

Niederfeld-Spinpaardynamik in organischen Leuchtdioden



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)
DER FAKULTÄT FÜR PHYSIK
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von
Tobias Grünbaum
aus Mainburg
im Jahr 2021

Promotionsgesuch eingereicht am: 08.06.2021

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

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Klaus Richter

1. Gutachter: Prof. Dr. John M. Lupton

2. Gutachter: Prof. Dr. Christian H. Back

weiterer Prüfer: Prof. Dr. Jascha Repp

Datum Promotionskolloquium: 16.12.2021

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Motivation	1
2	Theoretische Betrachtungen	7
2.1	Magnetische Momente und ihre Wechselwirkungen	7
2.2	Organische Halbleiter	14
2.2.1	Molekülorbitale und Konjugation	14
2.2.2	Ladungstransport und Lumineszenz	16
2.2.3	Relevante Wechselwirkungen	18
2.3	Der Radikalpaarmechanismus in organischen Halbleitern	21
2.3.1	Spinabhängige Rekombination	22
2.3.2	Statische Magnetfeldeffekte	24
2.3.3	Magnetresonanz	30
3	Experimentelle Überprüfung des Radikalpaarmechanismus in organischen Leuchtdioden	35
3.1	Organische Leuchtdioden	36
3.1.1	Funktionsweise und Charakterisierung	36
3.1.2	Emittermaterialien	40
3.2	Statische Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden	43
3.2.1	Erzeugung statischer Magnetfelder	43
3.2.2	Magnetowiderstand und Magnetoelktrolumineszenz	45
3.2.3	Der Ultra-Small Magnetic-Field Effect	48
3.2.4	Magnetfeldsensitivität von OLEDs	49
3.2.5	Einfluss der Hyperfeinfelder	51
3.2.6	Visualisierung des Radikalpaarmechanismus anhand dualer Emmitter	53
3.3	Magnetresonanz in organischen Leuchtdioden	55
3.3.1	Erzeugung hochfrequenter Magnetfelder	56
3.3.2	Elektrisch detektierte und optisch detektierte Magnetresonanz . . .	58
3.3.3	Bestimmung der Hyperfeinfelder in h-MEHPPV und d-MEHPPV .	64
3.3.4	Magnetfeldsensitivität	67
3.4	Weiterführende Fragen	68
3.4.1	Unterschiede zwischen elektrisch und optisch detektierten Magnetfeldeffekten	69
3.4.2	Magnetresonanz in dual emittierenden Matrix-Emitter-Systemen .	72

4	Anisotrope Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden	77
4.1	Anisotropie der statischen Magnetfeldeffekte in OLEDs	78
4.1.1	Nachweis und Charakterisierung der Anisotropie in SyPPV	80
4.1.2	Einfluss der Hyperfeinfelder	88
4.1.3	Stromabhängigkeit	92
4.2	Modellierung der Anisotropie im Dichtematrixformalismus	93
4.2.1	Dichtematrix und Stochastische Liouville-Gleichung	93
4.2.2	Anwendung auf den Radikalpaarmechanismus in OLEDs	94
4.2.3	Modellierung der Anisotropie in d-MEHPPV	96
4.2.4	Magnetresonanz als zusätzlicher Informationskanal	104
4.3	Anisotropie der Magnetfeldeffekte unter Hochfrequenzanregung	110
5	Ultrastarke Licht-Materie-Wechselwirkung in organischen Leuchtdioden	115
5.1	Magnetresonanz im Regime schwacher Anregung	116
5.1.1	Winkelabhängigkeit	116
5.1.2	Leistungsabhängigkeit	119
5.2	Magnetresonanz im Regime starker Anregung	122
5.2.1	Identifikation von neuen Übergängen: Halbfeld- und Zweiphotonen- resonanz	123
5.2.2	Charakterisierung der Zweiphotonenresonanz	129
5.2.3	Charakterisierung der Halbfeldresonanz	133
5.2.4	Floquet-Zustände im Regime ultrastarker Licht-Materie-Wechsel- wirkung	138
6	Magnetresonanzexperimente im Regime kleinster Larmorfrequenzen	145
6.1	Frequenzabhängigkeit der Magnetresonanz	145
6.1.1	Magnetresonanz auf der mT-Skala	146
6.1.2	Magnetresonanz bei geomagnetischen Feldern	148
6.2	Quasistatische Magnetfeldeffekte in OLEDs	150
6.2.1	Konzept und Modellierung des quasistatischen Magnetfeldeffektes	151
6.2.2	Variation der experimentellen Parameter – Anregungsgeometrie, Leistung, Frequenz und Material	155
6.2.3	Bestimmung der Anregungsfeldstärke durch den quasistatischen Magnetfeldeffekt	162
6.3	Hinweise auf Magnetresonanz beim Erdmagnetfeld	166
7	Zusammenfassung und Ausblick	171
A	Hamiltonoperatoren der relevanten Wechselwirkungen	179
B	Einfluss der Hyperfeinfelder auf die Linienform der Magnetresonanz	183
C	Schemata der experimentellen Aufbauten	190
D	Ergänzende Datensätze	192

