $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküle im Film beträgt dabei $\tau_{\text{Ph, Mittel}} = 1,05 \mu\text{s}$ und stimmt sehr gut mit bereits veröffentlichten Daten überein [126].

Bei Betrachtung der Schwankungen im Linearen Dichroismus in Abb. 4.10 ist auffällig, dass

diese in nahezu allen Molekülen stärker ausgeprägt ist, als allein durch das Schrotrauschen der Detektoren zu erwarten wäre. Dies spricht dafür, dass sich die Lokalisierung in allen Molekülen dynamisch bei jeder Anregung ändert, obwohl die unterschiedlichen Emissionsrichtungen nicht unbedingt im Histogramm des Linearen Dichroismus zu sehen sind. Ein Beispiel für ein Molekül dieser Art ist in Abb. 4.7b und Abb. 4.9b zu sehen. Bereits im Verlauf des Linearen Dichroismus als Funktion der Zeit ist zu sehen, dass keine wirklichen Plateaus ausgebildet werden, sondern die Emissionspolarisation sehr schnell variiert. Dies hat eine breite Verteilung des Linearen Dichroismus zur Folge, wie es im Histogramm zu sehen ist.

Durch den symmetrischen Aufbau des Moleküls konnte für intakte Moleküle gezeigt werden, dass der Emissionsdipol aufgrund der Lokalisierung des Exzitons zwischen dem Metall und einem der drei Liganden mit der Zeit fluktuiert. Dies ist in Abb. 4.14 zusammenfassend skizziert. Welcher der Liganden nach isotroper Anregung im Metall-Liganden Komplex für die Emission verantwortlich ist, kann nicht vorhergesehen werden.

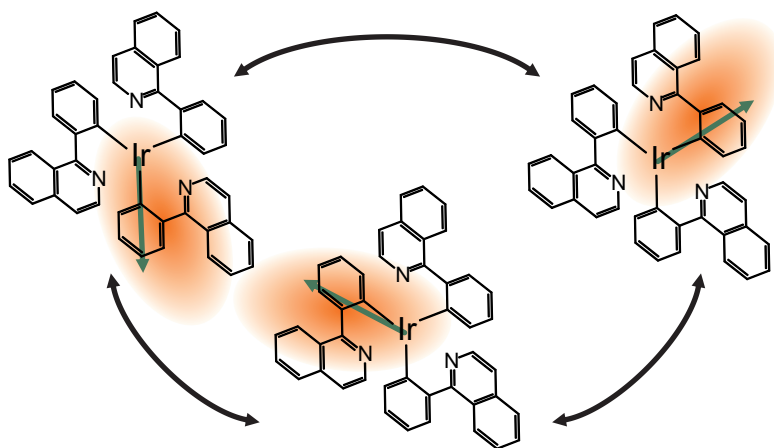


Abbildung 4.14: Möglichkeiten der dynamischen Lokalisierung des Emissionsdipols in isolierten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen

Bei Molekülen, die während der Untersuchungsdauer durch photochemische Prozesse irreversibel verändert werden, wie das Beispiel aus Abb. 4.11 zeigt, ist ebenfalls sichtbar, dass die Emissionspolarisation bei Veränderung des Moleküls einen Sprung aufweist. Dies deutet darauf hin, dass das Molekül teilweise zerstört wurde und der zerstörte Ligand an der Emission beteiligt war. Die Intensität fällt um ca. 33% mit einer zeitgleich plötzlichen Änderung der Emissionspolarisation ab. Durch die Tatsache, dass die Emissionsintensität in Molekülen direkt proportional zum Absorptionsquerschnitt ist, falls durch die Änderung dessen keine weiteren photophysikalischen Änderungen auftreten, ist dieser Abfall durch photoinduzierte Modifikation eines der Liganden im $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekül zu erklären, der nicht länger an der Absorption bzw. Emission beteiligt sein kann. Nach der Modifikation des Moleküls sind die photophysikalischen

Eigenschaften daher verändert. So zeigt der Vergleich der Phosphoreszenzlebensdauern eine Veränderung von $\tau_{\text{PH}} = 1,26 \mu\text{s}$ für den Bereich zwischen $t = 0 - 43 \text{ s}$ zu $\tau_{\text{PH}} = 1,02 \mu\text{s}$ nach dem Sprung. Zusätzlich ist die Veränderung in der Umgebung auch ein potentieller Grund für die messbaren Unterschiede in der Phosphoreszenzlebensdauer [128].

Eine weitere Änderung der Eigenschaften ist in der Photonenkorrelation auf längeren Zeitskalen bis zu 5 ms zu erkennen. Diese gibt Aufschluss über die Fähigkeit des Moleküls, Licht zu absorbieren. Zu Beginn der Messung ist im Verlauf der Korrelation nur eine leichte Oszillation mit einer Amplitude von ca. $A = 0,01$ zu erkennen und einer Frequenz, die der des elektrooptischen Modulators, welcher die Polarisation der Anregung dreht, entspricht. Dies ist ein Hinweis für die nahezu perfekt isotrope Absorption von Licht in isolierten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Molekülen. Durch die symmetrische Form des Moleküls war dieses Resultat zu erwarten, jedoch widerspricht es sehr deutlich den Ergebnissen von Vacha und Mitarbeitern [122]. Diese folgern aus ihren Untersuchungen, dass das isolierte Molekül sehr stark anisotrop absorbiert, wobei in der Veröffentlichung bei der Darstellung der Phosphoreszenzintensität als Funktion der Polarisationsrichtung des Laser keine Werte auf der y-Achse angegeben wurden. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den in der Arbeit vorgestellten Ergebnissen zeigt jedoch, dass intakte Moleküle durchaus eine sehr geringe Modulation zeigen können, obwohl diese nahezu isotrop absorbieren. Die Ergebnisse der hier vorgestellten Messungen entsprechen daher weitestgehend den Veröffentlichungen an metallorganischen Molekülen, die eine isotrope Absorption mit anschließender schneller Lokalisierung der Anregung zeigen [120].

Nach dem Intensitätssprung bei ca. $t = 43 \text{ s}$ weist die Photonenkorrelation jedoch deutliche Oszillationen mit einer Amplitude von ca. $A = 0,18$ auf, deren Frequenz der Rotationsfrequenz des elektrooptischen Modulators entsprechen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Absorption des Anregungslichtes nach der Modifikation nicht mehr isotrop stattfinden kann. Aus der Amplitude der Oszillation lässt sich dabei auf den Grad der Anisotropie des Moleküls in der Anregung schließen.

Nach Gl. 3.1 ist es möglich, die Emissionsintensität als Funktion des Anregungswinkels α durch den Zusammenhang [135]

$$I(\alpha) = I_0 \cdot (1 + M \cdot \sin(2\alpha + \phi)) \quad (4.3)$$

zu beschreiben, wobei I_0 der mittleren Intensität des Moleküls entspricht, ϕ die Phase des Moleküls im Vergleich zur Richtung der Polarisation des Anregungslasers ist und M die Modulationstiefe des Moleküls angibt.

Die Autokorrelationsfunktion 2. Ordnung lässt sich für einen Intensitätsverlauf, wie er in

Gl. (4.3) gegeben ist, zu folgendem Zusammenhang vereinfachen:

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \Delta\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = 1 + \frac{M^2}{2} \cos(\Delta\tau). \quad (4.4)$$

Daraus ist ersichtlich, dass es möglich ist, die Amplitude der Korrelationsfunktion $M^2/2$ mit der Anisotropie in der Anregung M eines isolierten Moleküls direkt zu verknüpfen.

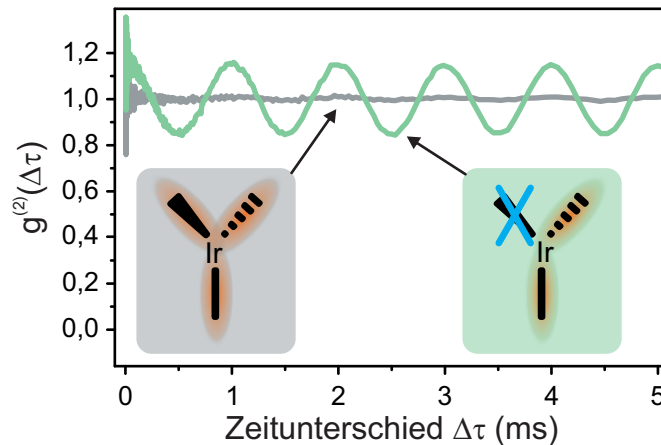


Abbildung 4.15: Veranschaulichung der möglichen Ursache für plötzliche Änderungen der Photonenkorrelation innerhalb eines isolierten $\text{Ir}(\text{piq})_3$ -Moleküls durch Photomodifikation

Für das gezeigte Beispiel in Abb. 4.12b ergibt sich damit für die Anisotropie durch die sehr schwache Oszillation vor dem Sprung ein Wert von $M_{\text{vor}} = 0,11$, das auf einen nahezu perfekt isotropen Emittter hindeutet, während sich der Wert für die Anisotropie des Emitters auf $M_{\text{nach}} = 0,58$ ändert, nachdem sich das Molekül deutlich verändert hat.

Wie bereits erwähnt wurde, ist dieser Wert für die Anisotropie ein Hinweis auf Photooxidation von Teilen des Moleküls, so dass nicht mehr alle Liganden um das Iridiumatom aktiv an der Absorption beteiligt sein können. Dies ist in Abb. 4.15 zusammengefasst mit den entsprechenden Skizzen der beteiligten Liganden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Photonenkorrelation eine leistungsstarke Methode ist, um isolierte, schwach leuchtende Phosphoreszenzemitter zu untersuchen. Des Weiteren ist es durch die Photonenkorrelation möglich, innerhalb kurzer Untersuchungszeiten die Anregungsanisotropie eines isolierten organischen Halbleiters zu bestimmen. Im Gegensatz zu früheren Messungen, in denen aufgrund der verwendeten Messtechnik eine lange Integrationszeit nötig war, um die Modulationstiefe zu bestimmen [24, 134, 136], bietet diese Technik die Möglichkeit, dies durch kürzere Untersuchungszeiten zu messen und damit unter anderem auch Photooxidation in organischen Halbleitern zu untersuchen, da in diesem Fall die Lumineszenz beeinflusst wird. Eine Alternative zur Bestimmung der Modulationstiefe bietet die Berechnung des Linearen

Dichroismus für die Anregung einzelner organischer Halbleiter. Diese wird ebenfalls durch die Gleichung (3.3) bestimmt, jedoch werden die Moleküle im Gegensatz zur verwendeten Methode durch Laserlicht zweier orthogonaler Anregungspolarisationen beleuchtet und die Lumineszenzintensität der Moleküle im Hinblick auf die Anregungspolarisation getrennt [95, 137, 138]. Der Nachteil hierbei ist jedoch, dass der Lineare Dichroismus für einzelne beobachtete Moleküle auch von der relative Lage des Moleküls im Vergleich zu den beiden Anregungspolarisationsrichtungen abhängt. Dadurch lassen sich aussagekräftige Schlüsse nur in Verbindung mit weiteren Molekülen in der statistischen Verteilung des Linearen Dichroismus ziehen.

Kapitel 5

Dunkelzustände in Einzel- und Mehrkettenaggregaten organischer Polymere

Nach der Beobachtung der Phosphoreszenz im vorigen Kapitel wird in diesem Kapitel die Verwendung der Photonenkorrelation zur Untersuchung von fluoreszierenden Materialien, wie z.B. Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) gezeigt. Hierbei liegt der Fokus auf dem Einfluss des in diesem Fall Lumineszenz unterdrückenden Triplett-Zustands auf die photophysikalischen Eigenschaften der Polymere. Insbesondere wird vorgestellt, dass die Ausbildung des Triplett-Zustands in Mehrkettenaggregaten nicht länger beobachtet werden kann. Diese Ergebnisse wurden zu großen Teilen in den Veröffentlichungen [139–142] dargestellt und diskutiert.

5.1 Fluoreszenz in Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT)

Ein sehr bekannter und bereits für viele Jahre untersuchter Vertreter der organischen Polymere ist das Poly(3-Hexylthiophen), dessen Struktur in Abb. 5.1 gezeigt ist. Sowohl die Synthese des Polymers ist bereits seit mehreren Jahrzehnten ein Thema und wird bis in die aktuelle Zeit in der Forschung untersucht [143–146], als auch die photophysikalischen Eigenschaften stehen seit vielen Jahren sehr stark im Fokus der Untersuchungen dieses Materials.

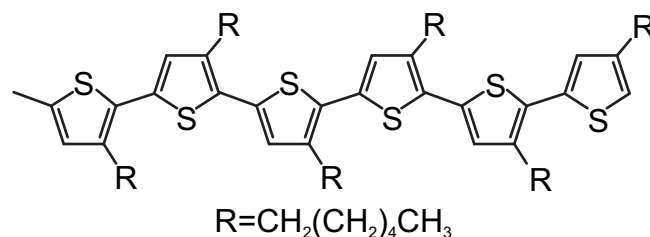


Abbildung 5.1: Struktur des Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT)

Seit fast zwei Jahrzehnten ist P3HT ein Teil der Forschung als optisch aktives Material optoelektronischer Bauteile wie zum Beispiel organischer Feldeffekttransistoren [11] und organischer Solarzellen [12,147–150], aber auch als Sensor für biologische Systeme [151,152] und neuerdings als Ersatz für degenerierte Netzhaut in Säugetieren [153].

Darüber hinaus sind konjugierte Polymere nicht nur für anwendungsorientierte Forschung von Bedeutung. Es bietet außerdem die Möglichkeiten, wichtige Erkenntnisse zu optischen Eigenschaften von Polymeren in Abhängigkeit von Morphologie und Umgebung zu erlangen und diese durch geeignete Techniken zu beeinflussen [135,154–156].

So ist P3HT ein ausgezeichnetes Beispiel, um die photophysikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Morphologie zu untersuchen. Die Reinheit der Synthese ist ausschlaggebend für die optischen Eigenschaften des Materials. So zeigt eine Mischung aus P3HT und weiteren organischen Molekülen, wie sie für organische Solarzellen genutzt werden, ebenfalls deutliche Vorteile in der Leistungsfähigkeit der Bauteile für den Fall, dass die Polymerketten eine hohe Reinheit aufweisen [148].

Der Grad an Regioregularität (Anordnung der Seitenketten am Thiophenrückgrat) bestimmt die optischen Eigenschaften des Materials [157]. So konnte bereits gezeigt werden, dass die Absorptionsenergie deutlich von der Morphologie der Polymerketten abhängt [158]. Bei hoher Regioregularität bilden sich im geschlossenen Film teilkristalline Bereiche aus, indem sowohl die Thiophenringe benachbarter Polymerketten planarisieren und die π -Systeme der Ketten zu einer zweidimensionalen Ebene stapeln [69,159] und sich zusätzlich die Seitenketten in die Struktur einpassen [73,160,161].

Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen den optischen Eigenschaften und der Morphologie von Polymeren hat sich in den letzten Jahren die Einzelmolekülspektroskopie als wichtige Technik herausgestellt. So konnte für verschiedene Polymere gezeigt werden, dass die Fluoreszenz deutlich von der Morphologie abhängt [39,65,162–165].

Bereits seit langer Zeit wird die Forschung von der Fragestellung bestimmt, welche Bereiche in einem Polymer Licht absorbieren und welche Prozesse für den Transfer der absorbierten Energie eine Rolle spielen [166]. Außerdem ist noch nicht hinreichend erforscht, welche Zusammenhänge zwischen effizientem Energietransfer und der Fluoreszenzunterdrückung bestehen, die besonders für die Forschung an organischen Solarzellen eine Rolle spielen. Für eine optimale Ausbeute muss die Energie effizient im Material transportiert werden, aber gleichzeitig können Dunkelzustände (z.B. Triplett- oder Ladungstransfer-Zustände) die Energie aufnehmen, welche damit für den Betrieb der Bauteile verloren geht [167–169].

5.2 Fluoreszenzsättigung in Einzelkettenaggregaten von P3HT

In diesem Kapitel wird die Untersuchung der Fluoreszenzintensität von in Lösung befindlichen und in PMMA isolierten, geordneten P3HT-Ketten durch Variation des Molekulargewichts durchgeführt. Dafür wird das kommerziell erhältliche P3HT¹ mittels Gel-Permeations-Chromatographie behandelt und eine Serie von unterschiedlichen Molekulargewichten hergestellt.

Probennummer	1	2	3	4	5	6
M_n [kDa]	19	35	55	71	90	110
PDI	1,56	1,2	1,11	1,09	1,09	1,09

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Proben verschiedener Molekulargewichte (M_n) und den entsprechenden Polydispersitäten (PDI)

Die Proben mit den verschiedenen zahlengemittelten Molekülmassen $M_n = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i}$ sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst und umfassen im Bereich zwischen $M_n = 19 - 110$ kDa demnach etwa eine Größenordnung im Molekulargewicht. Die Werte für das Molekulargewicht werden durch Gel-Permeations-Chromatographie gegen einen Polystyrol-Standard gemessen. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Werte für das Molekulargewicht bei P3HT sehr gut vergleichbar sind mit ermittelten Werten aus komplementären Techniken [170], da die Steifigkeit von P3HT und Polystyrol vergleichbar ist. N_i entspricht hierbei der Anzahl an Polymeren der Masse M_i . Zusätzlich ist in der Tabelle die jeweilige Verteilung der Molekulargewichte $PDI = \frac{M_w}{M_n}$ angegeben, wobei $M_w = \frac{\sum_i M_i^2 N_i}{\sum_i M_i N_i}$ das Gewichtsmittel der Polymerketten ist. Eine wohldefinierte Probe mit einem festen Molekulargewicht entspricht demnach einer Polydispersität von $PDI = 1$. Damit ist aus der Tabelle ersichtlich, dass die zu untersuchenden Proben mit Polydispersitäten von $PDI < 1,2$ jeweils nur eine geringe Verteilung an Kettenlängen beinhalten und es so möglich ist, die photophysikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Kettenlänge zu bestimmen. Lediglich die Proben mit geringstem Molekulargewicht zeigen eine etwas erhöhte Polydispersität. Unter Berücksichtigung des Molekulargewichts einer Monomereinheit für P3HT $M_{\text{Monomer}} = 166$ Da ist es somit möglich, die mittlere Anzahl der Monomere innerhalb einer Polymerkette abzuschätzen. Diese Anzahl variiert für die vorliegende Untersuchung zwischen $N \approx 100$ und $N \approx 600$. In Kap. 2.1 wurde bereits gezeigt, dass sich Chromophore über mehrere Wiederholeinheiten erstrecken und sich somit eine große Zahl von Chromophoren auf

¹ Merck KGaA SP001 lisicon®

einem Polymer dieser Kettenlänge ausbilden können [171].

Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Anzahl der unabhängig emittierenden Chromophore in einer nichtpolaren Matrix auf ca. 3 – 8 unterscheidbare Einheiten abgeschätzt werden kann und dies in PMMA auf eine einzelne Einheit weiter reduziert wird [139]. Somit weisen diese Untersuchungen eine starke Wechselwirkung zwischen den Chromophoren auf isolierten Polymerketten nach. Außerdem konnte durch bisherige Photonenstatistikmessungen gezeigt werden, dass nach Einbettung isolierter P3HT-Moleküle in die oben erwähnte nichtpolare Matrix die Lumineszenzunterdrückung durch verschiedene Mechanismen beschrieben werden kann [141]. Zum Einen ist es möglich, die Fluoreszenz eines Teils der Polymerkette gänzlich zu unterdrücken, so dass die Anzahl der Emittier deutlich abnimmt. Zum anderen kann die Fluoreszenz über die gesamte Kette teilweise unterdrückt, mit der Folge, dass alle Emittier weiter Licht aussenden, diese jedoch im Mittel dunkler sind.