E Publikationsliste	197
F Konferenzbeiträge	199
Literaturverzeichnis	201

1 Einführung und Motivation

Schon seit biblischen Zeiten fasziniert die Menschen die Fähigkeit vieler Vogelarten, geographische Richtungen voneinander zu unterscheiden [1–3]. Zugvögel legen während ihrer halbjährlichen Wanderungen Strecken von mehreren Tausend Kilometern zurück [4–6], nach neuesten Erkenntnissen sogar bis zu 12 000 km ohne Ruhepause. Lange blieb die Ursache für diese bemerkenswerte Orientierungsfähigkeit rätselhaft. Erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts konnte – nach früheren Vermutungen [7] – durch gezielte Experimente nachgewiesen werden, dass sich Zugvögel am Erdmagnetfeld, genauer anhand seiner Inklination, orientieren [8–10].

Diese Erkenntnis wirft nun aber wieder neue Fragen auf: Was ist der zugrundeliegende biophysikalische Mechanismus und wo ist der Sitz dieses Magnetsinnes? Beschränkt man die Diskussion auf Zugvögel, so haben zwei Vorschläge besondere Aufmerksamkeit erfahren [11–13]: Die Hypothese, dass sich magnetische Partikel im Körper am Erdmagnetfeld ausrichten, was auf verschiedenen Wegen zu einem neuronalen Signal führen könnte, sowie das Modell der chemischen Magnetorezeption, bei der die Ausbeute einer lichtinduzierten chemischen Reaktion von der Orientierung der Reaktionszentren in Bezug auf das Erdmagnetfeld abhängt. Letzteres ist in Abbildung 1.1 vereinfacht dargestellt. Während die experimentelle Evidenz für die Orientierung anhand von magnetischen Nanopartikeln spärlich und umstritten bleibt [14–16], so existiert mittlerweile eine recht überzeugende Ansammlung von experimentellen Befunden, welche die Hypothese der magnetosensitiven chemischen Reaktionen stützen [17–21].

Wie aber könnte die Ausbeute einer Reaktion von Magnetfeldern der Stärke des Erdmagnetfeldes (ca. 50 μT in Mitteleuropa) oder gar von kleinen Änderungen ihrer Ausrichtung abhängen? Die Zeeman-Aufspaltung eines freien Elektrons, also der energetische Abstand zweier Zustände mit entgegengesetztem Spin, beträgt in einem Magnetfeld von 50 μT gerade einmal $g\mu_{\text{B}}B \approx 6 \text{ neV}$. Demgegenüber steht eine thermische Energie bei Raumtemperatur von $k_{\text{B}}T \approx 25 \text{ meV}$, welche also mehr als eine Million mal größer als die Zeeman-Energie ist.

Die Lösung bildet der Radikalpaarmechanismus, welcher 1978 von Klaus Schulten als Quelle des Magnetsinns von Zugvögeln vorgeschlagen und ab der Jahrtausendwende intensiv erforscht wurde [12, 22–24]. Dabei geht man davon aus, dass auf in der Retina sitzende Photorezeptoren – Cryptochrome sind gegenwärtig die aussichtsreichsten Kandidaten, siehe Abbildung 1.2 – einfallendes Licht zur Bildung langlebiger Radikalpaare führt. Dies sind Paare von Molekülen mit ungepaarten Elektronenspins, welche in singulett- oder triplettartigen Konfigurationen existieren können. Durch die Kopplung der Elektronenspins mit den Kernspins der Umgebung kommt es zur kohärenten Mischung

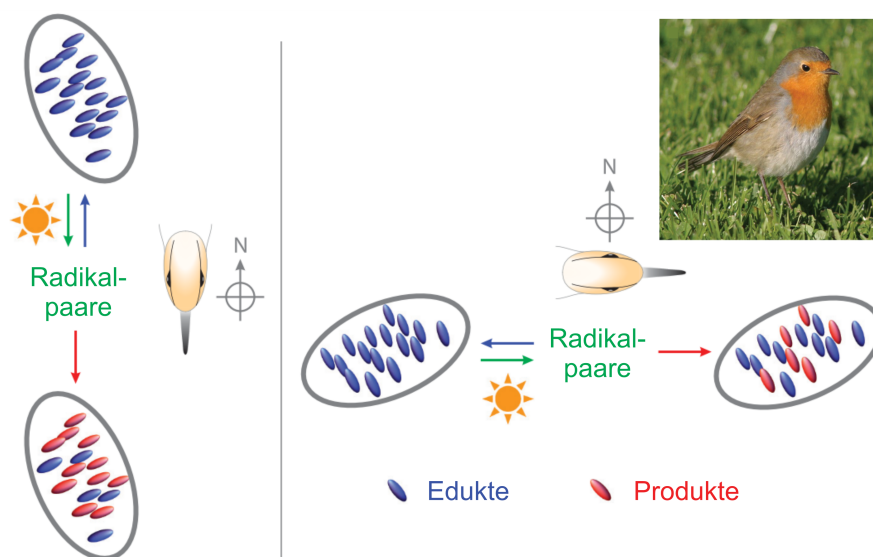


Abbildung 1.1: Schematische Visualisierung des Radikalpaarmodells der Orientierungsfähigkeit von Zugvögeln wie dem Rotkehlchen (*Erithacus rubecula*, oben rechts. Fotografie von Henrik Mouritsen). Die Reaktionsausbeute einer photochemischen Reaktion hängt von der Ausrichtung der beteiligten Moleküle zum Erdmagnetfeld ab. Adaptiert aus [12] und [13].

der Spinzustände, welche wiederum bereits durch schwächste äußere Magnetfelder, wie das Erdmagnetfeld, beeinflusst werden kann. Grund dafür ist, dass Radikalpaare Nichtgleichgewichtszustände darstellen. In Kombination mit einer gewissen makroskopischen Ordnung der Photorezeptoren [12, 25–27] resultiert je nach Ausprägung der Wechselwirkung mit umgebenden Kern- und Elektronenspins auch eine Richtungsabhängigkeit der Spinnischung. Sind nun die Reaktionsraten für unterschiedliche Spinkonfigurationen der Radikalpaare verschieden, so bewirkt die Variation des Betrages oder der Richtung eines äußeren Magnetfeldes eine Änderung der Reaktionsausbeute.

Diese Argumentation gilt jedoch nicht nur für die Orientierungsfähigkeit von Zugvögeln, sondern ganz allgemein für Prozesse mit unterschiedlichen Zu- oder Abflussraten für zwei verschiedene Spezies, deren Gleichgewicht durch Magnetfelder bestimmt ist. So wurde bereits vor der biologischen Anwendung die Polarisation von Kernspins infolge chemischer Reaktionen [28–31] sowie die spinabhängige Rekombination in Silizium [32] durch frühe Ausarbeitungen des Radikalpaarmodells beschrieben. Inzwischen existieren zahlreiche Varianten und Anwendungsgebiete dieses Modells [33–35]. Insbesondere lassen sich auch die Magnetfeldeffekte, welche organische Halbleiter in Lösung oder in optoelektronischen Bauteilen zeigen, mithilfe der spinabhängigen Rekombination und des Radikalpaarmechanismus erklären [36–38].