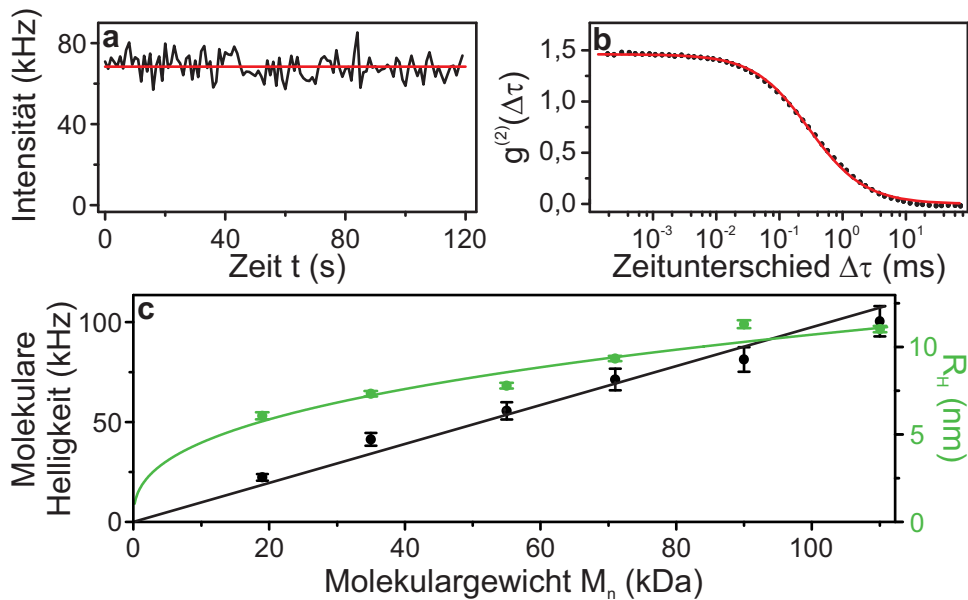


Abbildung 5.2: Molekulare Helligkeit und hydrodynamischer Radius als Funktion des Molekulargewichts mittels Fluoreszenz-Korrelationsspektroskopie der in Toluol gelösten P3HT-Ketten: (a) Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit; (b) Korrelationskurve, die nach Gl.(2.11) aus (a) bestimmt wird; (c) Molekulare Helligkeit nach Gl. (5.2) mit linearer Anpassung (schwarz) und hydrodynamischer Radius R_H mit Anpassung mittels eines Potenzgesetzes (grün) als Funktion des Molekulargewichts

Eine optische Methode zur Kontrolle und zum Nachweis der unterschiedlichen Kettenlängen ist die Bestimmung der *Molekularen Helligkeit* von Polymeren, bei welchen die Wechselwirkung zwischen den Chromophoren perfekt unterdrückt ist und diese sich somit nicht beeinflussen. Dieser Fall ist bei der Einbettung der Moleküle in eine Matrix nicht gegeben, wie bereits von Thiessen und Mitarbeitern gezeigt werden konnte [139]. Deshalb werden für diese Messung die Polymere in Lösung gebracht. Dafür wird P3HT in Toluol gelöst und mittels Fluoreszenz-

Korrelationspektroskopie untersucht [53].

Die Abbildungen 5.2a und b zeigen ein Beispiel zur Bestimmung der Molekularen Helligkeit einer Probe mit einem Molekulargewicht von $M_n = 110$ kDa. Dabei zeigt Abb. 5.2a die gemessene Fluoreszenzintensität der Probe in Lösung I_{PL} als Funktion der Zeit, die während der Beobachtung einen nahezu konstanten Wert von $\langle I_{\text{PL}} \rangle = 68,4$ kHz beträgt.

Dies ist jedoch noch nicht ausreichend, um die Molekulare Helligkeit der Polymerketten zu bestimmen, da die Konzentration der P3HT-Moleküle in der Lösung noch unbekannt ist. Eine Korrelationsanalyse der Intensitätsspur, die mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion 2. Ordnung (vgl. Gl. (2.11)) durchgeführt wird, liefert einen Verlauf, wie er in Abb. 5.2b gezeigt ist. Dieser Verlauf entsteht durch das Blinken der Emissionsintensität aufgrund durch den Fokus diffundierender Moleküle und wird anhand des zweidimensionalen Diffusionsmodells analysiert. Das Ergebnis des Modells liefert folgenden Zusammenhang zwischen Amplitude der Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\Delta\tau)$ und Anzahl der Moleküle N , die sich gleichzeitig im Fokus befinden [79,172]:

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = \frac{1}{N} \cdot \left(1 + \frac{\Delta\tau}{\tau_D}\right)^{-1}. \quad (5.1)$$

Hierbei beschreibt τ_D die Diffusionszeit der Polymerketten in der Lösung und damit die mittlere Verweildauer der Moleküle im Anregungsfokus des Lasers.

Die Molekulare Helligkeit der Polymerkette ist damit gegeben durch

$$I_{\text{Mol}} = \frac{\langle I_{\text{PL}} \rangle}{N}. \quad (5.2)$$

Die Abhängigkeit der Molekularen Helligkeit für P3HT als Funktion des Molekulargewichts ist in Abb. 5.2 gezeigt, welcher nach der vorgestellten Methode bestimmt wurde. Es ist sehr deutlich ein linearer Zusammenhang zu erkennen.

Zusätzlich zur Molekularen Helligkeit zeigt Abb. 5.2c auch den hydrodynamischen Radius R_H der isolierten Moleküle in Lösung als Funktion des Molekulargewichts der Polymere. Dieser lässt sich nach der Stokes-Einstein-Beziehung aus dem Diffusionskoeffizienten, welcher wiederum von der Diffusionszeit τ_D abhängt, bestimmen. Die Korrelationskurven zu allen Molekulargewichtspalten sowie die Herleitung des hydrodynamischen Radius R_H sind in Anhang B zusammengefasst. Aus der Rechnung ergibt sich für ein in Lösung kugelförmiges Molekül ein erwarteter Zusammenhang zwischen dem hydrodynamischen Radius R_H und dem Molekulargewicht M_n von

$$R_H \propto M_n^{\frac{1}{3}}. \quad (5.3)$$

Die rote Kurve zeigt eine Anpassung an die Messpunkte mit Hilfe eines Potenzgesetzes. Der Exponent kann mit 0,37 angegeben werden, was sehr gut den theoretischen Erwartungen ent-

spricht.

Die Beobachtungen aus den Fluoreszenz-Korrelationsmessungen legen den Schluss nahe, dass die Behandlung der Polymerketten mittels Gel-Permeations-Chromatographie erfolgreich war. Der gewünschte Unterschied in den Molekülmassen der Polymere wurde erzeugt und diese sind durch den zusätzlichen Bearbeitungsschritt keinem chemischen Zerstörungsprozess ausgeliefert worden.

Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich die Fluoreszenzintensität als Funktion der Kettenlänge verhält, wenn sich die Moleküle nicht wie bereits beschrieben in Lösung, sondern isoliert in einer Matrix befinden. Aus früheren Veröffentlichungen ist bekannt, dass die einzelnen P3HT-Ketten in der PMMA-Matrix sehr geordnet vorliegen, weshalb sie im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Einzelkettenaggregate des Materials bezeichnet werden. Außerdem wird beschrieben, dass es sich hierbei um Einzelphotonenemitter handelt, also die vielen Chromophore der Polymerkette sehr effiziente Wechselwirkung zeigen [139].

Zur Bestimmung der durchschnittlichen Helligkeit von Einzelkettenaggregaten aus P3HT wird daher die Oberfläche der Probe abgerastert und die Fluoreszenz der Polymerketten detektiert. Die Anzahl der innerhalb beugungsbegrenzter Punkte detektierten Photonen gibt dabei den Wert für die Helligkeit der Moleküle an.

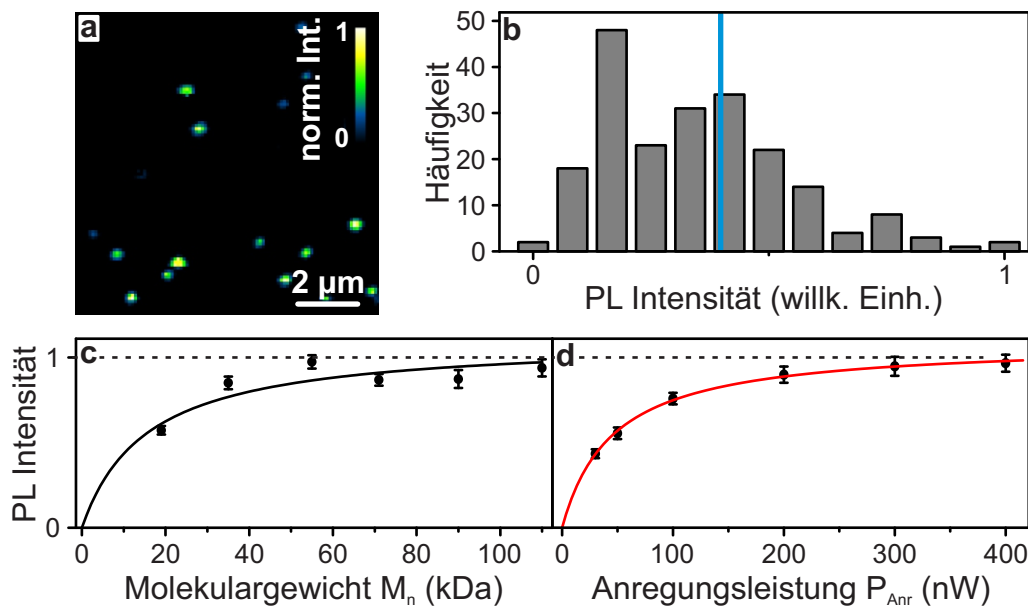


Abbildung 5.3: Sättigung der Fluoreszenzintensität für isolierte P3HT-Ketten in PMMA: (a) Fluoreszenzbild einer Probe mit beugungsbegrenzten Punkten; (b) Histogramm und Mittelwert (blau) über die Helligkeit von ca. 200 Punkten; (c) Verlauf der mittleren Fluoreszenzintensität als Funktion des Molekulargewichts bei konstanter Anregungsleistung; (d) Verlauf der mittleren Fluoreszenzintensität als Funktion der Anregungsleistung bei konstantem Molekulargewicht von $M_n = 55$ kDa (Anpassungen in (c) und (d) entsprechen dem Verlauf aus Gl. (5.4))

Ein Lumineszenzbild der abgerasterten Oberfläche ist in Abb. 5.3a zu sehen. Es zeigt beugungsbegrenzte leuchtende Punkte auf einem dunklen Hintergrund. Die Verteilung von ca. 200 Polymeren ist beispielhaft für die Probe mit einem mittleren Molekulargewicht von 71 kDa in Abb. 5.3b dargestellt. Zusätzlich ist der Mittelwert des Histogramms angedeutet. Durch unterschiedliche Konformationen und leicht variierenden Kettenlängen der Polymere ist die Verteilung der Helligkeiten isolierter Ketten innerhalb einer Molekulargewichtsprobe verbreitert. Abbildung 5.3c zeigt eine Zusammenfassung der durchschnittlichen Helligkeit $\langle PL \rangle$ gemeinsam mit dem Standardfehler der jeweils ca. 200 isolierten Polymerketten in Abhängigkeit des Molekulargewichts. Im Gegensatz zu den ungeordneten Molekülen in der Lösung ist hier kein linearer Zusammenhang erkennbar, sondern ein deutliches Sättigungsverhalten, welches sehr gut durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden kann:

$$\langle PL(x) \rangle \propto x \left(1 + \frac{x}{k} \right)^{-1} \quad (5.4)$$

mit einer Konstante k als Asymptote der Kurve.

Derselbe Zusammenhang gilt bei Betrachtung der Fluoreszenzintensität als Funktion der Anregungsleistung, wie es in Abb. 5.3d für die Probe mit dem mittleren Molekulargewicht von 55 kDa aufgetragen ist. Hierbei wurde die Anregungsleistung des Lasers über eine Größenordnung zwischen $P_{\text{Anr}} = 40 - 400$ nW variiert.

5.3 Charakterisierung der P3HT-Moleküle anhand von Emissionsenergie und Photonenkorrelation

Im vorherigen Kapitel wurde die Intensitätssättigung in isolierten P3HT-Ketten festgestellt. Dieses Sättigungsverhalten als Funktion der Molekülmasse von P3HT in der PMMA-Matrix gilt es nun genauer zu untersuchen. Dafür sind zunächst für die verschiedenen Molekulargewichtsproben vergleichende Messungen hinsichtlich der Emissionsenergie und der Photonenstatistik nötig, um die Photophysik der Polymerketten unterschiedlicher Molekülmassen zu charakterisieren.

Beispielhaft für diese Untersuchung sind zwei Einzelmolekülspektren in Abb. 5.4a von kurzen (grün) und langen (rot) P3HT-Ketten gezeigt. Ähnlich wie bereits in der Literatur für verschiedene Konformationen der isolierten P3HT-Ketten in unterschiedlich polaren Matrizen gezeigt ist [139], gibt es Unterschiede im Emissionsspektrum zwischen den kurzen und langen Polymerketten in der polaren Matrix PMMA. Es fällt auf, dass das Spektrum der kurzen Polymerkette mit dem Spektrum der ungefalteten Ketten in einer nichtpolaren Matrix sehr gut übereinstimmt [139], während die lange Polymerkette das Spektrum der gefalteten Kette in

PMMA sehr gut wiedergibt. Dabei stimmen nicht nur die spektralen Positionen, sondern auch die Breite der Spektren in beiden Fällen sehr gut.

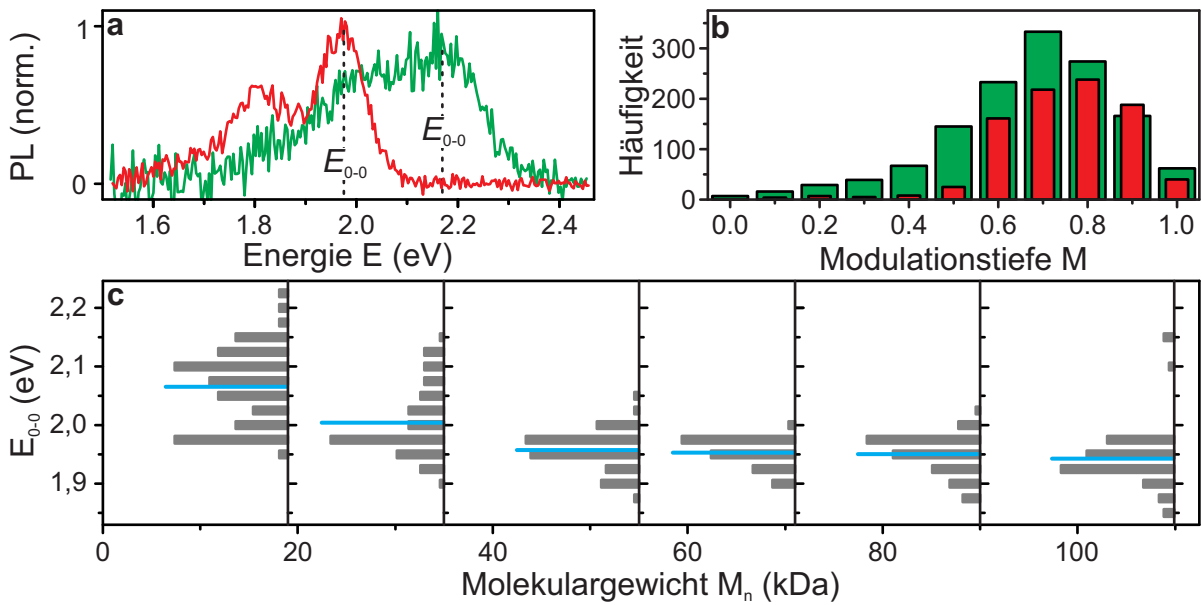


Abbildung 5.4: (a) Einzelmolekülspektren einer kurzen (grün) und einer langen (rot) P3HT-Kette in PMMA mit der jeweiligen Energie des (0-0)-Übergangs E_{0-0} ; (b) Histogramme über die Modulationstiefe M der Anregungspolarisation für jeweils ca. 1000 isolierte kurze (grün) und lange (rot) Polymerketten; (c) Histogramme der Übergangsenergien E_{0-0} für sechs verschiedene Molekulargewichte des P3HT und die Mittelwerte der Verteilungen (blau)

Zur Untersuchung der Herkunft dieser Unterschiede wurden Fluoreszenzspektren von jeweils ca. 100 Molekülen der unterschiedlichen Molekulargewichte untersucht und im Histogramm über die Übergangsenergien in Abb. 5.4c zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass bei den Proben mit niedrigem Molekulargewicht von unter ca. 45 kDa die Emission eine bimodale Verteilung bei ca. $E_{0-0} = 2,15$ eV und $E_{0-0} = 1,95$ eV zeigt, während bei den langkettigen Polymeren die Population bei höheren Emissionsenergien verschwindet. Der Mittelwert der jeweiligen Verteilung in der Emissionsenergie ist ebenfalls in der Abbildung angedeutet und verschiebt sich zwischen den kurzen Polymeren mit $M_n = 19$ kDa und den Polymeren mit mittlerem Molekulargewicht von $M_n = 55$ kDa von $E_{0-0, \text{Mittel}} \approx 2,07$ eV zu $E_{0-0, \text{Mittel}} \approx 1,95$ eV. Dieser Wert für die Übergangsenergien bleibt bis zu den längsten untersuchten Polymeren nahezu konstant. Der Wert für die Übergangsenergien, sowohl der kurzen Polymerketten in PMMA als auch der ungefalteten Ketten in einer nichtpolaren Matrix, beträgt jeweils näherungsweise $E_{0-0} = 2,1$ eV [139]. Dies entspricht sehr gut den simulierten Werten der Übergangsenergien in P3HT für Chromophore, die aus mehr als ca. 10 Wiederholeinheiten bestehen [171].

Analog zu den Daten der Anregungspolarisationsmessungen, wie sie von Thiessen und Mitarbeitern [139] gezeigt wurden, sind Histogramme der Anregungspolarisation für kurze und lange

Polymere in Abb. 5.4b separat dargestellt. Ein Großteil der untersuchten Moleküle zeigt wie erwartet hohe Werte für die Modulationstiefe, welche ähnlich zu den veröffentlichten Daten von P3HT in PMMA sind [139]. Bei genauerer Betrachtung jedoch ist auffällig, dass die Mittelwerte der Histogramme mit zunehmendem Molekulargewicht von $M = 0,689$ zu $M = 0,766$ leicht ansteigen.

Der Vergleich von Spektren und Anregungspolarisation in kurzen und langen Ketten zeigt, dass es Unterschiede in der Photophysik gibt, die deutlich von der Länge der Polymerketten abhängen. Die Größe der emittierenden Einheiten scheint jedoch bei kurzen Ketten mit der Länge der Chromophore ungefalteter Polymerketten in einer unpolaren Matrix vergleichbar zu sein [139].

Ein Blick auf die Photonenstatistik der Polymere ist in Abb. 5.5a beispielhaft für die Probe mit einem Molekulargewicht von $M_n = 55$ kDa gezeigt. Dafür wurden die Histogramme aus ca. 100 isolierten Polymerketten zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass die Wahrscheinlichkeit, zwei Photonen innerhalb eines Laserpulses zu detektieren, auf $P(\Delta p = 0) = 16\%$ abnimmt (vgl. Kap. 3.3.2).

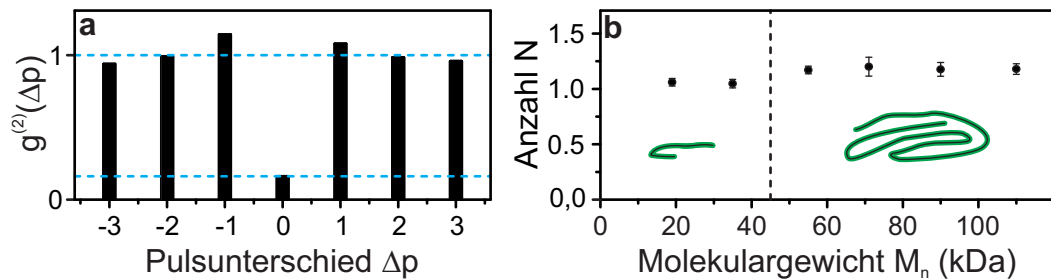


Abbildung 5.5: (a) Photonenkorrelation zur Bestimmung der Anzahl an unabhängigen Emittlern mit Hilfe von Gl. (3.4); (b) Anzahl der unabhängigen Emittler für P3HT in PMMA als Funktion des Molekulargewichts

Zur Bestimmung der Anzahl unabhängiger Emittler einer Polymerkette werden die Werte für $P(\Delta p = 0)$ und $P(\Delta p \neq 0)$ aus der Photonenkorrelation ermittelt und anhand von Gl. (3.4) ausgewertet. Im gezeigten Fall beträgt demnach $N(55 \text{ kDa}) = 1,2$, somit ist überwiegend ein Chromophor für die Emission des Lichtes verantwortlich. Zusammenfassend zeigt Abb. 5.5b die Messung zur Anzahl der unabhängigen Emittler als Funktion des Molekulargewichts. Aus diesem Diagramm wird deutlich, dass es sich bei allen untersuchten Proben von P3HT in PMMA im Mittel um Einzelphotonenemitter handelt.