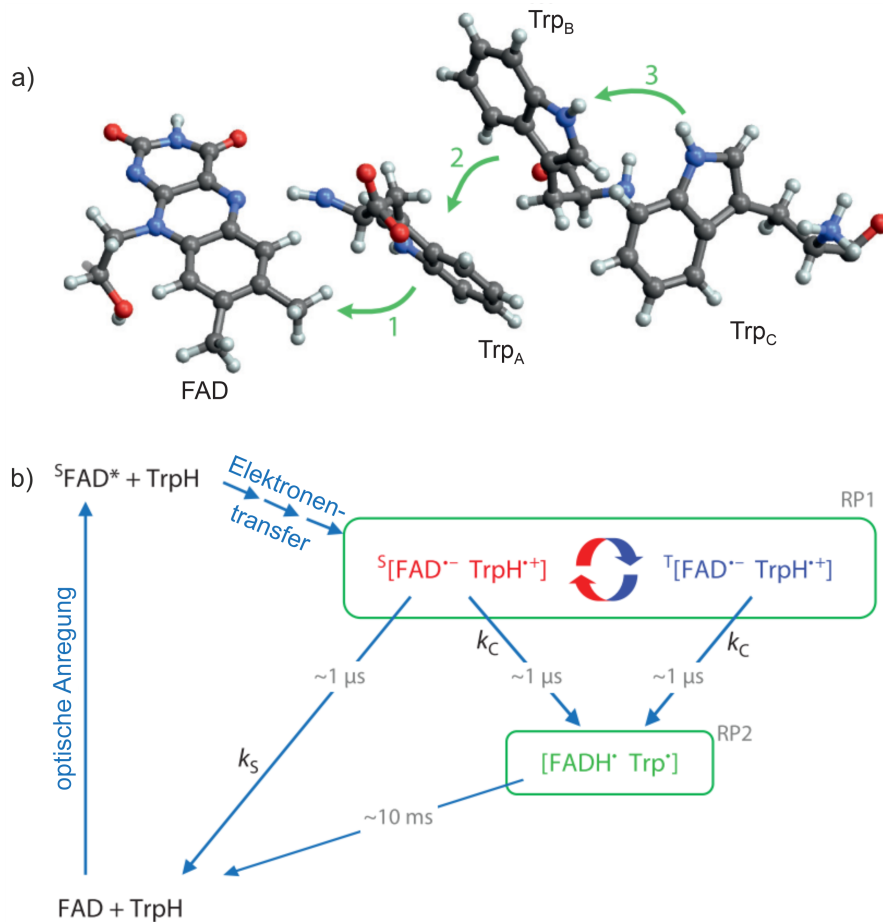


Abbildung 1.2: Mechanismus der Magnetfeldsensitivität in Cryptochromen. a) Cryptochrome sind Proteine und können unter anderem einen Flavin-Adenin-Dinukleotid-Cofaktor (FAD) binden sowie eine Aneinanderreihung von Tryptophan-Molekülen (Trp) beinhalten [12]. Farbkodierung der Atome: C – schwarz, H – weiß, N – blau, O – rot. b) Nach optischer Anregung von FAD erfolgt ein sequenzieller Elektronentransfer (grüne Pfeile in a) entlang der Trp-Kette, wodurch ein Paar geladener Radikationen ($[FAD^{\bullet-} TrpH^{\bullet+}]$, RP1) im Singulettzustand entsteht. Von diesem Zustand aus kann es direkt in den Grundzustand rekombinieren. Zusätzlich ist das Radikalpaar der Spinnischung unterworfen und kann in den Triplettzustand übergehen. Aus beiden Zuständen ist infolge von Protonierung und Deprotonierung der Konstituenten die Bildung eines zweiten, stabilisierten Paares ungeladener Radikale ($[FADH^{\bullet} Trp^{\bullet}]$, RP2) möglich. Es wird angenommen, dass die Ausbeute von RP2 bzw. $FADH^{\bullet}$ den Startpunkt der Signalkette zur Wahrnehmung von Magnetfeldern darstellen könnte [12, 21]. Der hier dargestellte Mechanismus wurde anhand von in Pflanzen und Tauffliegen vorkommenden Cryptochromen abgeleitet [12, 39, 40]. Jüngst konnte anhand von Experimenten und Modellrechnungen zur Magnetfeldsensitivität eines Cryptochroms des Rotkehlchens (*ErCRY4*) ein in seinen Grundzügen ähnlicher, wenn auch etwas komplexerer Mechanismus vorgeschlagen werden [21]. Dass die Magnetfeldsensitivität von *ErCRY4* deutlich stärker ausfällt als bei *CRY4* von Standvögeln, bestärkt nachhaltig die Hypothese, dass Cryptochrome eine entscheidende Rolle für den Magnetsinn von Zugvögeln spielen. Abbildung adaptiert aus [12].

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Dynamik der Radikalpaare in organischen Leuchtdioden (OLEDs). Durch Magnetspektroskopie mit statischen sowie oszillierenden Feldern wird der Radikalpaarmechanismus bis hin zu geomagnetischen Feldern untersucht. OLEDs eignen sich dafür besonders aufgrund der auch bei Raumtemperatur ausgedehnten Spinrelaxationszeiten in organischen Halbleitern. Ein praktischer Vorzug dieser Bauteile ist der unkomplizierte Zugriff auf Größen, die geeignet sind, über spinabhängige Prozesse Auskunft zu geben: der Bauteilwiderstand und die Intensität der Elektrolumineszenz. Zusammen mit lösungsbasierten Experimenten [41, 42] können so unter kontrollierten Bedingungen wichtige Erkenntnisse betreffend die Spinphysik der untersuchten Materialien sowie die Konsequenzen des Radikalpaarmechanismus auch bei biologisch relevanten Feldern gewonnen werden. Dabei schwingt stets die Hoffnung mit, einen Beitrag zum besseren Verständnis des Magnetsinns von Zugvögeln leisten zu können, auch ohne die Beteiligung bzw. Beeinträchtigung von Tieren [19, 43, 44].

Auch hinsichtlich rein physikalischer Fragestellungen eignen sich organische Leuchtdioden als Modellsystem. Die Kombination der schwachen Spin-Bahn-Wechselwirkung in organischen Halbleitern [45] mit der Tatsache, dass Magnetfeldeffekte gemäß dem Radikalpaarmodell auf der Ebene von Ladungsträgerpaaren mit schwacher Dipol-Dipol- bzw. Austauschwechselwirkung entstehen, erlaubt die Detektion von Magnetresonanz auch bei sehr geringen statischen Magnetfeldern. Die Kopplung eines resonanten Lichtfeldes an das Spinsystem organischer Halbleiter, quantifiziert durch die Rabifrequenz Ω_R , kann so bereits mit verhältnismäßig einfachen experimentellen Mitteln – bei Raumtemperatur und mit makroskopischen Bauteilen – vergleichbar werden mit der natürlichen Energieskala des Systems, gegeben durch die Larmorfrequenz ω_L der Spinpräzession [46]. Auf diese Weise gelingt es, nichttriviale Regimes der Licht-Materie-Wechselwirkung zu erreichen. Die Untersuchung dieser exotischen Phänomene ist ein aktives Feld der aktuellen Forschung, welches mit vielen unterschiedlichen Materialsystemen und Ansätzen bearbeitet wird [47, 48].

In molekularen Materialien wurden bisher vorwiegend optische Übergänge zur Kopplung von Licht und Materie verwendet [49–51], sodass auch die natürlichen Frequenzen im optischen Bereich liegen, was das Erreichen nichttrivialer Regimes der Licht-Materie-Wechselwirkung erschwert. Die Energieskala der Zeemanaufspaltung im statischen Magnetfeld weniger Millitesla oder gar Mikrottesla ist um viele Größenordnungen geringer, sodass ausreichend starke magnetische Komponenten des Lichtfeldes entsprechend leichter zu erzeugen sind. Damit stellt die Magnetresonanz an organischen Leuchtdioden eine der gegenwärtig noch wenigen experimentellen Möglichkeiten dar, bis in das nichtperturbative Regime der ultrastarken Licht-Materie-Wechselwirkung vorzudringen, bei dem die Kopplung an das resonante Strahlungsfeld die Energie im statischen Magnetfeld übersteigt ($\Omega_R > \omega_L$) [52–54].

Anschließend an diese Einführung beschäftigt sich das zweite Kapitel mit den theoretischen Grundlagen, die für die Interpretation der Experimente notwendig sind. Zunächst stehen die relevanten Wechselwirkungen von Spins untereinander sowie mit magnetischen Feldern im Fokus, speziell im Kontext organischer Halbleiter. Daraufhin erfolgt eine Darstellung des Radikalpaarmechanismus in organischen Halbleitern. Hierfür existieren verschiedene theoretische Zugänge, wie die Analyse der Magnetfeldabhängigkeit der Eigenzustände des Systems [55, 56], Ratengleichungen [37, 57], Ansätze basierend auf dem Dichtematrixformalismus durch Lösung der stochastischen Liouville-Gleichung [34, 58–60] und noch anspruchsvollere Methoden [61]. Oft sind die resultierenden Gleichungen aber nicht analytisch lösbar, sodass numerische Experimente zur Bildung von Intuition bezüglich des Einflusses der verschiedenen Parameter oder anspruchsvolle theoretische Methoden zur Gewinnung von Näherungslösungen nötig sind [62]. Daher erfolgt in diesem Kapitel anhand von logischen Argumenten der eher textlastige Aufbau eines Gedankengebäudes zur Erklärung der statischen und resonanten Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden. Erst in den Kapiteln 4 und 5 wird der Dichtematrixformalismus zum Zwecke der numerischen Modellierung vorgestellt.

Kapitel 3 beginnt mit der Behandlung der OLED als experimentelles Modellsystem und der Charakterisierung der verwendeten Emittermaterialien. Anhand der Magnetspektroskopie wird dann gezeigt, dass die beobachteten Magnetfeldeffekte, statischer wie resonanter Natur, durch die magnetfeldinduzierte Modifikation der Spinpaardynamik im Rahmen des Radikalpaarmechanismus beschrieben werden können. Dies beinhaltet eine Einführung der grundlegenden experimentellen Methoden, welche auch für die folgenden Kapitel von Relevanz sind. Wichtige demonstrierte Techniken sind die Variation der Hyperfeinkopplung durch Deuterierung des Emittermaterials sowie die Verwendung von dual emittierenden Materialien zur Visualisierung des Radikalpaarmechanismus.

Gemäß der Radikalpaar-Hypothese beruht die Orientierungsfähigkeit von Zugvögeln auf der Anisotropie der Hyperfeinkopplung in den vorgeschlagenen Reaktionszentren. Nur so lässt sich ein Inklinationskompass realisieren, welcher auf die relative Orientierung des Vogels und des Erdmagnetfeldes sensitiv ist. Trifft diese Annahme zu, so sollte auch in anderen, zumindest teilweise geordneten Modellsystemen, bei denen der Radikalpaarmechanismus von Relevanz ist, eine Anisotropie der Magnetfeldeffekte vorliegen. Gegenstand des vierten Kapitels ist daher die Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte, welche bis hinab zum Erdmagnetfeld untersucht wird, sodass Analogien zur Orientierungsfähigkeit von Zugvögeln gezogen werden können. Nach der Charakterisierung der beobachteten Anisotropie für verschiedene Emittermaterialien folgt die theoretische und numerische Modellierung der experimentellen Ergebnisse mit den Methoden des Dichtematrixformalismus. Eines der wichtigsten Indizien für die chemische Magnetorezeption anhand des Radikalpaarmechanismus ist die Tatsache, dass Zugvögel ihre Orientierungsfähigkeit in Gegenwart von oszillierenden Magnetfeldern einbüßen [18, 20]. Analog dazu schließt das vierte Kapitel ab mit einem Experiment zur Randomisierung der Anisotropie der Magnetfeldeffekte in OLEDs durch Hochfrequenzanregung.