Für die weitere Diskussion ist zu berücksichtigen, dass die kurzen Polymerketten, deren Übergangsenergie bei ca. $E_{0-0} = 2,1$ eV liegt, unabhängig von den Übrigen zu interpretieren sind.

5.4 Fluoreszenzunterdrückung in Einzelkettenaggregaten von P3HT

Nach Darlegung der allgemeinen photophysikalischen Eigenschaften von Einzelkettenaggregaten aus P3HT in der PMMA-Matrix wird im Folgenden der Grund für die Sättigung der Fluoreszenz einzelner Polymere in PMMA genauer untersucht.

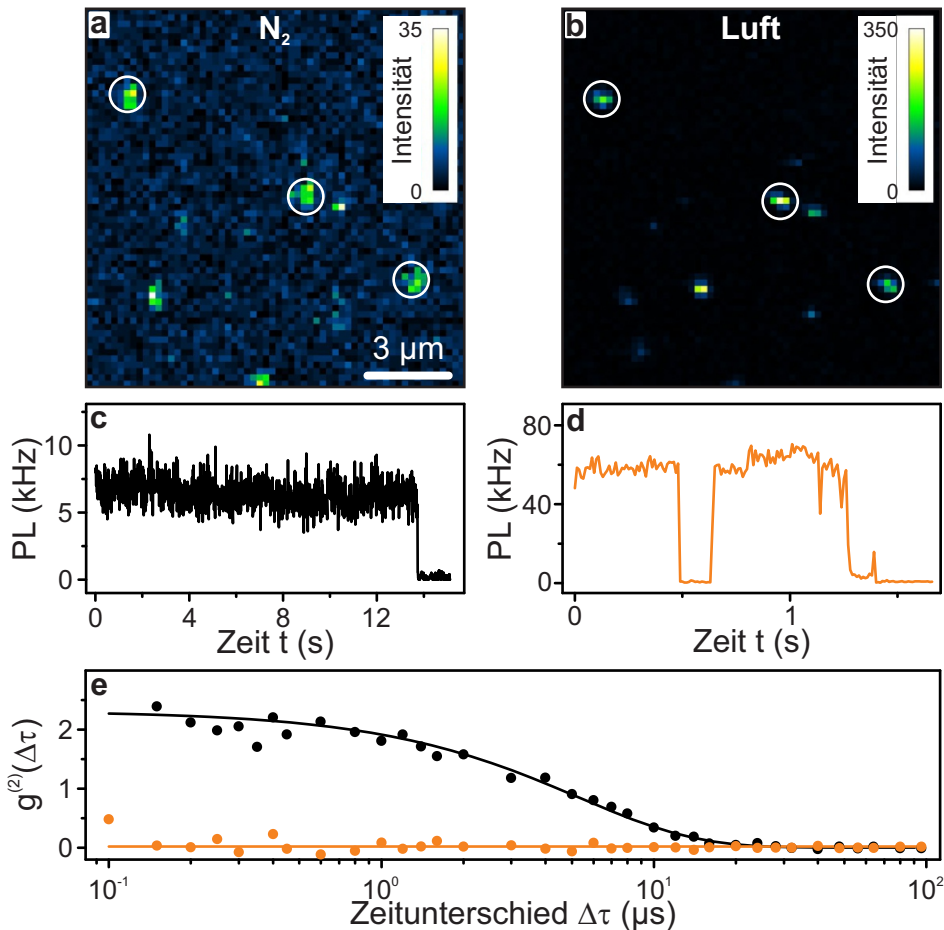


Abbildung 5.6: Fluoreszenzbilder der identischen Oberfläche einer Einzelmolekülprobe, gemessen unter (a) Stickstoffatmosphäre und (b) Umgebungsbedingung; (c) Fluoreszenzintensität als Funktion der Untersuchungszeit einer P3HT-Kette unter Stickstoffatmosphäre; (d) Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit einer P3HT-Kette unter Umgebungsbedingungen; (e) Photonenkorrelation der beiden Spuren aus (c) und (d)

In Abb. 5.6a ist ein Ausschnitt einer Oberfläche mit isolierten P3HT-Ketten gezeigt, der unter Stickstoffatmosphäre aufgenommen wurde. Abb. 5.6c zeigt die Fluoreszenz als Funktion der Zeit für ein Beispielmolekül, welches unter diesen Bedingungen gemessen wurde.

Wie es von einem Einzelphotonenemitter zu erwarten ist, liegt die Intensität über einen gewis-

sen Zeitbereich auf einem nahezu konstanten Niveau und zeigt in diesem Beispiel bei ca. 14 s einen einstufigen Sprung auf das Niveau des Detektorrauschens, das auf die Photozerstörung des gesamten Moleküls zurückzuführen ist [74, 173].

Die Photonenkorrelation dieser Zeitspur, wie sie in Kap. 3.3.2 eingeführt wurde, ermöglicht es, das Blinkverhalten des Moleküls auf der Zeitskala zwischen 100 ns und 100 μ s zu untersuchen [97]. Als schwarze Kurve in Abb. 5.6e ist die resultierende Korrelationskurve gezeigt, die eine deutliche Amplitude im Bereich weniger Mikrosekunden ausbildet.

Im Gegensatz dazu zeigt Abb. 5.6b denselben Ausschnitt wie Abb. 5.6a bei Untersuchung in Umgebungsatmosphäre. Drei der Leuchtzentren des Ausschnitts werden zum direkten Vergleich hervorgehoben. Durch das Anpassen der Helligkeitsskala fällt auf, dass die Punkte um einen Faktor von ca. 8 – 10 heller sind, als es in Abb. 5.6a der Fall ist.

Der Anstieg der Helligkeit unter Umgebungsbedingungen wird auch bei Betrachten der Abb. 5.6d deutlich, welche die Fluoreszenz einer isolierten Polymerkette zeigt. Dieses Molekül ist um einen Faktor von ca. 8 heller und zeigt einstufiges Blinkverhalten. Das Bleichen tritt in diesem Beispiel bereits nach ca. 1,5 s auf. Einstufiges Blinken ist hierbei wieder zu erwarten, da die Emission des Moleküls von einem einzelnen Emitter bestimmt ist, wie bereits Abb. 5.5b zeigt. Es kann dabei angenommen werden, dass die Einzelphotonenemission ausschließlich von der Beschaffenheit des Moleküls abhängt und demnach von der Umgebungsbedingung unabhängig ist. Die Photonenkorrelationsanalyse, welche als orange Kurve in Abb. 5.6e dargestellt ist, zeigt dagegen keine messbare Amplitude der Kurve im Bereich zwischen 100 ns und 100 μ s.

Die vorgestellten Ergebnisse legen nahe, dass in der Atmosphäre vorhandener Sauerstoff einen großen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften der isolierten Polymere in PMMA hat [37]. Besonders der Dunkelzustand mit einer Lebensdauer im Bereich von Mikrosekunden scheint durch den Sauerstoff unterdrückt zu werden.

Eine genauere Analyse der in Abb. 5.6e schwarz gekennzeichneten Photonenkorrelationskurve lässt sich sehr gut mittels einer monoexponentiellen Kurve

$$g^{(2)}(\tau) = A \exp^{-\frac{\tau}{\tau_{\text{Ch}}}} \quad (5.5)$$

durchführen. A ist hierbei die Amplitude der Kurve und τ_{Ch} die charakteristische Zeit des Abfalls der Kurve. Aus diesen beiden Größen lassen sich unter Berücksichtigung des aufgrund der Detektoren auftretenden Hintergrundes die mittleren „an“- und „aus“-Zeiten durch die Zusammenhänge [97]

$$\tau_{\text{an}} = \tau_{\text{Ch}} \cdot \left(1 + \frac{1}{A_{\text{korr}}}\right) \quad (5.6)$$

und

$$\tau_{\text{aus}} = \tau_{\text{Ch}} \cdot (1 + A_{\text{korr}}) \quad (5.7)$$

bestimmen, wobei die korrigierte Amplitude

$$A_{\text{Korr}} = A \left(\frac{S + H}{S} \right)^2 \quad (5.8)$$

mit der Signalstärke S und der Hintergrundstärke H beträgt.

Zur Bestimmung der mittleren „an“- und „aus“-Zeiten in Abhängigkeit der Molekülmasse werden jeweils ca. 100 Einzelkettenaggregate nach dem Prinzip, wie es in Abb. 5.6 vorgestellt wurde, untersucht. Die jeweils gemittelten Korrelationskurven der verschiedenen Proben sind in Abb. 5.7a und b gezeigt.

Dabei zeigt Abb. 5.7a die Photonenkorrelation der beiden Proben mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n < 45$ kDa und Abb. 5.7b die weiteren Proben mit höherem Molekulargewicht. Der Grund für die Unterscheidung nach dem Molekulargewicht liegt in der bereits in Abb. 5.4 benannten Besonderheit in der Emissionsenergie kurzer Polymerketten. Für alle untersuchten Polymere lässt sich eine exponentielle Kurve sehr gut an die Daten anpassen. Die aus diesen Kurven nach den Gleichungen (5.6) und (5.7) extrahierten Werte für die „an“- und „aus“-Zeiten sind in Abb. 5.7c als Funktion des Molekulargewichts dargestellt. Die Fehlerbalken in der Abbildung geben die Abweichung der exponentiellen Anpassung an die Korrelationskurven wieder.

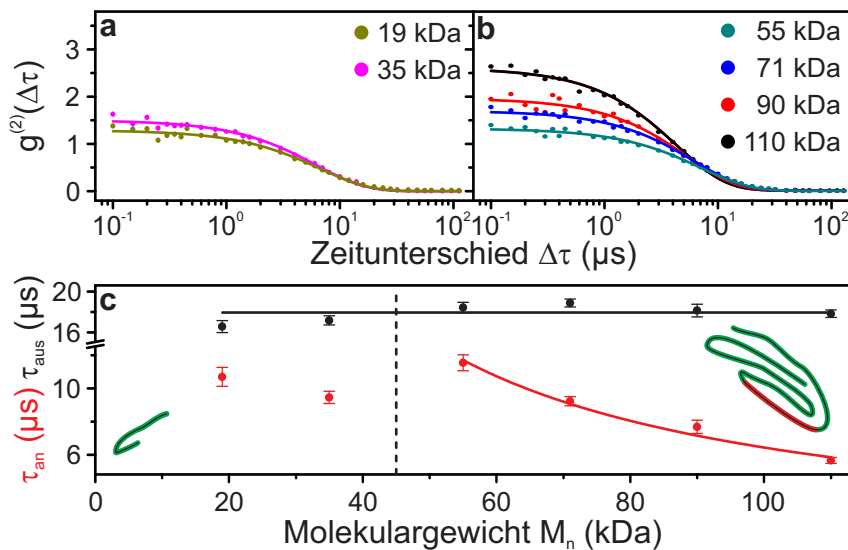


Abbildung 5.7: (a) Mittlere Photonenkorrelation von jeweils ca. 100 P3HT-Ketten der kurzen Polymerketten mit $M_n < 45$ kDa; (b) Mittlere Photonenkorrelation von jeweils ca. 100 P3HT-Ketten der langen Polymerketten mit $M_n > 45$ kDa; (c) Aus den Kurven aus (a) und (b) extrahierte „an“- und „aus“-Zeiten als Funktion des Molekulargewichts

Die „aus“-Zeiten zeigen dabei über den gesamten Bereich einen nahezu konstanten Wert bei ca. $18 \mu\text{s}$. Die „an“-Zeiten dagegen ändern sich mit dem Molekulargewicht der Proben. Bei

ausschließlicher Betrachtung der längeren Ketten mit einer molekularen Masse von $M_n > 45$ kDa werden die „an“-Zeiten geringer und folgen sehr gut der Proportionalität $\tau_{an} \propto M_n^{-1}$, wie sie durch die rote Kurve in der Abbildung gekennzeichnet ist. Die Proben mit geringerem Molekulargewicht weichen von diesem Zusammenhang ab, was jedoch durch die Unterschiede in den Emissionsspektren ebenfalls erklärt werden kann.

Der nächste Schritt zum Verständnis der Vorgänge in Bauteilen mit geschlossenen Filmen aus Polymeren wird durch die Untersuchungen von Mehrkettenaggregaten durchgeführt.

5.5 Herstellung von Aggregaten mittels Lösemitteldampfbehandlung

Wie oben beschrieben wurde, gibt es bereits Untersuchungen an Aggregaten organischer Halbleiter in der Literatur. Diese Aggregate wurden überwiegend in Lösung hergestellt. Durch Variationen in der Löslichkeit des Materials in unterschiedlichen Lösungsmitteln ist es möglich, die Größe der Aggregate zu bestimmen [174–177]. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Aggregaten ist es, den Polymerfilm nach der Rotationsbeschichtung mit Lösungsmitteldampf zu behandeln. In diesem Fall wird das PMMA als Trägermaterial durch das Lösungsmittel teilweise aufgelöst und die organischen Halbleiter können sich innerhalb dieser „gelartigen“ Matrix bewegen (vgl. Kap. 3). Auch hier ist es möglich, durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmitteldampfgemischs die Größe der im Anschluss zu untersuchenden Aggregate einzustellen [94, 178].

Für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden die Aggregate nach der zweiten vorgestellten Methode hergestellt, indem die Ausgangskonzentration der P3HT-Moleküle im Film der ca. 20-fachen Einzelmolekülkonzentration entspricht. Dies ist im Fluoreszenzbild in Abb. 5.8a gezeigt. Nach 30-minütiger Lösungsmitteldampfbehandlung mit einem Gemisch aus Aceton und Chloroform, wie es in Kap. 3.1 beschrieben wurde, ist es möglich, Aggregate in der PMMA-Matrix herzustellen. Ein Bild der Probe nach dieser Behandlung ist in Abb. 5.8b gezeigt.

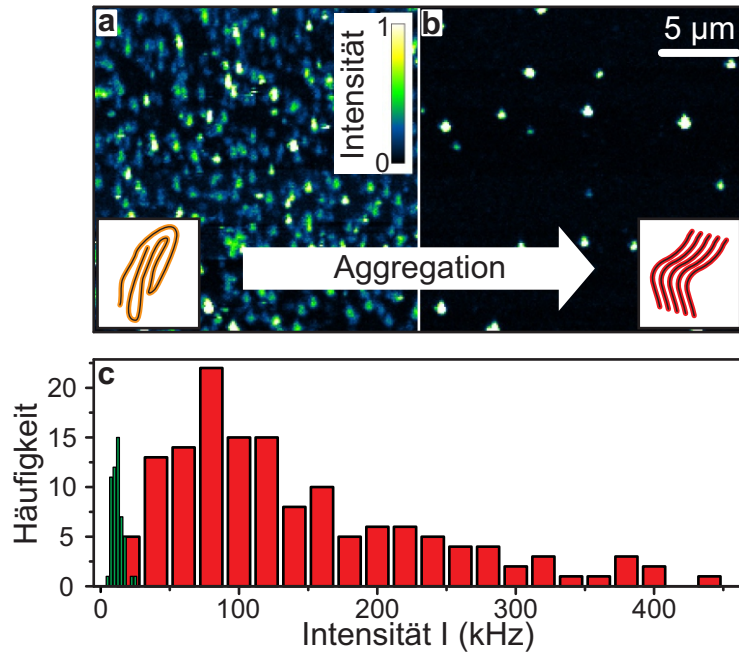


Abbildung 5.8: Bilder einer Probe (a) vor und (b) nach Aggregation der P3HT-Ketten mittels Lösungsmitteldampfbehandlung (Konzentration der Moleküle vor der Behandlung im Vergleich zu Abb. 5.3 ca. 20-Fach erhöht); (c) Verteilung der maximalen Intensität in Einzelketten- (grün) und Mehrketten- (rot) Aggregaten

Es sind ebenfalls wie auch bei den isolierten Polymeren beugungsbegrenzte Emissionszentren zu erkennen. Die Verringerung der Anzahl an leuchtenden Punkten ist auf die Zusammenlagerung der Polymerketten zurückzuführen. Die Histogramme der maximalen Intensitäten von ca. 50 einzelnen P3HT-Ketten und ca. 150 Aggregaten in Abb. 5.8c zeigen, dass die Aggregate mit einer mittleren Helligkeit von $I = 142$ kHz durchschnittlich ca. 12-mal heller sind als die isolierten Polymerketten, welche eine mittlere Helligkeit von $I = 12$ kHz besitzen. Aus diesen beiden Gründen ist die Annahme gerechtfertigt, dass die Aggregate im Durchschnitt aus ca. 10 – 15 Ketten bestehen.

Zur Charakterisierung der Emissionsenergien in Aggregaten werden die Spektren isolierter Moleküle und einzelner P3HT-Aggregate verglichen. In Abb. 5.9a ist das gemittelte Spektrum von ca. 20 einzelnen Molekülen in orange gezeigt, welches die gleichen Charakteristiken zeigt, die bereits in Abb. 5.4 für ausreichend lange isolierte P3HT-Molekülketten diskutiert wurden.

Die rote Kurve in der Abbildung zeigt ein über ca. 50 einzelne Aggregate gemitteltes Spektrum. Im Vergleich zu den Einzelkettenaggregaten ist dieses um ca. $\Delta E = 0,05$ eV ins Rote verschoben und auch die Form ändert sich, indem das Spektrum deutlich verbreitert und das Verhältnis des (0-0)-Übergangs im Vergleich zu den vibronischen Emissionsmaxima deutlich verringert ist.

In Abb. 5.9b ist das Histogramm über die Modulationstiefe von ca. 1000 individuell unter-

suchten Aggregaten dargestellt. Ähnlich wie für die langen isolierten Polymerketten sind die Aggregate sehr gut geordnet und sind demnach sehr stark von der Anregungspolarisation des Lasers abhängig. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Simulation des Aggregationsverhaltens von mehreren isolierten P3HT-Ketten [179].

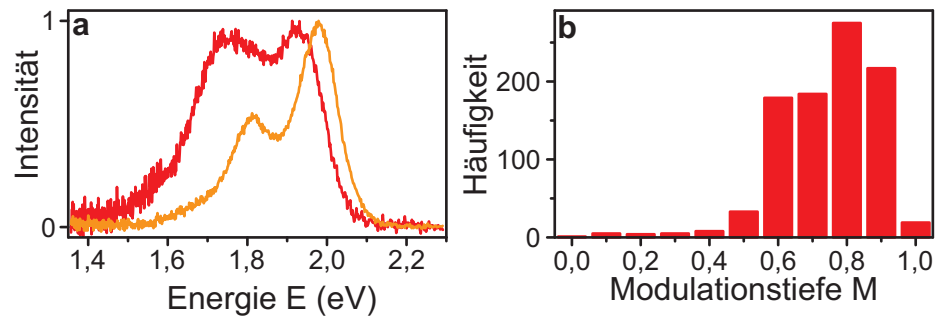


Abbildung 5.9: (a) Mittleres Spektrum von ca. 50 Aggregaten (rot) und 20 isolierten Molekülen (orange); (b) Histogramm der Modulationstiefe von über 1000 einzelnen Aggregaten

5.6 Photonenkorrelation in Mehrkettenaggregaten von P3HT

Nach der Darlegung der allgemeinen spektroskopischen Eigenschaften von Mehrketten-Aggregaten soll im Folgenden der Fokus in der Untersuchung der Photonenkorrelation isolierter Aggregate liegen.