Während Zugvögel bereits durch schwächste oszillierende Magnetfelder ihren Orientierungssinn verlieren, sind in organischen Leuchtdioden auch Experimente unter sehr star-

ker Anregung möglich und von Interesse. Das fünfte Kapitel thematisiert daher die Magnetresonanz in OLEDs aus der Perspektive der Licht-Materie-Wechselwirkung. Die Variation der Anregungsgeometrie bietet Zugriff auf die relevanten Drehimpulsauswahlregeln und anhand der Leistungsabhängigkeit kann der Übergang in das nichtperturbative Regime der Licht-Materie-Wechselwirkung nachvollzogen werden. In diesem Bereich starker Anregung lassen sich sodann neuartige resonante Übergänge identifizieren und charakterisieren, welche abschließend in den Kontext der Floquet-Theorie und der Beschreibung des Systems durch Licht-Materie-Hybridzustände gesetzt werden.

Das sechste Kapitel behandelt schließlich Magnetresonanzexperimente im Bereich kleinster Larmorfrequenzen. Dabei tritt eine starke Veränderung der beobachteten Resonanzspektren auf, welche systematisch untersucht und schließlich im Bild eines quasistatischen Magnetfeldeffektes beschrieben und modelliert wird. Nach der Verifikation des Modells erfolgt die Anwendung in Form der Bestimmung der Stärke des Anregungsfeldes. Den letzten Abschnitt des sechsten Kapitels bilden Überlegungen und Experimente zur Detektion paramagnetischer Resonanz in geomagnetischen Feldern. Insgesamt sind die Betrachtungen dieses Kapitels gerade bei der weiteren Erforschung des Regimes der ultrastarken Licht-Materie-Wechselwirkung von Relevanz, da sie wichtige Entwicklungsmöglichkeiten und Limitationen aufzeigen.

Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse und der entwickelten Konzepte. Ein Ausblick stellt zuletzt die zahlreichen Möglichkeiten dar, an die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Resultate anzuknüpfen und neu aufgeworfene Fragestellungen anzugehen.

2 Theoretische Betrachtungen

Dieses Kapitel behandelt die theoretischen Grundlagen, welche zum Verständnis der statischen und resonanten Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern nötig sind. Da diese auf der Manipulation der Spinmultiplizität von Ladungsträgerpaaren durch statische und oszillierende Magnetfelder beruhen, werden zunächst die grundlegenden Wechselwirkungen von magnetischen Momenten untereinander sowie mit externen Magnetfeldern eingeführt. Nach einer Charakterisierung der Materialklasse der organischen Halbleiter erfolgt eine materialspezifische Anwendung der theoretischen Konzepte. Darauf basiert die anschließende Diskussion des Radikalpaarmechanismus, welcher maßgeblich sowohl statische als auch resonante Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern bestimmt.

2.1 Magnetische Momente und ihre Wechselwirkungen

Die in dieser Arbeit untersuchten Phänomene entstehen aufgrund der Wechselwirkung von Elektronenspins mit anderen magnetischen Momenten sowie mit magnetischen Feldern. Zu Beginn soll eine Intuition für die Konzepte hinter diesen Begrifflichkeiten aufgebaut werden.

Spins und magnetische Momente

Der Spin kann als Eigendrehimpuls eines Teilchens aufgefasst werden, hat jedoch keine klassische Entsprechung und ist daher nur im Rahmen der Quantenmechanik zu verstehen. Die Eigenschaften des Spinoperators $\hat{\vec{s}} = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z)$ sind allerdings völlig analog zu denen eines Bahndrehimpulsoperators $\hat{\vec{l}}$. Haben Eigenzustände zu $\hat{l}^2$ die Eigenwerte $\hbar^2 l(l+1)$ mit der Drehimpulsquantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots$, so besitzen Eigenzustände zu $\hat{s}^2$ die Eigenwerte $\hbar^2 s(s+1)$ mit der Spinquantenzahl $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Weiterhin haben, analog zum Bahndrehimpulsoperator, Eigenzustände der z -Komponente des Spinoperators $\hat{s}_z$ die Eigenwerte $\hbar m_s$, wobei m_s die magnetische Spinquantenzahl ist und die Werte $-s, -s+1, \dots, s-1, s$ annehmen kann [63]. Man sagt dann, das betreffende Teilchen besitze einen Bahndrehimpuls l bzw. einen Spin s .