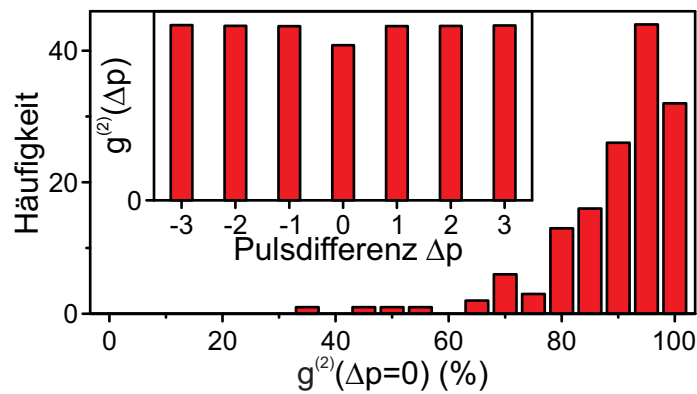


Abbildung 5.10: Histogramm über den Wert $g^{(2)}(\Delta p = 0)$ aus der Photonenkorrelation bei kurzen Zeitskalen aus ca. 150 Aggregaten; Nebenbild: gemittelte Photonenkorrelation auf kurzen Zeitskalen

Für kurze Zeitskalen ist die Korrelation in Abb. 5.10 zu sehen. Dabei zeigt das Nebenbild das über ca. 150 Aggregate gemittelte Ergebnis, welches sich im Vergleich zu den einzelnen Polymerketten in Abb. 5.5 sehr deutlich unterscheidet. Die mittlere Wahrscheinlichkeit, innerhalb

eines Laserpulses mehrere Photonen zu detektieren, steigt im Vergleich zu isolierten Polymerketten von $g^{(2)}(\Delta\tau = 0) = 16\%$ auf $g^{(2)}(\Delta\tau = 0) = 89\%$ an.

Die separate Untersuchung der Photonenkorrelation aller im Nebenbild zusammengefassten Aggregate ist in der Hauptabbildung dargestellt. Hierbei zeigt das Histogramm die Anzahl der einzelnen Aggregate bei den entsprechenden Werten für $g^{(2)}(\Delta\tau = 0)$. Wie bereits in Kapitel 3.3.2 erwähnt wurde, entspricht ein Wert von $g^{(2)}(\Delta\tau = 0) = 100\%$ der Emission von vielen unabhängigen Emittieren, während $g^{(2)}(\Delta\tau = 0) = 0$ die Emission eines einzelnen Photons bedeutet.

Das Histogramm zeigt, dass der überwiegende Teil der untersuchten Aggregate einen Wert der Photonenkorrelation innerhalb eines Laserpulses $g^{(2)}(\Delta p = 0) = 80 - 100\%$ besitzt. Es ist ein Hinweis dafür, dass bei jedem Laserpuls mehrere Photonen aus dem Aggregat emittiert werden. Jedoch sind durchaus einzelne Aggregate zu finden, die für $g^{(2)}(\Delta p = 0) = 30 - 60\%$ aufweisen.

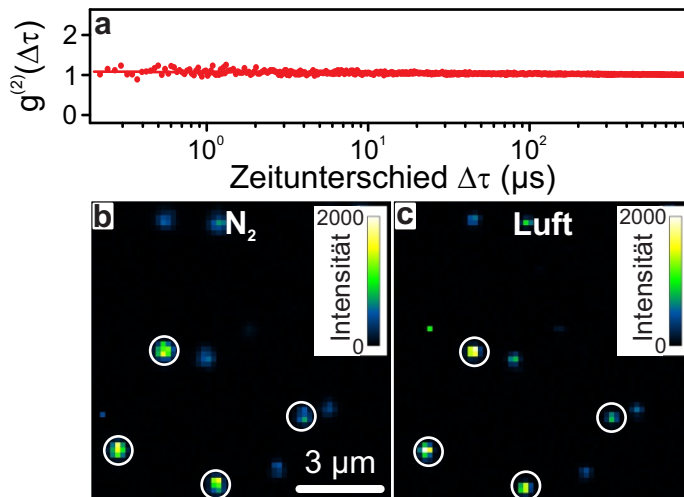


Abbildung 5.11: (a) Gemittelter Verlauf der Photonenkorrelation für ca. 150 Aggregate zwischen 100 ns und 1 ms; Fluoreszenzbilder von identischen Stellen einer Aggregatprobe, gemessen unter Stickstoffatmosphäre (b) und Umgebungsbedingungen (c).

Bei Betrachtung der Photonenkorrelation auf langen Zeitskalen im Bereich 100 ns bis 1 ms zeigt sich ebenfalls ein großer Unterschied zwischen isolierten Polymeren und einzelnen Aggregaten. So ist in Abb. 5.11a der Verlauf der Korrelation in Aggregaten gezeigt, der über den gesamten untersuchten Zeitbereich einen konstanten Wert von $g^{(2)}(\Delta\tau) = 1$ annimmt. Damit verschwindet der Dunkelzustand, der für einzelne Polymere in Abb. 5.6 und Abb. 5.7 gemessen wurde. Die photophysikalischen Vorgänge unterscheiden sich demnach zwischen Mehrketten- und Einzelkettenaggregaten sehr deutlich.

Dies wird ebenfalls sichtbar bei der Untersuchung der Fluoreszenz unter verschiedenen Atmo-

sphärenbedingungen. In Abb. 5.11b und c sind dafür Fluoreszenzbilder dargestellt. Analog zu Abb. 5.6 wurde hierbei dieselbe Stelle der Probe abgerastert, wie die vier markierten Leuchtzentren zum direkten Vergleich zeigen. Im Gegensatz zu den isolierten Polymerketten ändert sich die Intensität der Punkte zwischen Stickstoffumgebung und Raumbedingung nur marginal. Diese beiden Beobachtungen bedeuten, dass in den Aggregaten kein Dunkelzustand vorhanden ist, der die Fluoreszenz unterdrückt.

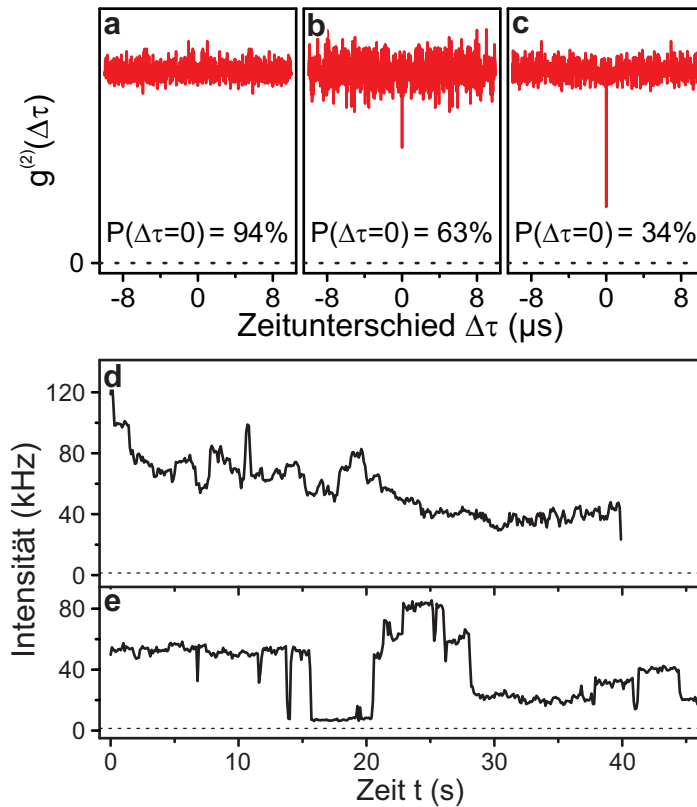


Abbildung 5.12: Beispiele der Photonenkorrelation bis zu Korrelationszeiten von $\Delta\tau = \pm 10 \mu\text{s}$ für drei Aggregate mit unterschiedlichem Grad an Singulett-Singulett-Annihilation: (a) $P(\Delta\tau = 0) = 94\%$; (b) $P(\Delta\tau = 0) = 63\%$; (c) $P(\Delta\tau = 0) = 34\%$; (d) Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz des Moleküls in (a); (e) Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz des Moleküls in (c).

Die Ursache für das Verschwinden des Dunkelzustands in Aggregaten ist jedoch noch ungeklärt. Ein genauerer Einblick liefert die gemeinsame Untersuchung der Photonenkorrelation auf kurzen und langen Zeitskalen bis zu $10 \mu\text{s}$. Dies ist exemplarisch für drei Beispiele gezeigt. Hierbei ist jeweils ein Aggregat für schwache (Abb. 5.12a), mittlere (Abb. 5.12b) und effiziente (Abb. 5.12c) Singulett-Singulett-Annihilation dargestellt. Der Verlauf ist in allen Fällen bis zu der maximal untersuchten Zeitdifferenz von $\Delta\tau = 10 \mu\text{s}$ flach. Damit sind in keinem der drei Beispiele Anzeichen für Dunkelzustände mit einer Lebensdauer im Bereich von Mikrosekunden zu erkennen.

Die Intensitätsverläufe als Funktion der Zeit für die beiden Aggregate aus Abb. 5.12a und c sind in Abb. 5.12d und e gezeigt. Auffällig ist der Unterschied in den plötzlichen Helligkeitssprüngen innerhalb der Untersuchungszeit. Die Intensitätsspur in Abb. 5.12d zeigt viele kleine Sprünge auf, während in Abb. 5.12e wenige sehr starke Intensitätssprünge sichtbar sind.

Unabhängig von der Anzahl der Emitter in einem Aggregat, verschwindet jedoch in allen gemessenen Aggregaten die Amplitude der Photonenkorrelation. Dies legt den Schluss nahe, dass dieses Verschwinden des Dunkelzustands nicht durch die größere Anzahl an emittierten Photonen zustande kommt, sondern weitere Mechanismen in der Lumineszenz von Aggregaten aus P3HT berücksichtigt werden müssen.

5.7 Interpretation

Nach der Darstellung aller Daten zu isolierten und aggregierten P3HT-Polymerketten in einer PMMA-Matrix gilt es, diese zu interpretieren und zu verstehen.

Die Untersuchung der Quanteneffizienz in dem organischen Halbleiter P3HT zeigt einen dramatischen Einbruch beim Übergang zwischen isolierten Molekülen in Lösung, bei dem diese noch einen Wert von ca. 40 % annimmt, zu festen Filmen bestehend aus dem Material, bei dem diese nur noch 2 % beträgt [70, 71]. Der Ursprung dieser Fluoreszenzunterdrückung ist bisher noch nicht ausreichend geklärt. So wird in einer Veröffentlichung von Lin und Mitarbeitern [166] beschrieben, dass durch das feste Packen der Polymerketten in (Einzelketten-)Aggregaten oder festen Filmen das optisch aktive Material teilweise inaktiv wird. Diese „dunkle Materie“ ist demnach von allen Absorptions- und Emissionsprozessen von Licht ausgeschlossen, weshalb die Quanteneffizienz durch eine effektive Verringerung des Absorptionsquerschnitts reduziert wird. Aber auch weitere photophysikalische Ursprünge für die Reduzierung der Quanteneffizienz wie zusätzliche nichtstrahlende Prozesse, die in Aggregaten von Polymeren stattfinden können, stehen zur Diskussion im Raum [180–182].

Ein erster Schritt zur Bestimmung der photophysikalischen Prozesse in Polymerfilmen ist die Untersuchung isolierter Polymerketten mittels Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie zum Verständnis der zur Photolumineszenz beitragenden Prozesse.

Im Folgenden wird ein alternatives Modell vorgestellt, das zur Interpretation der vorliegenden Daten herangezogen wird und ebenfalls eine Erklärung für die Fluoreszenzunterdrückung in einzelnen Polymeren geben soll. Dies beruht im Gegensatz zu der oben erwähnten Veröffentlichung darauf, dass die gesamte Polymerkette optisch aktiv bleibt und Licht absorbieren kann. Das Modell basiert auf der Annahme, dass die Energie der gesamten Polymerkette auf ein Chromophor übertragen wird und die Polymerkette daher als Einzelphotonenquelle behandelt werden kann. In Abb. 5.13 wird dies durch einen roten Bereich der Kette mit einem lokalen

Energieminimum angedeutet. Als Bedingung für effizienten Energietransfer gilt es, eine geordnete Form der einzelnen Polymerketten zu erreichen, da die Effizienz des Energietransfers durch den Abstand und die relative Richtung zweier Chromophore bestimmt ist [133, 165]. Aus der Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius als Funktion des Molekulargewichts aus Abb. 5.2c, die durch ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von 0,37 angepasst werden kann, ist zu erkennen, dass sich die Moleküle in einem Lösungsmittel vornehmlich durch eine Kugel annähern lassen, in der die Chromophore in einer zufälligen Orientierung vorliegen [183]. Die Extrapolation des Potenzgesetzes zu geringeren Molekulargewichten zeigt, dass der Verlauf, der durch den Exponenten gegeben ist, sehr gut mit bereits veröffentlichten Daten des hydrodynamischen Radius von einzelnen P3HT-Ketten in Lösung übereinstimmt [184].

Durch das Einbetten des organischen Halbleiters in verschiedene Umgebungen konnte bereits gezeigt werden, dass sich P3HT in PMMA als stabförmig angeordnetes Molekül ausrichtet [135, 139, 162, 164]. In den vorherigen Kapiteln konnte dies für unterschiedlich lange Polymerketten bestätigt werden, wie in Abb. 5.4b gezeigt ist. Außerdem wurde der effiziente Energietransfer in diesen geordneten Strukturen mit einer effizienten Singulett-Singulett-Annihilation nachgewiesen, so dass isolierte P3HT-Ketten, die aus vielen Chromophoren bestehen, in PMMA das Verhalten von Einzelphotonenquellen zeigen. Dies ist in Abb. 5.5 dargestellt.

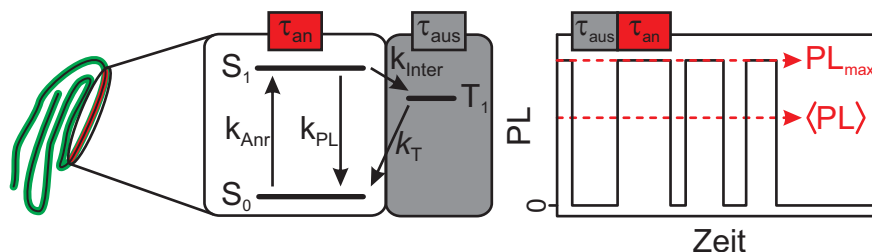


Abbildung 5.13: Zugrunde liegendes Modell der Vorgänge in isolierten P3HT-Molekülen: Gefaltete Polymerkette (grün) besitzt als lokales Energieminimum (rot) ein Chromophor, welches durch ein Drei-Niveau-System beschrieben wird (Übergangsmöglichkeiten zwischen den Zuständen als Pfeile gekennzeichnet); Unterdrückung der Emission (Übergang $S_1 \rightarrow S_0$, „an“-Zustand) der gesamten Polymerkette nach Interkombination in den T_1 -Zustand („aus“-Zustand) durch effiziente Singulett-Triplett-Annihilation

Das vereinfachte Energieschema zu diesem Modell ist in Abb. 5.13 gezeigt. Hierbei wird angenommen, dass die Licht emittierende Einheit (rot) durch ein einfaches 3-Niveau-System mit einem Singulett-Grundzustand S_0 , dem niedrigsten angeregten Singulett-Zustand S_1 und einem Triplett-Zustand T_1 beschrieben werden kann. Bei Anregung in höhere Singulett-Niveaus erfolgt nach der Regel von Kasha in sehr kurzer Zeit nichtstrahlende Relaxation des Exzitons auf das S_1 -Niveau, weshalb diese Energieniveaus höherer Energie nicht weiter berücksichtigt werden [80].

Die möglichen Übergänge innerhalb des Systems sind in Abb. 5.13 durch Pfeile angedeutet. Nach Anregung des Grundzustandes im Molekül mit der Rate k_{Anr} in den Zustand S_1 kann dieses entweder durch Aussendung eines Photons oder nichtstrahlend direkt in den Zustand S_0 zurückfallen. Diese Prozesse werden durch die Rate k_{PL} zusammengefasst. Ein weiterer Pfad zur Abgabe der Energie ist die Interkombination in den Triplett-Zustand T_1 mit der Rate k_{Inter} . Während das Molekül zwischen den beiden Singulett-Zuständen S_0 und S_1 zirkuliert, werden Photonen emittiert und das Molekül erscheint hell. Diese Zeit wird bei der folgenden Betrachtung als „an“-Zeit τ_{an} bezeichnet. Nach dem Übergang des Chromophors in den Triplett-Zustand T_1 wird während der Lebensdauer dieses Zustands kein Photon ausgesandt und die Anregung relaxiert mit der Rate $k_{\text{T}} = \frac{1}{\tau_{\text{T}}}$ aufgrund des dipolverbotenen Übergangs $T_1 \rightarrow S_0$ nichtstrahlend in den Singulett-Grundzustand S_0 . Diese Zeit wird daher mit der „aus“-Zeit τ_{aus} beschrieben.

Ein Schema zur Veranschaulichung dieser Prozesse ist in der Abbildung rechts gezeigt. Während der Zeit, in der das Chromophor im „an“-Zustand ist, wird Licht ausgesandt und die zu beobachtende Intensität beträgt PL_{max} . Befindet sich das Chromophor im „aus“-Zustand, so verschwindet die Intensität aufgrund der sehr effizienten Singulett-Triplett-Annihilation. Somit gilt während dieser Zeit $PL = 0$.

Damit ergibt sich für die durchschnittliche Photolumineszenzintensität, die bei Mittelung über einen längeren Zeitraum beobachtet wird, folgender Zusammenhang:

$$\langle PL \rangle \propto \frac{\tau_{\text{an}} PL_{\text{max}}}{\tau_{\text{an}} + \tau_{\text{aus}}} \quad (5.9)$$

Unter der Annahme einer geringen Anregungsrate im Vergleich zu den Raten, welche die Energie vom Zustand S_1 wegführen, also $k_{\text{Anr}} \ll k_{\text{PL}} + k_{\text{Inter}}$, kann die „an“-Zeit durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden [38]:

$$\tau_{\text{an}} = \frac{k_{\text{PL}} + k_{\text{Inter}}}{k_{\text{Inter}} k_{\text{Anr}}} \quad (5.10)$$

Die Anregungsrate k_{Anr} ist dabei proportional zur Anregungsleistung des Lasers I_{Anr} und zum Absorptionsquerschnitt des Moleküls. Wie bereits oben erwähnt, wird in diesem Modell im Gegensatz zu Lin angenommen, dass die gesamte Polymerkette das Anregungslicht absorbieren und die Energie auf das Empfänger-Chromophor übertragen kann. Damit wird der Absorptionsquerschnitt proportional zum Molekulargewicht M_n des Moleküls und es gilt insgesamt

$$k_{\text{Anr}} \propto I_{\text{Anr}} M_n \quad (5.11)$$

Singulett-Triplett-Annihilation ist ein bedeutender Mechanismus innerhalb einer Polymerkette,

sobald ein Chromophor in den Triplett-Zustand übergegangen ist. Durch die starke Wechselwirkung der verschiedenen Chromophore im Molekül wird die absorbierte Energie der gesamten Polymerkette auf das Chromophor im Triplett-Zustand übertragen und das gesamte Molekül geht in den „aus“-Zustand über. Somit ist die „aus“-Zeit in erster Näherung unabhängig von äußeren Einflüssen und ist demnach gegeben durch die Lebensdauer des Triplett-Zustands

$$\tau_{\text{aus}} = \tau_{\text{T}} = \frac{1}{k_{\text{T}}}. \quad (5.12)$$

Damit kann Gleichung 5.9 umgeschrieben werden zu

$$\langle PL(M_{\text{n}}, I_{\text{Anr}}) \rangle \propto M_{\text{n}} I_{\text{exc}} \left(1 + \frac{M_{\text{n}} I_{\text{exc}}}{k_{\text{T}}} \right)^{-1}. \quad (5.13)$$

In Abb. 5.3b und c sind die Messungen zur Fluoreszenzintensität als Funktion des Molekulargewichts und der Anregungsleistung gezeigt. Wie bereits erwähnt, kann der Verlauf durch die Gleichung (5.4) in beiden Fällen gut beschrieben werden. Der Vergleich zwischen den Gleichungen (5.4) und (5.13) zeigt den direkten Zusammenhang, indem die Konstante k aus Gleichung (5.4) durch die Zerfallsrate aus dem Triplett-Zustand ersetzt wird. Auf diese Weise wird deutlich, dass die Sättigung direkt von der Lebensdauer des Triplett-Zustands abhängt. Somit stimmt das vorgestellte Modell zur Beschreibung des Sättigungsverhaltens der Fluoreszenzintensität einzelner P3HT-Polymerketten sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Aus den Gleichungen (5.10) und (5.12), welche aus diesem Modell folgen, ist es möglich, den Verlauf der „an“- und „aus“-Zeiten und somit das Blinkverhalten der Moleküle aus Abb. 5.7c zu interpretieren. Wie bereits erwähnt wurde, beträgt die „aus“-Zeit über den gesamten betrachteten Bereich des Molekulargewichts näherungsweise konstant $\tau_{\text{aus}} = 18 \mu\text{s}$. Dieser Wert entspricht der bekannten Lebensdauer des Triplett-Zustands in P3HT [39, 185]. Dies ist ein weiterer Hinweis zur berechtigten Annahme des beschriebenen Modells, dass der Dunkelzustand im System vom Triplett-Zustand dominiert wird. Weiterhin zeigt die Messung einzelner P3HT-Ketten unter Umgebungsbedingungen den deutlichen Einfluss von Sauerstoff in der Atmosphäre auf die Fluoreszenz, wie es bereits in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben wurde [35, 37]. Die Abb. 5.6e zeigt hierfür den deutlichen Rückgang der Amplitude der Photonenkorrelation und damit das Verschwinden der „aus“-Zeit. Somit beschreibt Gleichung (5.9), dass die durchschnittliche Helligkeit der Photolumineszenz $\langle PL \rangle \propto PL_{\text{max}}$ der maximalen Intensität des Moleküls entspricht und damit heller ist, als bei der Untersuchung unter Stickstoffatmosphäre. Dies konnte durch die Aufnahme der Bilder in Abb. 5.6a und b und durch den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz in einzelnen Beispielen aus Abb. 5.6c und d nachgewiesen werden. Zusätzlich bestätigt der Verlauf der „an“-Zeiten das Modell, indem diese, wie aus Gleichung (5.6) zu erwarten war, für perfekt gefaltete Polymerketten indirekt proportional

vom Molekulargewicht abhängen. Dies ist in Abb. 5.7c zu erkennen.