Für Teilchen mit $s = \frac{1}{2}$ lässt sich mit den Pauli-Matrizen $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ und dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ J s der Spinoperator $\hat{\vec{s}}$ schreiben als

$$\hat{\vec{s}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

In diesem Fall erhält man für den Betrag des Erwartungswertes des Spinoperators $|\langle \hat{\vec{s}} \rangle|$ stets $\frac{\hbar}{2}$ und bei einer Messung der Spin-Komponente entlang einer ausgewählten Richtung, z. B. entlang der z -Achse des Koordinatensystems, kann nur $s_z = \frac{\hbar}{2}$ oder $s_z = -\frac{\hbar}{2}$ resultieren. Die Eigenzustände von $\hat{s}_z$ mit $m_s = \pm \frac{1}{2}$ werden üblicherweise als $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ notiert [63, 64].

Da es schwer ist, für die zeitliche Entwicklung von quantenmechanischen Zuständen eine Intuition zu entwickeln, werden in dieser Arbeit die Operatoren als zeitabhängig betrachtet, analog zum Heisenberg-Bild der Quantenmechanik [65]. Nach dem Korrespondenzprinzip entspricht die Zeitentwicklung von quantenmechanischen Operatoren derjenigen von klassischen Vektoren. In diesem Sinne kann für die Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit der Bahndrehimpulsoperator $\hat{\vec{l}}$ mit dem klassischen Vektor des Drehimpulses $\vec{l}$ identifiziert werden. Ebenso kann der Spinoperator $\hat{\vec{s}}$ im Folgenden durch den klassischen Vektor $\vec{s}$ ersetzt werden.

Mit einem Teilchen, das den Bahndrehimpuls $\vec{l}$ trägt, ist ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu}_l = \frac{q}{2m} \vec{l} = \gamma_l \vec{l} \quad (2.2)$$

assoziiert, wobei m die Teilchenmasse und q seine Ladung bezeichnen. γ ist das gyromagnetische Verhältnis. Für Elektronen mit der Elementarladung $-e$ und der Elektronenmasse m_e kann die Beziehung zwischen dem magnetischen Moment und dem Drehimpuls auch durch den g -Faktor ausgedrückt werden:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \vec{l} = -\frac{g_l e}{2m_e} \vec{l}. \quad (2.3)$$

Dabei ist $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \cdot 10^{-24}$ J T $^{-1}$ das Bohrsche Magneton. Somit findet man für den Bahndrehimpuls $g_l = 1$ [63, 64]. Für Teilchen mit Spin gilt hingegen

$$\vec{\mu}_s = \gamma_s \vec{s} = \frac{g_s q}{2m} \vec{s} \approx \frac{q}{m} \vec{s}. \quad (2.4)$$

Nach der Quantenelektrodynamik beträgt g_s etwa 2,0023; für diese Arbeit kann in guter Näherung $g_s = 2$ angenommen werden.

Wechselwirkungen von magnetischen Momenten untereinander

Sowohl Elektronen als auch Kerne können magnetische Momente tragen und über diese miteinander wechselwirken. Hier ist zunächst die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu nennen, welche gleichermaßen für magnetische Momente aufgrund von Bahndrehimpuls wie

aufgrund von Spin formuliert werden kann. Mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6} \text{ N A}^{-2}$ gilt für zwei magnetische Punktdipole, getrennt durch einen Abstandsvektor $\vec{r}$:

$$E_{\text{dip}} = -\frac{\mu_0}{4\pi|\vec{r}|^3} (3(\vec{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \hat{r}) - \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2). \quad (2.5)$$

Weist der normierte Verbindungsvektor $\hat{r}$ entlang der $\vec{\mu}_i$, so ist die Energie für eine parallele Ausrichtung der magnetischen Momente abgesenkt. Dagegen ist für $\vec{r} \perp \vec{\mu}_i$ eine antiparallele Orientierung der magnetischen Momente energetisch bevorzugt.

Die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Elektronen und Kernen ist unter dem Begriff Hyperfeinkopplung bekannt. Der Gesamtdrehimpuls eines Atomkerns wird als Kernspin $\vec{I}$ bezeichnet und genügt Eigenwertgleichungen analog zu den oben eingeführten Drehimpulsoperatoren. Zur Verdeutlichung kann man sich vorstellen, dass die negativ geladenen Elektronen um den Kern rotieren und damit ein Magnetfeld am Ort des Kerns erzeugen, welches mit dem Kernspin in Wechselwirkung tritt [63]. Umgekehrt kann die Hyperfeinkopplung auch im Ruhesystem des Elektrons veranschaulicht werden. Im Rahmen einer rigoroseren Behandlung wird die Hyperfeinwechselwirkung in mehrere Beiträge aufgeteilt: die isotrope Fermi-Kontakt-Wechselwirkung aufgrund der Elektronendichte am Ort des Kerns, die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen Elektronenspin und Kernspin sowie gegebenenfalls den Beitrag aufgrund eines Bahndrehimpulses der Elektronen [64]. Hier sei nur festgehalten, dass die Wechselwirkung eines Kernspins $\vec{I}$ mit einem Elektronenspin $\vec{s}$ in der Form

$$E_{\text{hyp}} = \vec{s} \cdot \underline{A} \cdot \vec{I} \quad (2.6)$$

geschrieben werden kann, wobei $\underline{A}$ der sogenannte Hyperfeinkopplungstensor ist und die oben genannten Beiträge enthält.