Dieses Modell gilt für Polymerketten mit einem Molekulargewicht von $M_n < 45$ kDa nicht. Jedoch fällt bei Betrachtung der Spektren dieser Moleküle auf, dass der Übergang bei einer Energie von ca. $E_{0-0} = 2,1$ eV liegt. Dieser Wert wurde bereits durch Extrapolation der Übergangsenergien für simulierte und experimentell gemessene Hexylthiophen-Oligomere unabhängig voneinander bestimmt [171,186]. Die Ergebnisse der Simulation legen die Vermutung nahe, dass das für die Emission verantwortliche Chromophor in den kurzen Polymerketten bereits aus 10 oder mehr Monomereinheiten zusammengesetzt ist. Aus diesen Untersuchungen ist es jedoch nicht zu verstehen, wie die Rotverschiebung im Spektrum der langen und gut gefalteten Polymere zu erklären ist.

Der Grund für diese zusätzliche Rotverschiebung ist demnach nicht rein auf eine weitere Vergrößerung des emittierenden Chromophors und einer daraufhin folgenden Absenkung der Übergangsenergien in der Polymerkette zurückzuführen. Ein zusätzlicher Effekt ist die Selbstaggregation isolierter Ketten, welche diese Rotverschiebung verursacht [179]. In Abb. 5.4b ist zu sehen, dass lange Polymere eine größere Anregungsanisotropie zeigen als kurze Ketten und somit die Faltung vermutlich in der sogenannten „hairpin“-Konfiguration [179], also der linearen Anordnung des Moleküls, welches eine Schleife bildet, verbessert ist. Dies ist für die kurzen Ketten nicht möglich, da bei diesen nicht ausreichend Material vorhanden ist, um die Faltung zu erreichen [179]. Ab einem Molekulargewicht von ca. 50 kDa ist es möglich, dass die P3HT-Kette komplett auf sich selbst falten kann. Dadurch kann sich die Polymerkette selbst stabilisieren und die Planarisierung der Thiophen-Ringe führt zur weiteren Rotverschiebung der Emission [179,187]. Diese Verschiebung in der Fluoreszenz ist neben der stärkeren Ausprägung des (0-0)-Übergangs im Vergleich zu den Nebenmaxima im Spektrum ein Indiz auf J-Aggregations-Charakter der isolierten P3HT-Kette in PMMA [188,189]. Ein weiterer Hinweis auf die Tatsache, dass Einzelkettenaggregate von P3HT in PMMA tendenziell J-Aggregat-Charakter zeigen, liefert der deutlich ausgeprägte Triplett-Zustand bei der Untersuchung unter Stickstoffatmosphäre, wie die Auswertung der Photonenkorrelation zeigt. Dies wurde bereits für P3HT-Nanofasern nachgewiesen [188,189]. Somit lässt sich insgesamt sagen, dass die Selbstaggregation isolierter Ketten aus P3HT in einer polaren PMMA-Matrix sehr stark ausgeprägt ist und der Triplett-Zustand einen großen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften dieser Einzelkettenaggregate nimmt.

Nach diesen Erkenntnissen über die optischen Eigenschaften von isolierten P3HT-Ketten ist der nächste Schritt, mesoskopische Aggregate dieses Materials mit Hilfe der Lösemitteldampfbehandlung herzustellen und diese zu untersuchen. Die Fluoreszenzspektren der Aggregate, wie sie in Abb. 5.9a gezeigt sind, unterscheiden sich sehr deutlich von den Spektren der Einzelkettenaggregate. Der Vergleich dieser mit dem Spektrum geschlossener P3HT-Filme zeigt, dass die

Aggregate in spektraler Form und Position einem Zwischenzustand entsprechen [139, 190]. Die im Vergleich zu den Einzelkettenaggregaten auftretende Rotverschiebung, die Verbreiterung des Spektrums und die unterdrückte Helligkeit des (0-0)-Übergangs deuten auf eine starke Wechselwirkung der Polymerketten innerhalb des Aggregats hin. Die Position des (0-0)-Übergangs stimmt sehr gut mit durch Thiophen-Oligomer-Aggregate berechneten Werten für einen Abstand zwischen den Thiophen-Ringen von ca. 4 Å überein [191], während in gefalteten Ketten einzelner Moleküle dieser Abstand erhöht ist und das Spektrum überwiegend durch die Planarisierung der Polymerkette zustande kommt [187, 192]. Durch das H-Aggregat-Modell [193] ist auch die teilweise Unterdrückung des (0-0)-Übergangs bei den Aggregaten zu erklären, die für semikristalline Bereiche zunehmende Bedeutung gewinnt [72].

Die Morphologie der P3HT-Aggregate, wie sie durch das Histogramm der Modulationstiefe in Abb. 5.9b gezeigt ist, weist ebenfalls eine starke Ordnung auf, die vergleichbar mit der Ordnung langer einzelner Ketten mit einem Molekulargewicht von $M_n > 45$ kDa ist. Dies steht im Einklang mit bereits veröffentlichten Ergebnissen [177, 179, 194]. Daher ist zu erwarten, dass Energietransfer innerhalb der Aggregate zwischen verschiedenen Polymerketten ebenfalls effizient möglich ist.

Dieser wird in vorliegender Arbeit anhand der Photonenkorrelation bei kurzen Zeiten untersucht. Die Darstellung in Abb. 5.10 zeigt eine im Vergleich zu den einzelnen Polymerketten aus Abb. 5.5 im Mittel deutlich verringerte Singulett-Singulett-Annihilation. Die separate Auswertung für alle untersuchten isolierten Aggregate zeigt hingegen große Unterschiede für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Aggregaten. Dies steht im Gegensatz zu den gemessenen Einzelkettenaggregaten, die durchwegs effiziente Singulett-Singulett-Annihilation aufwiesen.

Die Ursache für die unterschiedlich stark ausgeprägte Wechselwirkung liegt möglicherweise in der Morphologie der jeweiligen Aggregate. Wie bereits für isolierte Polymerketten gezeigt wurde, ist der Energietransfer bei geordneten Polymeren deutlich effizienter als bei ungeordneten Ketten [165]. Durch eine Exziton-Diffusionslänge von einigen 10 nm in geordneten Filmen ist es aufgrund der limitierten Größe isolierter Polymere leicht möglich, effiziente Singulett-Singulett-Annihilation zu erreichen [195]. In Aggregaten aus ca. 20 Polymerketten ist jedoch die Morphologie trotz der hohen Ordnung, wie sie in Abb. 5.9b gezeigt wurde, nicht einheitlich, so dass die Exziton-Diffusionslänge verringert wird und somit mehrere Chromophore unabhängig voneinander Photonen emittieren können. Dies konnte bereits in einzelnen nicht geordneten Polymerketten gezeigt werden [139].

Bei Herstellung der Aggregate mittels Lösungsmitteldampfbehandlung ist es nicht möglich, die Morphologie jedes einzelnen Aggregats zu kontrollieren. Für die wenigen Beispiele aus dem Histogramm in Abb. 5.10, die ein gutes Photonen-Antibunching mit einem Kontrast von ca. 50 %

oder mehr zeigen, liegt die Annahme nahe, dass es sich bei diesen um gut geordnete Aggregate handelt, in denen der Energietransfer und damit die Singulett-Singulett-Annihilation im Vergleich zu den Übrigen deutlich effizienter ist. Dies zeigt die Möglichkeit auf, mittels Lösungsmitteldampfbehandlung (nahezu) Einzelemittieraggregate aus P3HT zu bilden. In Veröffentlichungen konnte bereits nachgewiesen werden, dass die Aggregation von kurzen Polymerketten in Lösung zu geordneteren Strukturen führt [177, 196, 197]. Dies kann eine Möglichkeit sein, in Zukunft eine höhere Ausbeute an geordneten Aggregaten für weitere Untersuchungen herzustellen.

Wie bereits in Abb. 5.6 angedeutet wurde, spielt die Atmosphäre in der Umgebung für die Photophysik der isolierten Polymere eine große Rolle. Der unter Stickstoff für die Sättigung der Intensität verantwortliche Triplett-Zustand wird durch Sauerstoffmoleküle in der Atmosphäre innerhalb sehr kurzer Zeit entvölkert [35, 37] und die Helligkeit der einzelnen Moleküle steigt um das 8-fache an. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 5.6a und b veranschaulicht. Die Anpassung der Intensitätsskala im Intensitätsbild bei isolierten Molekülen ist nötig, um die Polymere unter Stickstoffatmosphäre erkennen zu können. Da es sich um identische Ausschnitte handelt, fällt die Intensitätserhöhung durch den vorhandenen Sauerstoff in der Luft sehr deutlich auf. Im Gegensatz dazu ist die Intensität von Aggregaten nahezu unabhängig von der Umgebung. Die Punkte leuchten unter Stickstoff- und Sauerstoffumgebung ähnlich hell, wie es auch durch dieselbe Intensitätsskala der Bilder in Abb. 5.11 deutlich wird. Dies lässt bereits darauf schließen, dass der Triplett-Zustand in Aggregaten für die Fluoreszenz eine untergeordnete Rolle spielt, wie es bereits für H-Aggregat artige Fasern aus P3HT gezeigt wurde [188, 189].

In der Tat zeigt auch die Photonenkorrelation der ca. 150 untersuchten Aggregate keine Anzeichen für einen Dunkelzustand mit einer Lebensdauer zwischen 100 ns und 1 ms und entspricht damit dem Ergebnis aus Abb. 5.6e, welches die Photonenkorrelation isolierter Moleküle unter Sauerstoffatmosphäre zeigt.

Das Verschwinden des Triplett-Zustands könnte der Tatsache geschuldet sein, dass die Fluoreszenz - im Gegensatz zu den isolierten Molekülen - von mehreren unabhängig emittierenden Chromophoren getragen wird, die jeweils einen ausgeprägten Dunkelzustand besitzen und dieser im Mittel unbedeutend wird. Gegen diese Möglichkeit spricht das Beispiel des Aggregats aus Abb. 5.12c, welches sehr gute Singulett-Singulett-Annihilation zeigt und damit als Einzelphotonenemitter auftritt. Die gleichzeitige Photonenkorrelation bis 10 μ s zeigt hingegen keine Anzeichen für einen Dunkelzustand mit einer Lebensdauer im Bereich von Mikrosekunden. Würde der Triplett-Zustand für dieses Chromophor eine wichtige Rolle spielen, müsste dies in einer vorhandenen Amplitude in der Photonenkorrelation zu erkennen sein.

Durch die beschriebenen Erkenntnisse ist die Aussage gerechtfertigt, dass bei der Untersuchung von P3HT-Aggregaten innerhalb der zeitlichen Auflösung des Experiments von 25 ns

kein Triplett-Zustand detektiert werden kann und sich das System daher effektiv als Zwei-Niveau-System beschreiben lässt. Eine ähnliche Schlussfolgerung geben Messungen, die in geschlossenen P3HT-Filmen durchgeführt wurden [198].

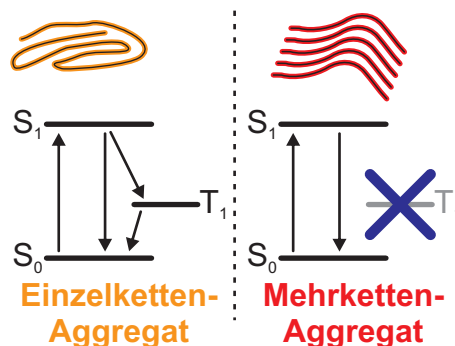


Abbildung 5.14: Photophysik in P3HT Einzelkettenaggregaten (links): Beschreibung durch ein Drei-Niveau-System mit Unterdrückung der Fluoreszenz durch einen aktiven Triplett-Zustand; Photophysik in Mehrkettenaggregaten (rechts): Beschreibung durch ein Zwei-Niveau-System möglich durch das Verschwinden des Dunkelzustands zwischen der Auflösungsgröße von 25 ns und 1 ms

Das Schema in Abb. 5.14 zeigt zusammenfassend die photophysikalische Beschreibung der Fluoreszenz von P3HT, wie sie durch die Photonenkorrelationsanalyse an isolierten Partikeln beobachtet werden konnte. Einzelne Polymerketten lassen sich demnach durch ein Drei-Niveau-System darstellen, in welchem der Triplett-Zustand des für die Emission verantwortlichen Chromophors sehr effizient bevölkert wird und dieser durch effiziente Singulett-Triplett-Annihilation einen beträchtlichen Einfluss auf die Fluoreszenz nimmt. In mesoskopischen Aggregaten aus ca. 20 Polymerketten wird der Triplett-Zustand deaktiviert und das gesamte Aggregat kann durch ein einfaches Zwei-Niveau-System beschrieben werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Triplett-Zustände zweier besonderer organischer Halbleiter auf Einzelmolekülebene mit Hilfe der Photonenkorrelation untersucht. Der Unterschied zwischen den Materialien liegt darin, dass diese durch den Triplett-Zustand einerseits zur Emission von Licht geführt werden, während dieser im zweiten Fall für die Unterdrückung der Lumineszenz in isolierten konjugierten Polymerketten verantwortlich ist.

Die direkte Untersuchung des Triplett-Zustands auf Einzelmolekülebene durch die Analyse der Phosphoreszenz ist im symmetrischen metallorganischen Emitter $\text{Ir}(\text{piq})_3$ möglich. In Ensemblesmessungen konnte bereits gezeigt werden, dass der unmittelbar nach der Anregung über alle drei Liganden delokalisierte Zustand innerhalb weniger Femtosekunden auf einen Liganden lokalisiert und einen Metall-Liganden Ladungstransfer-Zustand bildet [41, 120]. Durch die drei identischen Liganden ist jedoch nicht festgelegt, welcher Ligand bei der Emission aus dem Ladungstransfer-Zustand beteiligt ist. Aus Ensemblesmessungen wird deutlich, dass die Emission im Mittel unpolarisiert ist. Jedoch zeigen Messungen, dass die Emission isolierter Moleküle durchaus ausgezeichnete Polarisationsrichtungen besitzen, die Emissionspolarisation aber mit der Untersuchungszeit fluktuiert. Diese Fluktuationen sind nicht durch Veränderung innerhalb des Moleküls oder in der Umgebung bedingt. Durch die Photonenkorrelation konnte nachgewiesen werden, dass sich die angeregten Zustände, die zu unterschiedlichen Emissionspolarisationen führen, elektronisch nicht unterscheiden. Daher kann aus den Ergebnissen gefolgert werden, dass die detektierte Änderung des Emissionsdipols ausschließlich auf die strahlende Relaxation aus unterschiedlichen Liganden zurückzuführen ist.

Die delokalisierte Anregung der Moleküle lässt sich durch Rotation der Anregungspolarisation untersuchen. Im Gegensatz zu bereits veröffentlichten Untersuchungen [122] konnte für intakte Moleküle in dieser Arbeit durch Photonenkorrelation gezeigt werden, dass die Intensität als Funktion des Anregungswinkels nur sehr schwach moduliert. Dies kann auf die Lage des Emitters im Vergleich zur Probenoberfläche zurückgeführt werden. Durch die Rotationsbeschichtung ist eine Vorzugsrichtung in der Probenoberfläche gegeben, jedoch sind nicht alle Moleküle per-

fekt ausgerichtet [134]. Durch die Messung der Lumineszenzintensität als Funktion der Anregungspolarisation kann die Morphologie von Polymeren untersucht werden [139]. Analog dazu zeigt die Abhängigkeit der Intensität von der Polarisation des Lasers in Ir(piq)₃-Molekülen den Grad der Anisotropie bei Absorption von Licht. Somit ist es möglich, Veränderungen in einzelnen Molekülen zu untersuchen, die eine Änderung der Anregungsanisotropie zur Folge haben. Die Anregung des ursprünglich symmetrischen Moleküls zeigt neben der Änderung der Gesamtintensität nach Photomodifikation eine deutlich erhöhte Anisotropie. Damit wird deutlich, dass bei der Modifikation Teile des Moleküls nicht länger an der Absorption bzw. Emission teilnehmen können.

Im fluoreszierenden Halbleiter Poly(3-Hexylthiophen) ist der Triplett-Zustand für die Unterdrückung der Fluoreszenz in einzelnen Polymerketten verantwortlich. Frühere Veröffentlichungen zeigten bereits eine hohe Triplett-Ausbeute in P3HT durch eine Interkombinationsrate, die mit der strahlenden Rate aus dem angeregten Zustand vergleichbar ist [42]. In organischen Bauteilen führt das Auftreten der Triplett-Zustände in den Polymerketten zur Verringerung der Effizienz durch die nichtstrahlende Rekombination der Exzitonen [169, 199]. Die Untersuchung des Triplett-Zustandes auf Einzelmolekülebene ist aufgrund der Unterdrückung der Fluoreszenz in diesem Material nur indirekt durch das Blinkverhalten möglich [38]. Durch Variation der Kettenlänge des Polymers konnte mit Hilfe der Photonenkorrelation nachgewiesen werden, dass die gesamte isolierte Polymerkette Licht absorbiert, weshalb das Material auch in organischen Solarzellen Verwendung findet, die Emission jedoch dem Charakter einer Einzelphotonenquelle entspricht. Die Unterdrückung der Fluoreszenz aufgrund des im isolierten organischen Molekül vorhandenen Triplett-Zustands ist sehr deutlich nach Analyse der Fluoreszenz durch die Photonenkorrelation nachzuweisen.

Durch das Zusammenlagern und die elektronische Aggregation der Poly(3-Hexylthiophen)-Ketten treten zusätzliche Effekte in den Vordergrund, durch welche der Triplett-Zustand in den Aggregaten bei Analyse der Photonenkorrelation nicht länger nachgewiesen werden kann. Für den Mechanismus, der zum Verschwinden des Triplett-Zustands führen kann, gibt es noch weitere Möglichkeiten und die Ursache dafür ist noch nicht ausreichend geklärt. Mögliche Mechanismen sind die sehr schnelle (< 25 ns) Entvölkerung des Triplett-Zustands, so dass dieser in der Photonenkorrelation nicht mehr sichtbar wird, oder eine unterdrückte Bevölkerung des Zustands aufgrund von auftretenden Ladungstransfer-Zuständen durch die intermolekulare Wechselwirkung der Polymerketten [70, 200]. Dies gilt es, in zukünftigen Untersuchungen zu klären. Dazu wäre es möglich, das Verhalten unter der Anwesenheit eines elektrischen Feldes zu untersuchen, um auf diese Weise die Polarität der Moleküle bestimmen zu können [201]. Eine weitere Möglichkeit zur Klärung der Ursache für die Unterdrückung des Triplett-Zustands in Aggregaten ist die Beleuchtung der Probe mit verschiedenen Photonenenergien, um die ener-

getische Struktur der beteiligten Zustände zu untersuchen.

Durch die Technik der Lösemitteldampfbehandlung ist es möglich, die Größe der Aggregate zu beeinflussen. Die Wahl des Molekulargewichts der Ausgangspolymere, die zur Aggregation gebracht werden, liefert außerdem die Möglichkeit, die Morphologie dieser Aggregate zu modifizieren [177, 196]. Durch Variation der Größe und Morphologie der Aggregate wäre es so möglich, ein vollständiges Bild der Vorgänge in P3HT zu erzeugen.

Insgesamt liefert die Photonenkorrelation eine leistungsstarke Möglichkeit, die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie zu untersuchen. Durch diese Technik konnte der Triplett-Zustand in organischen Halbleitern sowohl direkt durch die Emission von Licht als auch indirekt durch die Aufzeichnung der Unterdrückung von Licht beobachtet werden. Die erzielten Ergebnisse sowohl in kleinen Molekülen als auch in isolierten Polymerketten und mesoskopischen Aggregaten bieten einen weiteren Schritt auf dem Weg zum Verständnis der Vorgänge in geschlossenen Filmen aus organischen Halbleitern, die für kommerzielle Bauteile relevant werden.

Anhang A

Emissionspolarisation in Farbstoffmolekülen

Wie in Abb. 4.6 kann die Fluoreszenz auch für Farbstoffmoleküle auf die Abhängigkeit der Emissionspolarisation von der Anregungspolarisation untersucht werden. Die Bilder des Linearen Dichroismus einer hohen Konzentration von Rhodamin 110-Molekülen, die in PMMA eingebettet wurden, sind in Abb. A.1 dargestellt. Die Richtungen der Emissionspolarisation ist farbkodiert dargestellt.

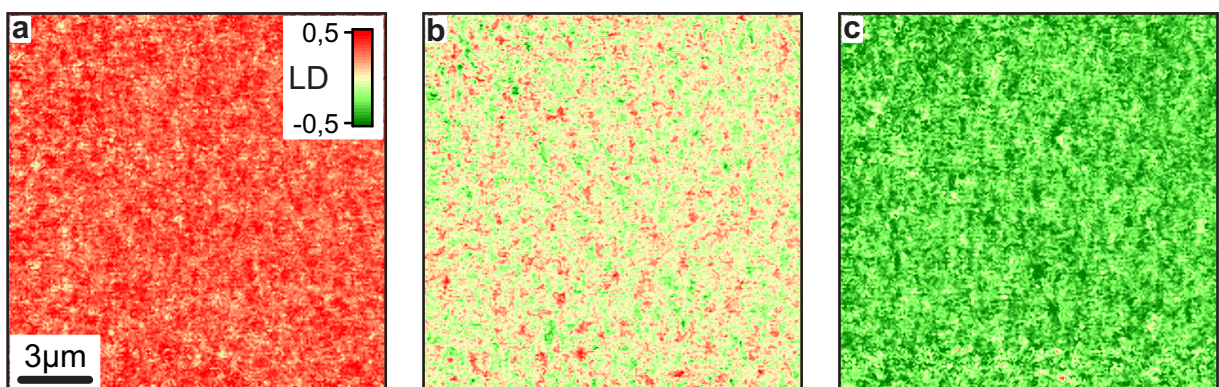


Abbildung A.1: Bilder des Linearen Dichroismus einer Probe mit hoher Konzentration von in PMMA eingebetteten Rhodamin 110-Molekülen: (a) Lineare Polarisationsrichtung parallel zu einer definierten Polarisationsrichtung (I_{\parallel}); (b) Quasi-zirkulare Polarisation durch schnelles Drehen des linear polarisierten Anregungslichtes (I_{\circ}); (c) Lineare Anregungspolarisation senkrecht zur Polarisationsrichtung von (a) (I_{\perp})

Im Gegensatz zu den Bildern der hohen Konzentration von $\text{Ir}(\text{piq})_3$ in PMMA (Abb. 4.6) unterscheiden sich diese Bilder mit unterschiedlicher Anregungspolarisation (a: LD_{\parallel} , b: LD_{\perp} und c: LD_{\circ}), wie es auch in Tabelle 4.1 durch die gemittelten Werte des Bildes deutlich wird.

Anhang B

Diffusion von Polymeren in Lösung

Die Fluoreszenz der durch Gel-Permeations-Chromatographie nach dem Molekulargewicht aufgetrennten Proben des P3HT wurde in einer Toluol-Lösung untersucht. Aus der Lumineszenz als Funktion der Untersuchungszeit, wie es beispielhaft in Abb. 5.2a dargestellt ist, wird anhand von Gleichung (2.11) die Fluoreszenz-Korrelationskurve für jede Probe bestimmt. Diese Kurven sind in Abb. B.1 gezeigt.

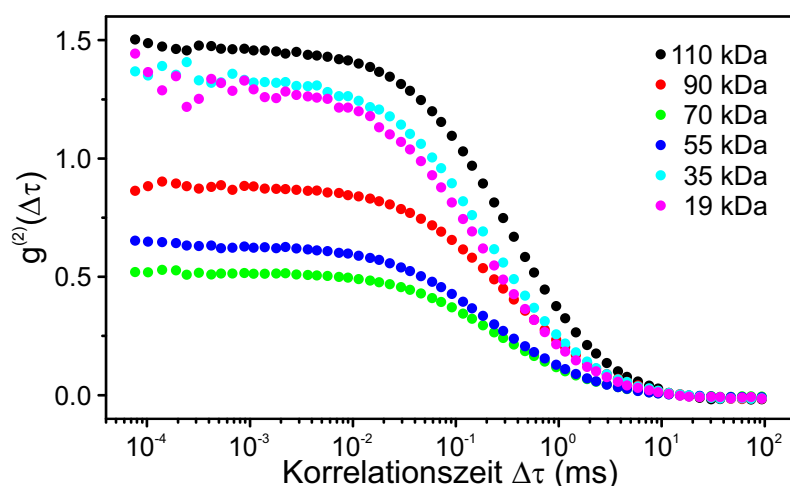


Abbildung B.1: Fluoreszenz-Korrelationskurven der einzelnen P3HT-Proben mit unterschiedlichen Molekülmassen

Durch das zweidimensionale Diffusionsmodell [172] können die Kurven aus Abb. B.1 nach Gleichung (5.1)

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = \frac{1}{N} \cdot \left(1 + \frac{\Delta\tau}{\tau_D}\right)^{-1} \quad (\text{B.1})$$

analysiert werden. Das Ergebnis dieser Analyse liefert die beiden Werte der Anzahl an gleichzeitig durch den Fokus diffundierenden Molekülen N und der Diffusionszeit τ_D .

Aus der Diffusionszeit τ_D und dem Durchmesser des Anregungsfokus w wird die Diffusionskon-

stante D_{Diff} bestimmt mittels

$$D_{\text{Diff}} = \frac{w^2}{4\tau_{\text{D}}}. \quad (\text{B.2})$$

Diese wiederum hängt mit dem hydrodynamischen Radius R_{H} durch die Beziehung

$$D_{\text{Diff}} = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta R_{\text{H}}} \quad (\text{B.3})$$

zusammen, wobei k_{B} die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und η die Viskosität des Lösungsmittels bei Temperatur T ist.

Durch die Annahme eines kugelsymmetrischen Volumens des Partikels in der Lösung mit einem linearen Zusammenhang des Volumens vom Molekulargewicht des Materials

$$V \propto M_{\text{n}} \quad (\text{B.4})$$

kann eine Abhängigkeit von

$$R_{\text{H}} \propto M_{\text{n}}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.5})$$

des hydrodynamischen Radius R_{H} vom Molekulargewicht M_{n} erwartet werden.

Anhang C

Publikationsliste

1. V. Aggarwal, A. Thiessen, A. Idelson, D. Kalle, D. Würsch, T. Stangl, F. Steiner, S.-S. Jester, J. Vogelsang, S. Höger, and J. M. Lupton: Fluctuating exciton localisation in giant pi-conjugated spoked-wheel macrocycles, *Nat. Chem.* 5, 964 (2013)
2. A. Thiessen, J. Vogelsang, T. Adachi, F. Steiner, D. Vanden Bout, and J. M. Lupton: Unraveling the chromophoric disorder of poly(3-hexylthiophene), *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110, E3550 (2013)
3. F. Steiner, J. Vogelsang, and J. M. Lupton: Singlet-triplet annihilation limits exciton yield in poly(3-hexylthiophene), *Phys. Rev. Lett.* 112, 137402 (2014)
4. F. Steiner, S. Bange, J. Vogelsang, and J. M. Lupton: Spontaneous fluctuations of transition dipole moment orientation in OLED triplet emitters, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 999 (2015)
5. K. S. Grubmayer, F. Steiner, J. M. Lupton, D.-P. Herten, and J. Vogelsang: Differentiation between Shallow and Deep Charge Trap States on Single Poly(3-hexylthiophene) Chains through Fluorescence Photon Statistics, *ChemPhysChem* 17, 3737 (2015)
6. R. P. Puchert, F. Steiner, G. Plechinger, F. Hofmann, I. Caspers, J. Kirschner, P. Nagler, A. Chernikov, C. Schüller, T. Korn, J. Vogelsang, S. Bange, and J. M. Lupton: Spectral focusing of broadband silver electroluminescence in nanoscopic FRET-LEDs, *Nat. Nanotechnol.* 12, 637 (2017)
7. F. Steiner, J. M. Lupton, and J. Vogelsang: The Role of Triplet-State Shelving in Organic Photovoltaics: Single Polymer Chains of Poly(3-hexylthiophene) versus Mesoscopic Multichain Aggregates, *J. Am. Chem. Soc.* 139, 9787 (2017)

8. G. Hedley, F. Steiner, J. Vogelsang, and J. M. Lupton: Determining the True Optical Gap in a High-Performance Organic Photovoltaic Polymer Using Single-Molecule Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett* 8, 3494 (2017)

Anhang D

Internationale Konferenzen

1. DPG Frühjahrstagung 2013, Regensburg, Vortragstitel: Unraveling the structure/ function relationship of poly(3-hexylthiophene) by single-molecule spectroscopy
2. Single Molecule Spectroscopy and Ultra Sensitive Analysis in the Life Sciences 2013, Berlin, Postertitel: Universal scaling of fluorescence self-quenching with molecular weight and morphology in conjugated polymers
3. DPG Frühjahrstagung 2014, Dresden, Vortragstitel: Non-photochemical self-queching mechanism in conjugated polymers revealed by control of chain length and morphology
4. Single Molecule Spectroscopy and Ultra Sensitive Analysis in the Life Sciences 2013, Berlin, Postertitel: Optical spectroscopy of conjugated polymers: following the transistion from single molecules to bulk films
5. Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic Nanostructures 2015, Hong Kong: Vortragstitel: Spontaneous fluctuations of transition dipoles revealed by single-moelcule spectroscopy
6. MATHERO Summer School on Organic Photovoltaics 2015, Freudenstadt, Vortragstitel: Non-photochemical self-queching mechanism in conjugated polymers revealed by control of chain length and morphology, Postertitel: Spontaneous fluctuations of transition dipoles revealed by single-moelcule spectroscopy
7. DPG Frühjahrstagung 2016, Regensburg, Vortragstitel: The nature of fluorescence quenching in single conjugated polymer chains vs. mesoscopic aggregates
8. Single Molecule Spectroscopy and Super-resolution Microscopy in the Life Sciences 2013, Berlin, Vortragstitel: Spontaneous fluctuations of transition dipoles revealed by single-moelcule spectroscopy

9. MRS Fall Meeting 2016, Boston, Vortragstitel: The nature of fluorescence quenching in single conjugated polymer chains vs. mesoscopic aggregates

Literaturverzeichnis

- [1] SHEVELA, D.; BJÖRN, L. O.; GOVINDJEE: Oxygenic Photosynthesis. In: *Natural and Artificial Photosynthesis: Solar Power as an Energy Source*. John Wiley & Sons Inc., 2013
- [2] BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L.: Die Lichtreaktionen der Photosynthese. In: *Biochemie*. Springer Berlin Heidelberg, 2013
- [3] MÜLLER, P.; LI, X.-P.; NIYOGI, K. K.: Non-Photochemical Quenching. A Response to Excess Light Energy. *Plant Physiol.* 125 (2001), April, 1558–1566
- [4] BARBER, J.; ANDERSSON, B.: Too much of a good thing: light can be bad for photosynthesis. *Trends Biochem. Sci.* 17 (1992), Februar, 61–66
- [5] JUNG, H.-S.; NIYOGI, K. K.: Molecular Analysis of Photoprotection of Photosynthesis. In: *Photoprotection, Photoinhibition, Gene Regulation, and Environment*. Springer Netherlands, 2006
- [6] HAKEN, H.; WOLF, H. C.: *Molekülphysik und Quantenchemie*. 5. Aufl. Berlin u.a., Springer, 2006
- [7] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J.: Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977), 578
- [8] CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, Alan G.: Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977), 1098
- [9] KATZ, H. E.; BAO, Z.; GILAT, S. L.: Synthetic Chemistry for Ultrapure, Processable, and High-Mobility Organic Transistor Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* 34 (2001), 359
- [10] GARNIER, F.; HAJLAOUI, R.; YASSAR, A.; SRIVASTAVA, P.: All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques. *Science* 265 (1994), 1684

- [11] SIRRINGHAUS, H.; BROWN, P. J.; FRIEND, R. H.; NIELSEN, M. M.; BECHGAARD, K.; LANGEVELD-VOSS, B. M. W.; SPIERING, A. J. H.; JANSSEN, R. A. J.; MEIJER, E. W.; HERWIG, P.; LEEUW, D. M.: Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* 401 (1999), 685
- [12] SIRRINGHAUS, H.; TESSLER, N.; FRIEND, R. H.: Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. *Science* 280 (1998), 1741
- [13] LI, G.; SHROTRIYA, V.; HUANG, J.; YAO, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; YANG, Y.: High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat. Mater.* 4 (2005), 864
- [14] TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A.; CHEN, C. H.: Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.* 65 (1989), 3610
- [15] REINEKE, S.; LINDNER, F.; SCHWARTZ, G.; SEIDLER, N.; WALZER, K.; LUSSEM, B.; LEO, K.: White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature* 459 (2009), 234
- [16] WILLIG, K. I.; STEFFENS, H.; GREGOR, C.; HERHOLT, A.; ROSSNER, M. J.; HELL, S. W.: Nanoscopy of Filamentous Actin in Cortical Dendrites of a Living Mouse. *Biophys. J.* 106 (2014), L01
- [17] KLAR, T. A.; JAKOBS, S.; DYBA, M.; EGNER, .; HELL, S. W.: Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 97 (2000), Juli, 8206–8210
- [18] BETZIG, Eric; PATTERSON, George H.; SOUGRAT, Rachid; LINDWASSER, O. W.; OLENYCH, Scott; BONIFACINO, Juan S.; DAVIDSON, Michael W.; LIPPINCOTT-SCHWARTZ, Jennifer; HESS, Harald F.: Imaging Intracellular Fluorescent Proteins at Nanometer Resolution. *Science* 313 (2006), September, 1642
- [19] STEINHAEUER, C.; JUNGSMANN, R.; SOBEY, T. L.; SIMMEL, F. C.; TINNEFELD, .: DNA Origami as a Nanoscopic Ruler for Super-Resolution Microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009), 8870
- [20] RAAB, M.; SCHMIED, J. J.; JUSUK, I.; FORTHMANN, C.; TINNEFELD, P.: Fluorescence Microscopy with 6 nm Resolution on DNA Origami. *ChemPhysChem* 15 (2014), 2431
- [21] TURRO, N. J.: *Modern molecular photochemistry of organic molecules*. Sausalito, Univ. Science Books, 2010

-
- [22] EVANS, D. F.: Photomagnetism of Triplet States of Organic Molecules. *Nature* 176 (1955), 777
- [23] LUPTON, J. M.: Single-Molecule Spectroscopy for Plastic Electronics: Materials Analysis from the Bottom-Up. *Adv. Mater.* 22 (2010), 1689
- [24] BARBARA, P. F.; GESQUIERE, A. J.; PARK, S.-J.; LEE, Y. J.: Single-Molecule Spectroscopy of Conjugated Polymers. *Acc. Chem. Res.* 38 (2005), 602
- [25] EL-SAYED, M. A.: Triplet state. Its radiative and nonradiative properties. *Acc. Chem. Res.* 1 (1968), 8
- [26] OSTER, G.; GEACINTOV, N.; ULLAH KHAN, A.: Luminescence in Plastics. *Nature* 196 (1962), 1089
- [27] HOSHINO, S.; SUZUKI, H.: Electroluminescence from triplet excited states of benzophenone. *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), 224
- [28] CHAUDHURI, D.; SIGMUND, E.; MEYER, A.; RÖCK, L.; KLEMM, P.; LAUTENSCHLAGER, S.; SCHMID, A.; YOST, S. R.; VAN VOORHIS, T.; BANGE, S.; HÖGER, S.; LUPTON, J. M.: Metal-Free OLED Triplet Emitters by Side-Stepping Kasha's Rule. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013), 13449
- [29] BALDO, M. A.; O'BRIEN, D. F.; YOU, Y.; SHOUSTIKOV, A.; SIBLEY, S.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R.: Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* 395 (1998), 151
- [30] BALDO, M. A.; LAMANSKY, S.; BURROWS, P. E.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R.: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), 4
- [31] MEI, E.; VINOGRADOV, S.; HOCHSTRASSER, R. M.: Direct Observation of Triplet State Emission of Single Molecules: Single Molecule Phosphorescence Quenching of Metalloporphyrin and Organometallic Complexes by Molecular Oxygen and Their Quenching Rate Distributions. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), 13198
- [32] EVANS, R. C.; DOUGLAS, P.; WINSKOM, C. J.: Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes. *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006), 2093
- [33] CHOU, P.-T.; CHI, Y.: Phosphorescent Dyes for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Eur. J.* 13 (2007), 380

- [34] FROLOV, S. V.; WEI, X.; GELLERMANN, W.; VARDENY, Z. V.; EHRENFREUND, E.: Picosecond photoexcitation dynamics in poly(3-butyl-thiophene) films. *Chem. Phys.* 227 (1998), 125
- [35] HÜBNER, C. G.; RENN, A.; RENG, I.; WILD, U. P.: Direct observation of the triplet lifetime quenching of single dye molecules by molecular oxygen. *J. Chem. Phys.* 115 (2001), 9619
- [36] HOFKENS, J.; SCHROEYERS, W.; LOOS, D.; COTLET, M.; KÖHN, F.; VOSCH, T.; MAUS, M.; HERRMANN, A.; MÜLLEN, K.; GENSCHE, T.; DE SCHRYVER, F. C.: Triplet states as non-radiative traps in multichromophoric entities: single molecule spectroscopy of an artificial and natural antenna system. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 57 (2001), 2093
- [37] SCHINDLER, F.; LUPTON, J. M.; FELDMANN, J.; SCHERF, U.: Controlled Fluorescence Bursts from Conjugated Polymers Induced by Triplet Quenching. *Adv. Mater.* 16 (2004), 653
- [38] YU, J.; LAMMI, R.; GESQUIERE, A. J.; BARBARA, P. F.: Singlet-Triplet and Triplet-Triplet Interactions in Conjugated Polymer Single Molecules. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 10025
- [39] PALACIOS, R. E.; BARBARA, P. F.: Single Molecule Spectroscopy of Poly 3-octylthiophene (P3OT). *J. Fluoresc.* 17 (2007), 749
- [40] HEDLEY, G. J.; RUSECKAS, A.; SAMUEL, I. D. W.: Ultrafast luminescence in Ir(ppy)₃. *Chem. Phys. Lett.* 450 (2008), 292
- [41] HEDLEY, G. J.; RUSECKAS, A.; SAMUEL, I. D. W.: Ultrafast Intersystem Crossing in a Red Phosphorescent Iridium Complex. *J. Phys. Chem. A* 113 (2009), 2
- [42] KRAABEL, B.; MOSES, D.; HEEGER, A. J.: Direct observation of the intersystem crossing in poly(3-octylthiophene). *J. Chem. Phys.* 103 (1995), 5102
- [43] SCHWEIGER, A.: Pulsed Electron Spin Resonance Spectroscopy: Basic Principles, Techniques, and Examples of Applications. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991), 265
- [44] LIST, E. J. W.; PARTEE, J.; SHINAR, J.; SCHERF, U.; MÜLLEN, K.; ZOJER, E.; PETRITSCH, K.; LEISING, G.; GRAUPNER, W.: Localized triplet excitations and the effect of photo-oxidation in ladder-type poly(*p*-phenylene) and oligo(*p*-phenylene). *Phys. Rev. B* 61 (2000), 10807

-
- [45] SPERLICH, A.; KRAUS, H.; DEIBEL, C.; BLOK, H.; SCHMIDT, J.; DYAKONOV, V.: Reversible and Irreversible Interactions of Poly(3-hexylthiophene) with Oxygen Studied by Spin-Sensitive Methods. *J. Phys. Chem. B* 115 (2011), 13513
- [46] LIEDTKE, M.; SPERLICH, A.; KRAUS, H.; BAUMANN, A.; DEIBEL, C.; WIRIX, M. J. M.; LOOS, J.; CARDONA, C. M.; DYAKONOV, V.: Triplet Exciton Generation in Bulk-Heterojunction Solar Cells Based on Endohedral Fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011), 9088
- [47] HANBURY BROWN, R.; TWISS, R. Q.: A new type of interferometer for use in radio astronomy. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* 45 (1954), 663
- [48] HANBURY BROWN, R.; TWISS, R. Q.: A Test of a New Type of Stellar Interferometer on Sirius. *Nature* 178 (1956), 1046
- [49] HANBURY BROWN, R.; TWISS, R. Q.: Correlation between Photons in two Coherent Beams of Light. *Nature* 177 (1956), 27
- [50] MAGDE, D.; ELSON, E.; WEBB, W. W.: Thermodynamic Fluctuations in a Reacting System—Measurement by Fluorescence Correlation Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972), 705
- [51] ELSON, E. L.; MAGDE, D.: Fluorescence correlation spectroscopy. I. Conceptual basis and theory. *Biopolymers* 13 (1974), 1
- [52] MAGDE, D.; ELSON, E. L.; WEBB, W. W.: Fluorescence correlation spectroscopy. II. An experimental realization. *Biopolymers* 13 (1974), 29
- [53] WIDENGREN, J.; METS, Ü.; RIGLER, R.: Fluorescence correlation spectroscopy of triplet states in solution: a theoretical and experimental study. *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 13368
- [54] METS, Ü.; WIDENGREN, J.; RIGLER, R.: Application of the antibunching in dye fluorescence: measuring the excitation rates in solution. *Chemical Physics* 218 (1997), 191. – Typographischer Fehler im Titel wie veröffentlicht
- [55] WIDENGREN, J.; RIGLER, R.: Fluorescence correlation spectroscopy as a tool to investigate chemical reactions in solutions and on cell surfaces. *Cell. Mol. Biol.* 44 (1998), 857
- [56] SCHWILLE, P.: Fluorescence correlation spectroscopy and its potential for intracellular applications. *Cell Biochem. Biophys.* 34 (2001), 383

- [57] SCHENZLE, A.; BREWER, R. G.: Macroscopic quantum jumps in a single atom. *Phys. Rev. A* 34 (1986), 3127
- [58] BERNARD, J.; FLEURY, L.; TALON, H.; ORRIT, M.: Photon bunching in the fluorescence from single molecules: A probe for intersystem crossing. *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 850
- [59] BASCHÉ, T.; MOERNER, W. E.; ORRIT, M.; TALON, H.: Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), 1516
- [60] BASCHÉ, T.: Fluorescence intensity fluctuations of single atoms, molecules and nanoparticles. *J. Lumin.* 76 (1998), 263
- [61] FOX, M.: *Quantum optics : an introduction*. Oxford Univ. Press, 2007
- [62] KIMBLE, H. J.; MANDEL, L.: Theory of resonance fluorescence. *Phys. Rev. A* 13 (1976), 2123
- [63] KIMBLE, H. J.; DAGENAIS, M.; MANDEL, L.: Photon Antibunching in Resonance Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977), 691
- [64] LATSCHA, H. P.; KLEIN, H. A.: *Anorganische Chemie*. 9. vollst. überarb. Aufl. Berlin u.a., Springer, 2007
- [65] YU, J.; HU, D.; BARBARA, P. F.: Unmasking Electronic Energy Transfer of Conjugated Polymers by Suppression of O₂ Quenching. *Science* 289 (2000), 1327
- [66] BOREK, C.; HANSON, K.; DJUROVICH, P. I.; THOMPSON, M. E.; AZNAVOUR, K.; BAU, R.; SUN, Y.; FORREST, S. R.; BROOKS, J.; MICHALSKI, L.; BROWN, J.: Highly Efficient, Near-Infrared Electrophosphorescence from a Pt-Metalloporphyrin Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007), 1109
- [67] MA, B.; DJUROVICH, P. I.; GARON, S.; ALLEYNE, B.; THOMPSON, M. E.: Platinum binuclear complexes as phosphorescent dopants for monochromatic and white organic light-emitting diodes. *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006), S. 2438
- [68] VACHA, M.; KOIDE, Y.; KOTANI, M.; SATO, H.: Single molecule detection and photobleaching study of a phosphorescent dye: organometallic iridium(III) complex. *Chem. Phys. Lett.* 388 (2004), 263
- [69] BRINKMANN, M.; WITTMANN, J.-C.: Orientation of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) by Directional Solidification: A Simple Method to Reveal the Semi-crystalline Structure of a Conjugated Polymer. *Adv. Mater.* 18 (2006), 860

- [70] COOK, S.; FURUBE, A.; KATOH, R.: Analysis of the excited states of regioregular polythiophene P3HT. *Energy Environ. Sci.* 1 (2008), 294
- [71] LI, Y.; VAMVOUNIS, G.; HOLDCROFT, S.: Tuning Optical Properties and Enhancing Solid-State Emission of Poly(thiophene)s by Molecular Control: A Postfunctionalization Approach. *Macromolecules* 35 (2002), 6900
- [72] PANZER, F.; BÄSSLER, H.; LOHWASSER, R.; THELAKKAT, M.; KÖHLER, A.: The Impact of Polydispersity and Molecular Weight on the Order-Disorder Transition in Poly(3-hexylthiophene). *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014), 2742
- [73] PANZER, F.; SOMMER, M.; BÄSSLER, H.; THELAKKAT, M.; KÖHLER, A.: Spectroscopic Signature of Two Distinct H-Aggregate Species in Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* 48 (2015), 1543
- [74] VANDEN BOUT, D. A.; YIP, W.-T.; HU, D.; FU, D.-K.; SWAGER, T. M.; BARBARA, P.F.: Discrete Intensity Jumps and Intramolecular Electronic Energy Transfer in the Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Molecules. *Science* 277 (1997), 1074
- [75] LUPTON, J. M.: Chromophores in Conjugated Polymers - All Straight? *ChemPhysChem* 13 (2012), 901
- [76] LATSCHA, H. P.; KAZMAIER, U.; KLEIN, H. A.: *Organische Chemie*. 7. Aufl. Berlin u.a., Springer Spektrum, 2016
- [77] HÄDENER, A.; KAUFMANN, H.: *Grundlagen der organischen Chemie*. 11. Aufl. Basel u.a., Birkhäuser, 2006
- [78] POPE, M.; SWENBERG, C. E.: *Electronic processes in organic crystals and polymers*. 2. ed. New York u.a., Oxford Univ. Press, 1999
- [79] LAKOWICZ, J. R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3. ed. New York, Springer, 2006
- [80] KASHA, M.: Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950), 14
- [81] BECKER, R. S.: *Theory and interpretation of fluorescence and phosphorescence*. Wiley Interscience, 1969
- [82] YERSIN, H.; RAUSCH, A. F.; CZERWIENIEC, R.; HOFBECK, T.; FISCHER, T.: The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011), 2622

- [83] ROSSI, G.; CHANCE, R. R.; SILBEY, R.: Conformational disorder in conjugated polymers. *J. Chem. Phys.* 90 (1989), 7594
- [84] WOOD, P.; SAMUEL, I. D. W.; SCHROCK, R.; CHRISTENSEN, R. L.: Conformational disorder in long polyenes. *J. Chem. Phys.* 115 (2001), 10955
- [85] FÖRSTER, T.: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys.* 437 (1948), 55
- [86] SAUER, M.; HOFKENS, J.; ENDERLEIN, J.: Excited State Energy Transfer. In: *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011
- [87] KASHA, M.; RAWLS, H. R.; EL-BAYOUMI, M. A.: The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* 11 (1965), 371
- [88] MCRAE, E. G.; KASHA, M.: THE MOLECULAR EXCITON MODEL. In: *Physical Processes in Radiation Biology*. Academic Press, 1964
- [89] JELLEY, E. E.: Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State. *Nature* 138 (1936), 1009
- [90] JELLEY, E. E.: Molecular, Nematic and Crystal States of 1:1'-Diethyl- Ψ -Cyanine Chloride. *Nature* 139 (1937), 631
- [91] KASHA, M.: Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. *Radiat. Res.* 20 (1963), 55
- [92] SHORT, R.; MANDEL, L.: Observation of Sub-Poissonian Photon Statistics. *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983), 384
- [93] RATZKE, W.; SCHMITT, L.; MATSUOKA, H.; BANNWARTH, C.; RETEGAN, M.; BANGE, S.; KLEMM, P.; NEESE, F.; GRIMME, S.; SCHIEMANN, O.; LUPTON, J. M.; HÖGER, S.: Effect of Conjugation Pathway in Metal-Free Room-Temperature Dual Singlet-Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes. *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), 4802
- [94] VOGELSANG, J.; ADACHI, T.; BRAZARD, J.; VANDEN BOUT, D. A.; BARBARA, P. F.: Self-assembly of highly ordered conjugated polymer aggregates with long-range energy transfer. *Nat. Mater.* 10 (2011), 942
- [95] AGGARWAL, A. V.; THIESSEN, A.; IDELSON, A.; KALLE, D.; WÜRSCH, D.; STANGL, T.; STEINER, F.; JESTER, S.-S.; VOGELSANG, J.; HÖGER, S.; LUPTON, J. M.: Fluctuating exciton localization in giant π -conjugated spoked-wheel macrocycles. *Nat. Chem.* 5 (2013), 964

- [96] WESTON, K. D.; DYCK, M.; TINNEFELD, P.; MÜLLER, C.; HERTEN, D. P.; SAUER, M.: Measuring the Number of Independent Emitters in Single-Molecule Fluorescence Images and Trajectories Using Coincident Photons. *Anal. Chem.* 74 (2002), 5342
- [97] YIP, W.-T.; HU, D.; YU, J.; VANDEN BOUT, D. A.; BARBARA, P. F.: Classifying the Photophysical Dynamics of Single- and Multiple-Chromophoric Molecules by Single Molecule Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), 7564
- [98] STEINER, F.; BANGE, S.; VOGELANG, J.; LUPTON, J. M.: Spontaneous Fluctuations of Transition Dipole Moment Orientation in OLED Triplet Emitters. *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015), 999
- [99] DEATON, J. C.; YOUNG, R. H.; LENHARD, J. R.; RAJESWARAN, M.; HUO, S.: Photophysical Properties of the Series fac- and mer-(1-Phenylisoquinolinato-N[^]C^{2'})_x(2-phenylpyridinato-N[^]C^{2'})_{3-x}Iridium(III) ($x = 1 - 3$). *Inorg. Chem.* 49 (2010), 9151
- [100] KIM, K.-H.; LEE, S.; MOON, C.-K.; KIM, S.-Y.; PARK, Y.-S.; LEE, J.-H.; WOO LEE, J.; HUH, J.; YOU, Y.; KIM, J.-J.: Phosphorescent dye-based supramolecules for high-efficiency organic light-emitting diodes. *Nat. Commun.* 5 (2014), 4769
- [101] SU, H.-C.; CHEN, H.-F.; FANG, F.-C.; LIU, C.-C.; WU, C.-C.; WONG, K.-T.; LIU, Y.-H.; PENG, S.-M.: Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells Using Iridium-Based Cationic Transition Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), 3413
- [102] GRÄTZEL, M.: Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.* 44 (2005), 6841
- [103] ROBERTSON, N.: Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006), S. 2338
- [104] BOTCHWAY, S. W.; CHARNLEY, M.; HAYCOCK, J. W.; PARKER, A. W.; ROCHESTER, D. L.; WEINSTEIN, J. A.; WILLIAMS, J. A. G.: Time-resolved and two-photon emission imaging microscopy of live cells with inert platinum complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105 (2008), S. 16071
- [105] YU, M.; ZHAO, Q.; SHI, L.; LI, F.; ZHOU, Z.; YANG, H.; YI, T.; HUANG, C.: Cationic iridium(III) complexes for phosphorescence staining in the cytoplasm of living cells. *Chem. Commun.* 0 (2008), 2115
- [106] FINKENZELLER, W. J.; YERSIN, H.: Emission of Ir(ppy)₃. Temperature dependence, decay dynamics, and magnetic field properties. *Chem. Phys. Lett.* 377 (2003), 299

- [107] HOFBECK, T.; YERSIN, H.: The Triplet State of fac-Ir(ppy)₃. *Inorg. Chem.* 49 (2010), 9290
- [108] KÖHLER, A.; BÄSSLER, H.: Triplet states in organic semiconductors. *Mat. Sci. Eng. R-Rep* 66 (2009), 71
- [109] MACIEJEWSKI, A.; SZYSMANSKI, M.; STEER, R. P.: Thermally Activated Delayed S₁ Fluorescence of Aromatic Thiones. *J. Phys. Chem.* 90 (1986), S. 6314
- [110] ZHANG, Q.; LI, B.; HUANG, S.; NOMURA, H.; TANAKA, H.; ADACHI, C.: Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nat. Photonics* 8 (2014), 326
- [111] WASEY, J. A. E.; SAFONOV, A.; SAMUEL, I. D. W.; BARNES, W. L.: Effects of dipole orientation and birefringence on the optical emission from thin films. *Opt. Commun.* 183 (2000), 109
- [112] KIM, J.-S.; HO, P. K. H.; GREENHAM, N. C.; FRIEND, R. H.: Electroluminescence emission pattern of organic light-emitting diodes: Implications for device efficiency calculations. *J. Appl. Phys.* 88 (2000), 1073
- [113] SMITH, L. H.; WASEY, J. A. E.; SAMUEL, I. D. W.; BARNES, W. L.: Light Out-Coupling Efficiencies of Organic Light-Emitting Diode Structures and the Effect of Photoluminescence Quantum Yield. *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005), 1839
- [114] MATTERSON, B. J.; LUPTON, J. M.; SAFONOV, A. F.; SALT, M. G.; BARNES, W. L.; SAMUEL, I. D. W.: Increased Efficiency and Controlled Light Output from a Microstructured Light-Emitting Diode. *Adv. Mater.* 13 (2001), 123
- [115] FRISCHEISEN, J.; YOKOYAMA, D.; ADACHI, C.; BRÜTTING, W.: Determination of molecular dipole orientation in doped fluorescent organic thin films by photoluminescence measurements. *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), 073302
- [116] SCHMIDT, T. D.; SETZ, D. S.; FLÄMMICH, M.; FRISCHEISEN, J.; MICHAELIS, D.; KRUMMACHER, B. C.; DANZ, N.; BRÜTTING, W.: Evidence for non-isotropic emitter orientation in a red phosphorescent organic light-emitting diode and its implications for determining the emitter's radiative quantum efficiency. *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011), 163302
- [117] JUROW, M. J.; MAYR, C.; SCHMIDT, T. D.; LAMPE, T.; DJUROVICH, P. I.; BRÜTTING, W.; THOMPSON, M. E.: Understanding and predicting the orientation of heteroleptic phosphors in organic light-emitting materials. *Nat. Mater.* 15 (2016), 85

- [118] LAMPE, T.; SCHMIDT, T. D.; JUROW, M. J.; DJUROVICH, P. I.; THOMPSON, M. E.; BRÜTTING, W.: Dependence of Phosphorescent Emitter Orientation on Deposition Technique in Doped Organic Films. *Chem. Mater.* 28 (2016), 712
- [119] TSUBOYAMA, A.; IWAWAKI, H.; FURUGORI, M.; MUKAIDE, Tai.; KAMATANI, J.; IGAWA, S.; MORIYAMA, T.; MIURA, S.; TAKIGUCHI, T.; OKADA, S.; HOSHINO, M.; UENO, K.: Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), 12971
- [120] YEH, A. T.; SHANK, C. V.; MCCUSKER, J. K.: Ultrafast Electron Localization Dynamics Following Photo-Induced Charge Transfer. *Science* 289 (2000), 935
- [121] MOERNER, W. E.; KADOR, L.: Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), 2535
- [122] VACHA, M.; KOIDE, Y.; KOTANI, M.; SATO, H.: Photobleaching and single molecule detection of a phosphorescent organometallic iridium(III) complex. *J. Lumin.* 107 (2004), 51
- [123] MEI, E.; GAO, F.; VINOGRADOV, S.; VANDERKOOI, J. M.; HOCHSTRASSER, R. M.: Phosphorescence of individual horseradish peroxidases proteins having a modified heme group. *Chem. Phys. Lett.* 401 (2005), 30
- [124] SEKIGUCHI, Y.; HABUCHI, S.; VACHA, M.: Single-Molecule Electroluminescence of a Phosphorescent Organometallic Complex. *Chem Phys Chem* 10 (2009), 1195
- [125] HU, D.; LU, H. P.: Single-Molecule Triplet-State Photon Antibunching at Room Temperature. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 9861
- [126] NOTHAFT, M.; HÖHLA, S.; JELEZKO, F.; FRÜHAUF, N.; PFLAUM, J.; WRACHTRUP, J.: Electrically driven photon antibunching from a single molecule at room temperature. *Nat. Commun.* 3 (2012), 628
- [127] SEKIGUCHI, Y.; YAMASHITA, T.; VACHA, M.: Effect of ligands in two-photon excited luminescence of organometallic iridium complexes. *J. Lumin.* 128 (2008), 848
- [128] REINEKE, S.; BALDO, M. A.: Room temperature triplet state spectroscopy of organic semiconductors. *Sci. Rep.* 4 (2014), 3797

- [129] KULZER, F.; KOBERLING, F.; CHRIST, Th.; MEWS, A.; BASCHÉ, T.: Terrylyene in p-terphenyl: single-molecule experiments at room temperature. *Chem. Phys.* 247 (1999), 23
- [130] SCHWARTZ, G.; PFEIFFER, M.; REINEKE, S.; WALZER, K.; LEO, K.: Harvesting triplet excitons from fluorescent blue emitters in white organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.* 19 (2007), S. 3672
- [131] ADACHI, C.; BALDO, M. A.; FORREST, S. R.; THOMPSON, M. E.: High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials. *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), 904
- [132] PRAZERES, T. J. V.; FEDOROV, A.; BARBOSA, S. P.; MARTINHO, J. M. G.; BERBERAN-SANTOS, M. N.: Accurate Determination of the Limiting Anisotropy of Rhodamine 101. Implications for Its Use as a Fluorescence Polarization Standard. *J. Phys. Chem. A* 112 (2008), 5034
- [133] ADACHI, T.; BRAZARD, J.; CHOKSHI, P.; BOLINGER, J. C.; GANESAN, V.; BARBARA, P. F.: Highly Ordered Single Conjugated Polymer Chain Rod Morphologies. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), 20896
- [134] WÜRSCH, D.; HOFMANN, F. J.; EDER, T.; AGGARWAL, A. V.; IDELSON, A.; HÖGER, S.; LUPTON, J. M.; VOGELSANG, J.: Molecular Water Lilies: Orienting Single Molecules in a Polymer Film by Solvent Vapor Annealing. *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), 4451
- [135] HU, D.; YU, Ji; WONG, K.; BAGCHI, B.; ROSSKY, P. J.; BARBARA, P. F.: Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations. *Nature* 405 (2000), 1030
- [136] STANGL, T.; BANGE, S.; SCHMITZ, D.; WÜRSCH, D.; HÖGER, S.; VOGELSANG, J.; LUPTON, J. M.: Temporal Switching of Homo-FRET Pathways in Single-Chromophore Dimer Models of Π -Conjugated Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013), 78
- [137] WILHELM, P.; VOGELSANG, J.; POLUEKTOV, G.; SCHÖNFELDER, N.; KELLER, T. J.; JESTER, S.-S.; HÖGER, S.; LUPTON, J. M.: Molecular Polygons Probe the Role of Intramolecular Strain in the Photophysics of Π -Conjugated Chromophores. *Angew. Chem.* 129 (2017), 1254
- [138] WÜRSCH, D.; MAY, R.; WIEDERER, G.; JESTER, S.-S.; HÖGER, S.; VOGELSANG, J.; LUPTON, J. M.: Interactions between Π -conjugated chromophores in a giant molecular spoked wheel. *Chem. Commun.* 53 (2017), 352

-
- [139] THIESSEN, A.; VOGELSANG, J.; ADACHI, T.; STEINER, F.; VANDEN BOUT, D.; LUPTON, J. M.: Unraveling the chromophoric disorder of poly(3-hexylthiophene). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110 (2013), E3550
- [140] STEINER, F.; VOGELSANG, J.; LUPTON, J. M.: Singlet-Triplet Annihilation Limits Exciton Yield in Poly(3-Hexylthiophene). *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014), 137402
- [141] GRUSSMAYER, K. S.; STEINER, F.; LUPTON, J. M.; HERTEN, D.-P.; VOGELSANG, J.: Differentiation between Shallow and Deep Charge Trap States on Single Poly(3-hexylthiophene) Chains through Fluorescence Photon Statistics. *ChemPhysChem* 16 (2015), 3578
- [142] STEINER, F.; LUPTON, J. M.; VOGELSANG, J.: Role of Triplet-State Shelving in Organic Photovoltaics: Single-Chain Aggregates of Poly(3-hexylthiophene) versus Mesoscopic Multichain Aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017), 9787
- [143] RONCALI, J.: Conjugated Poly(thiophenes) - Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chem. Rev.* 92 (1992), 711
- [144] MCCULLOUGH, R. D.; LOWE, R. D.; JAYARAMAN, M.; ANDERSON, D. L.: Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes). *J. Org. Chem.* 58 (1993), 904
- [145] LECLERC, M.; DIAZ, F. M.; WEGNER, G.: Structural analysis of poly(3-alkylthiophene)s. *Makromol. Chem.* 190 (1989), 3105
- [146] POULIOT, J.-R.; WAKIOKA, M.; OZAWA, F.; LI, Y.; LECLERC, M.: Structural Analysis of Poly(3-hexylthiophene) Prepared via Direct Heteroarylation Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* 217 (2016), 1493
- [147] YANG, X.; LOOS, J.; VEENSTRA, S. C.; VERHEES, W. J. H.; WIENK, M. M.; KROON, J. M.; MICHELS, M. A. J.; JANSSEN, R. A. J.: Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Lett.* 5 (2005), 579
- [148] KIM, Y.; COOK, S.; TULADHAR, S. M.; CHOULIS, S. A.; NELSON, J.; DURRANT, J. R.; BRADLEY, D. D. C.; GILES, M.; MCCULLOCH, I.; HA, C.-S.; REE, M.: A strong regio-regularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. *Nat. Mater.* 5 (2006), 197

- [149] CAMPOY-QUILES, M.; FERENCZI, T.; AGOSTINELLI, T.; ETCHEGOIN, P. G.; KIM, Y.; ANTHOPOULOS, T. D.; STAVRINO, P. N.; BRADLEY, D. D. C.; NELSON, J.: Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nat. Mater.* 7 (2008), 158
- [150] YOU, J.; DOU, L.; YOSHIMURA, K.; KATO, T.; OHYA, K.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; CHEN, C.-C.; GAO, J.; LI, G.; YANG, Y.: A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nat. Commun.* 4 (2013), 1446
- [151] FARE, T. L.; CABELLI, M. D.; DALLAS, S. M.; HERZOG, D. P.: Functional characterization of a conducting polymer-based immunoassay system. *Biosens. Bioelectron.* 13 (1998), 459
- [152] MCQUADE, D. T.; PULLEN, A. E.; SWAGER, T. M.: Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors. *Chem. Rev.* 100 (2000), 2537
- [153] GHEZZI, D.; ANTOGNAZZA, M. R.; MACCARONE, R.; BELLANI, S.; LANZARINI, E.; MARTINO, N.; METE, M.; PERTILE, G.; BISTI, S.; LANZANI, G.; BENFENATI, F.: A polymer optoelectronic interface restores light sensitivity in blind rat retinas. *Nat. Photonics* 7 (2013), 400
- [154] WALTER, M. J.; LUPTON, J. M.; BECKER, K.; FELDMANN, J.; GAEFKE, G.; HÖGER, S.: Simultaneous Raman and Fluorescence Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Chains. *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), 137401
- [155] BECKER, K.; DA COMO, E.; FELDMANN, J.; SCHELIGA, F.; THORN CSÁNYI, E.; TRETIAK, S.; LUPTON, J. M.: How Chromophore Shape Determines the Spectroscopy of Phenylene-Vinylens: Origin of Spectral Broadening in the Absence of Aggregation. *J. Phys. Chem. B* 112 (2008), 4859
- [156] VOGELSANG, J.; BRAZARD, J.; ADACHI, T.; BOLINGER, J. C.; BARBARA, P. F.: Watching the Annealing Process One Polymer Chain at a Time. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011), 2257
- [157] XU, B.; HOLDCROFT, S.: Molecular control of luminescence from poly(3-hexylthiophenes). *Macromolecules* 26 (1993), 4457
- [158] BROWN, P. J.; THOMAS, D. S.; KÖHLER, A.; WILSON, J. S.; KIM, J.-S.; RAMSDALE, C. M.; SIRRINGHAUS, H.; FRIEND, R. H.: Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B* 67 (2003), 064203

-
- [159] BRINKMANN, M.; RANNOU, P.: Effect of Molecular Weight on the Structure and Morphology of Oriented Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Grown by Directional Epitaxial Solidification. *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007), 101
- [160] MENA-OSTERITZ, E.; MEYER, A.; LANGEVELD-VOSS, B. M. W.; JANSSEN, R. A. J.; MEIJER, E. W.; BÄUERLE, P.: Two-Dimensional Crystals of Poly(3-Alkylthiophene)s: Direct Visualization of Polymer Folds in Submolecular Resolution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000), 2679
- [161] MALIK, S.; NANDI, A. K.: Crystallization mechanism of regioregular poly(3-alkylthiophene)s. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 40 (2002), 2073
- [162] BOLINGER, J. C.; TRAUB, M. C.; BRAZARD, J.; ADACHI, T.; BARBARA, P. F.; VANDEN BOUT, D. A.: Conformation and Energy Transfer in Single Conjugated Polymers. *Acc. Chem. Res.* 45 (2012), 1992
- [163] TRAUB, M. C.; LAKHWANI, G.; BOLINGER, J. C.; BOUT, D. V.; BARBARA, P. F.: Electronic Energy Transfer in Highly Aligned MEH-PPV Single Chains. *J. Phys. Chem. B* 115 (2011), 9941
- [164] ADACHI, T.; BRAZARD, J.; ONO, R. J.; HANSON, B.; TRAUB, M. C.; WU, Z.-Q.; LI, Z.; BOLINGER, J. C.; GANESAN, V.; BIELAWSKI, C. W.; VANDEN BOUT, D. A.; BARBARA, P. F.: Regioregularity and Single Polythiophene Chain Conformation. *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011), 1400
- [165] ADACHI, T.; LAKHWANI, G.; TRAUB, M. C.; ONO, R. J.; BIELAWSKI, C. W.; BARBARA, P. F.; VANDEN BOUT, D. A.: Conformational Effect on Energy Transfer in Single Polythiophene Chains. *J. Phys. Chem. B* 116 (2012), 9866
- [166] LIN, H.; TIAN, Y.; ZAPADKA, K.; PERSSON, G.; THOMSSON, D.; MIRZOV, O.; LARSSON, P.-O.; WIDENGREN, J.; SCHEBLYKIN, I. G.: Fate of Excitations in Conjugated Polymers: Single-Molecule Spectroscopy Reveals Nonemissive „Dark“Regions in MEH-PPV Individual Chains. *Nano Lett.* 9 (2009), 4456
- [167] JAMIESON, F. C.; DOMINGO, E. B.; MCCARTHY-WARD, T.; HEENEY, M.; STINGELIN, N.; DURRANT, J. R.: Fullerene crystallisation as a key driver of charge separation in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Chem. Sci.* 3 (2012), 485

- [168] BAKULIN, A. A.; DIMITROV, S. D.; RAO, A.; CHOW, P. C. Y.; NIELSEN, C. B.; SCHROEDER, B. C.; MCCULLOCH, I.; BAKKER, H. J.; DURRANT, J. R.; FRIEND, R. H.: Charge-Transfer State Dynamics Following Hole and Electron Transfer in Organic Photovoltaic Devices. *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013), 209
- [169] CHOW, P. C. Y.; GÉLINAS, S.; RAO, A.; FRIEND, R. H.: Quantitative Bimolecular Recombination in Organic Photovoltaics through Triplet Exciton Formation. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014), 3424
- [170] HEFFNER, G. W.; PEARSON, D. S.: Molecular characterization of poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* 24 (1991), 6295
- [171] BEENKEN, W. J. D.; PULLERITS, T.: Spectroscopic Units in Conjugated Polymers: A Quantum Chemically Founded Concept? *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), 6164
- [172] KRICHEVSKY, O.; BONNET, G.: Fluorescence correlation spectroscopy: the technique and its applications. *Rep. Prog. Phys.* 65 (2002), 251
- [173] ADACHI, T.; VOGELSANG, J.; LUPTON, J. M.: Chromophore Bending Controls Fluorescence Lifetime in Single Conjugated Polymer Chains. *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014), 2165
- [174] CHANG, R.; HSU, J. H.; FANN, W. S.; YU, J.; LIN, S. H.; LEE, Y. Z.; CHEN, S. A.: Aggregated states of luminescent conjugated polymers in solutions. *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000), Januar, 153
- [175] THEANDER, M.; SVENSSON, M.; RUSECKAS, A.; ZIGMANTAS, D.; SUNDSTRÖM, V.; ANDERSSON, M. R.; INGANÄS, O.: High luminescence from a substituted polythiophene in a solvent with low solubility. *Chem. Phys. Lett.* 337 (2001), 277
- [176] HU, Z.; WILLARD, A. P.; ONO, R. J.; BIELAWSKI, C. W.; ROSSKY, P. J.; VANDEN BOUT, D. A.: An insight into non-emissive excited states in conjugated polymers. *Nat. Commun.* 6 (2015), 8246
- [177] SCHARSICH, C.; LOHWASSER, R. H.; SOMMER, M.; ASAWAPIROM, U.; SCHERF, U.; THELAKKAT, M.; NEHER, D.; KÖHLER, A.: Control of aggregate formation in poly(3-hexylthiophene) by solvent, molecular weight, and synthetic method. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 50 (2012), 442
- [178] STANGL, T.; WILHELM, P.; REMMERSSEN, K.; HÖGER, S.; VOGELSANG, J.; LUPTON, J. M.: Mesoscopic quantum emitters from deterministic aggregates of conjugated polymers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 112 (2015), E5560

-
- [179] SCHWARZ, K. N.; KEE, T. W.; HUANG, D. M.: Coarse-grained simulations of the solution-phase self-assembly of poly(3-hexylthiophene) nanostructures. *Nanoscale* 5 (2013), 2017
- [180] JAKUBIAK, R.; COLLISON, C. J.; WAN, W. C.; ROTHBERG, L. J.; HSIEH, B. R.: Aggregation Quenching of Luminescence in Electroluminescent Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), 2394
- [181] FERREIRA, B.; SILVA, P. Ferreira d.; MELO, J. S. d.; PINA, J.; MAÇANITA, A.: Excited-State Dynamics and Self-Organization of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) in Solution and Thin Films. *J. Phys. Chem. B* 116 (2012), 2347
- [182] SAHOO, D.; TIAN, Y.; SFORAZZINI, G.; ANDERSON, H. L.; SCHEBLYKIN, I. G.: Photo-induced fluorescence quenching in conjugated polymers dispersed in solid matrices at low concentration. *J. Mater. Chem. C* 2 (2014), 6601
- [183] MORI, S.; BARTH, H. G.: Approaches to Molecular Weight Calibration. In: *Size Exclusion Chromatography*. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 1999
- [184] BLASCO, E.; YAMEEN, B.; QUICK, A. S.; KROLLA-SIDENSTEIN, P.; WELLE, A.; WEGENER, M.; BARNER-KOWOLLIK, C.: Designing π -Conjugated Polymeric Nano- and Microstructures via Light Induced Chemistry. *Macromolecules* 48 (2015), 8718
- [185] XU, B.; HOLDCROFT, S.: Phosphorescence and delayed fluorescence of poly(3-hexylthiophene) films. *Thin Solid Films* 242 (1994), 174
- [186] SEXIAS DE MELO, J.; SILVA, M.; ARNAUT, L. G.; BECKER, R. S.: Singlet and triplet energies of α -oligothiophenes: A spectroscopic, theoretical, and photoacoustic study: Extrapolation to polythiophene. *J. Chem. Phys.* 111 (1999), 5427
- [187] RUSECKAS, A.; NAMDAS, E.; THEANDER, M.; SVENSSON, M.; YARTSEV, A.; ZIGMANTAS, D.; ANDERSSON, M. R.; INGANÄS, O.; SUNDSTRÖM, V.: Luminescence from interchain aggregates in polythiophene films. *Synth. Met.* 119 (2001), 603
- [188] THOMAS, A. K.; GARCIA, J. A.; ULIBARRI-SANCHEZ, J.; GAO, J.; GREY, J. K.: High Intrachain Order Promotes Triplet Formation from Recombination of Long-Lived Polarons in Poly(3-hexylthiophene) J-Aggregate Nanofibers. *ACS Nano* 8 (2014), 10559
- [189] THOMAS, A. K.; BROWN, H. A.; DATKO, B. D.; GARCIA-GALVEZ, J. A.; GREY, J. K.: Interchain Charge-Transfer States Mediate Triplet Formation in Purified Conjugated Polymer Aggregates. *J. Phys. Chem. C* 120 (2016), 23230–23238

- [190] CLARK, J.; SILVA, C.; FRIEND, R. H.; SPANO, F. C.: Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene. *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), 206406
- [191] FAGERSTRÖM, J.; STAFSTRÖM, S.: Theoretical investigations of the interaction between electron and hole polarons in thiophene oligomers. *Phys. Rev. B* 54 (1996), 13713
- [192] NILES, E. T.; ROEHLING, J. D.; YAMAGATA, H. .; WISE, A. J.; SPANO, F. C.; MOULÉ, A. J.; GREY, J. K.: J-Aggregate Behavior in Poly-3-hexylthiophene Nanofibers. *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012), 259
- [193] SPANO, F. C.: Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. *J. Chem. Phys.* 122 (2005), 234701
- [194] HU, Z.; ADACHI, T.; HAWS, R.; SHUANG, B.; ONO, R. J.; BIELAWSKI, C. W.; LANDES, C. F.; ROSSKY, P. J.; VANDEN BOUT, D. A.: Excitonic Energy Migration in Conjugated Polymers: The Critical Role of Interchain Morphology. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014), 16023
- [195] SHAW, P. E.; RUSECKAS, A.; SAMUEL, I. D. W.: Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Adv. Mater.* 20 (2008), 3516
- [196] REID, O. G.; MALIK, J. A. N.; LATINI, G.; DAYAL, S.; KOPIDAKIS, N.; SILVA, C.; STINGELIN, N.; RUMBLES, G.: The influence of solid-state microstructure on the origin and yield of long-lived photogenerated charge in neat semiconducting polymers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 50 (2012), 27
- [197] PAQUIN, F.; YAMAGATA, H.; HESTAND, N. J.; SAKOWICZ, M.; BÉRUBÉ, N.; CÔTÉ, M.; REYNOLDS, L. X.; HAQUE, S. A.; STINGELIN, N.; SPANO, F. C.; SILVA, C.: Two-dimensional spatial coherence of excitons in semicrystalline polymeric semiconductors: Effect of molecular weight. *Phys. Rev. B* 88 (2013), 155202
- [198] GUO, J.; OHKITA, H.; BENTEN, H.; ITO, S.: Near-IR Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy of Ultrafast Polaron and Triplet Exciton Formation in Polythiophene Films with Different Regioregularities. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), 16869
- [199] WESTENHOFF, S.; HOWARD, I. A.; HODGKISS, J. M.; KIROV, K. R.; BRONSTEIN, H. A.; WILLIAMS, C. K.; GREENHAM, N. C.; FRIEND, R. H.: Charge Recombination in Organic Photovoltaic Devices with High Open-Circuit Voltages. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), 13653

- [200] TRAUB, M. C.; VOGELANG, J.; PLUNKETT, K. N.; NUCKOLLS, C.; BARBARA, P. F.; VANDEN BOUT, D. A.: Unmasking Bulk Exciton Traps and Interchain Electronic Interactions with Single Conjugated Polymer Aggregates. *ACS Nano* 6 (2012), 523
- [201] SCHINDLER, F.; LUPTON, J. M.; MÜLLER, J.; FELDMANN, J.; SCHERF, U.: How single conjugated polymer molecules respond to electric fields. *Nat. Mater.* 5 (2006), 141

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit ist es mir wichtig, einigen Personen zu danken, die maßgeblich dazu beigetragen haben, diese Ergebnisse zu erzielen:

- Ganz besonders möchte ich mich bei Prof. Dr. John Lupton dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, unter seiner Leitung diese Arbeit anfertigen zu können. Ich durfte an vielen interessanten Projekten arbeiten. Seine Ideen zu weiteren Messungen waren jederzeit hilfreich und führten häufig auch zum erwünschten Ziel.
- Vielen Dank an Dr. Jan Vogelsang für seine große Unterstützung während der letzten Jahre, die Hilfe im Labor und die vielen wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen Diskussionen.
- Ein großes Dankeschön gilt auch Dr. Sebastian Bange für die ausführlichen und erhellenden Diskussionen zu wissenschaftlichen und gesellschaftlichen Themen aller Art.
- Danke an PD Dr. Sara Collins, Prof. Dr. Christian Back und Prof. Dr. Rupert Huber für die Zeit, um die Kommission zu meiner Promotion zu stellen und die Gutachten zur vorliegenden Arbeit zu schreiben. Darüber hinaus auch einen großen Dank an Prof. Dr. Rupert Huber für die Bereitstellung seiner Laborräume während der ersten Jahre meiner Promotion, bis sich die Baustelle in der Gefängnishalle zu modernen Labors gewandelt hat.
- Danke an Dr. Alex Thiessen für die erhellenden Diskussionen in Regensburg und der großen Unterstützung während des Forschungsaufenthalts in Salt Lake City.
- Danke an Dr. Gordon Hedley, Dr. Takuji Adachi und Dr. Gerd Plechinger für das fundierte Wissen, welches sie mir in ihrer Zeit in Regensburg mitgeben konnten.
- Einen großen Dank an meine ehemaligen und aktuellen Bürokollegen Robert May, Dominik Würsch, Thomas Stangl, Kaiquang Lin für das angenehme Klima und die erheiternde Zeit im Büro.

- Danke an alle weiteren Mitglieder der Untergruppe Einzelpartikelspektroskopie Felix Hofmann, Philipp Wilhelm, Josef Haimerl, Jakob Schedlbauer und Theresa Eder für das gute Verhältnis und die gegenseitige Hilfe im Labor.
- Danke an Marei Peischl, Alexander Albang, Robert Martin, David Kleber, Max Gmelch und Robin Puchert, die mir im Rahmen ihrer Bachelor- und Masterarbeiten eine große Unterstützung bei der Laborarbeit waren und deren Ergebnisse zu Vorlagen für einige weitergeführte und positiv abgeschlossene Projekte wurden.
- Speziellen Dank nochmal an Jan, Thomas und Jakob für das Korrekturlesen der Arbeit.
- Danke an die Kollegen anderer Arbeitsgruppen der Universität Regensburg, besonders Philipp Nagler, Alexey Chernikov, Christian Schüller und Tobias Korn.
- Danke auch an die Kollegen in anderen Universitäten, mit denen es eine große Freude war zusammenzuarbeiten. Im Speziellen waren das: Dr. Kristin Grußmayer und Prof. Dr. Dirk-Peter Herten aus Heidelberg, Dr. Johanna Paschek und Prof. Dr. Klaus Meerholz aus Köln und besonders die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Sigurd Höger aus Bonn, speziell Vikas Aggarwal, Alissa Idelson, Daniel Kalle und Stefan Jester
- Danke an Sebastian Krug für seine große Unterstützung bei technischen Problemen und an Eva Weiß für die Unterstützung bei organisatorischen Herausforderungen.
- Vielen Dank an Philippe Klemm, Ines Caspers, Johanna Kirschner und allen bisher noch nicht genannten aktuellen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe für das sehr angenehme Arbeitsklima während der letzten Jahre.
- Danke an Christoph, Christian, Markus, Martin, Tobi, Hannes für unsere gemeinsame Zeit seit Beginn unseres Studiums und die unzähligen lustigen Abende.
- Auch einen großen Dank an meinen Vater und meinen Bruder, dass sie mich während des Studiums und der Promotion in den letzten Jahren jederzeit unterstützt haben.