Eine weitere Wechselwirkungsenergie, die Spin-Bahn-Kopplung, resultiert aus der Kopplung des Bahndrehimpulses mit dem Spin eines Elektrons. Ihre Entstehung kann anhand des Bildes eines Elektrons, welches um den Atomkern kreist, visualisiert werden. Im Ruhesystem des Elektrons wird es vom Kern mit Ladung Z umkreist, was am Ort des Elektrons zu einem Magnetfeld proportional zu dessen Bahndrehimpuls führt. Die so bestimmte Wechselwirkungsenergie des Magnetfeldes mit der Spinkomponente des magnetischen Momentes des Elektrons selbst entspricht bis auf einen Faktor 2 dem Ergebnis einer quantenmechanischen Behandlung [63]. Im Verlauf dieser Arbeit ist lediglich wichtig, dass der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung für wasserstoffähnliche Atome proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl Z ist:

$$E_{\text{soc}} = \lambda \vec{l} \cdot \vec{s} \propto Z^4. \quad (2.7)$$

Mittels der Spin-Bahn-Kopplung kann eine Änderung der magnetischen Spinquantenzahl eines Teilchens um $\Delta m_s = \pm 1$ erfolgen, wenn dies durch eine entgegengesetzte Änderung der magnetischen Bahndrehimpulsquantenzahl m_l kompensiert wird.

Bei quantenmechanisch identischen Teilchen muss ein zusätzlicher Energiebeitrag aufgrund der Austauschwechselwirkung berücksichtigt werden. Als rein quantenmechanischer Effekt fordert sie auch eine Beschreibung im Rahmen der Quantenmechanik. Für Systeme mehrerer identischer Fermionen muss die Gesamtwellenfunktion unter dem Austausch zweier Teilchen ihr Vorzeichen wechseln. Dies führt bei der Berechnung der Energieeigenwerte eines Zweiteilchensystems zu einem Term, der dem Vertauschen beider Teilchen entspricht [66].

Im Falle von zwei $s = \frac{1}{2}$ -Teilchen mit den Spinoperatoren $\hat{s}_a, \hat{s}_b$ erhält man nach Heisenberg und Dirac den Beitrag

$$E_{\text{exc}} = -\frac{1}{2}J_{ab} - \frac{2}{\hbar^2}J_{ab}\langle\hat{s}_a \cdot \hat{s}_b\rangle. \quad (2.8)$$

Die Eigenwerte des Skalarprodukts $\langle\hat{s}_a \cdot \hat{s}_b\rangle$ betragen $-\frac{3\hbar^2}{4}$ und $\frac{\hbar^2}{4}$. Ein positives Vorzeichen der Austauschkonstante J_{ab} bevorzugt die parallele Orientierung der beiden Spins. Dagegen ist für $J_{ab} < 0$ die antiparallele Ausrichtung energetisch günstiger, was zu nicht-trivialen Formen magnetischer Ordnung führen kann [67].

Zeeman-Effekt, Larmorpräzession und Magnetresonanz

Magnetische Momente koppeln an magnetische Felder $\vec{B}^1$, wobei die Wechselwirkungsenergie für $\vec{B} \parallel \hat{z}$ (o. B. d. A.) gegeben ist durch [63]

$$E_{\text{Zee}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = m_{l,s}g_{l,s}\mu_B B. \quad (2.9)$$

Diese wird minimiert, wenn das magnetische Moment in Richtung von $\vec{B}$ zeigt. Im Rahmen der Quantenmechanik erhält man eine äquidistante Aufspaltung in $2l+1$ bzw. $2s+1$ verschiedene Energieniveaus gemäß der quantisierten Eigenwerte zu den Eigenzuständen der z -Komponente von $\hat{l}$ bzw. $\hat{s}$. Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Zuständen beträgt $\Delta E = \hbar\gamma B = g\mu_B B$. Dies ist der sogenannte Zeeman-Effekt. Aus Abbildung 2.1a) erkennt man, dass ein Teilchen mit $s = \frac{1}{2}$ im Magnetfeld ein ideales Zweiniveausystem darstellt.

Der klassische Vektor eines magnetischen Moments erfährt in einem Magnetfeld das Drehmoment $\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B}$. Das Drehmoment aber ist die zeitliche Ableitung des Drehimpulses, der das magnetische Moment $\vec{\mu}$ bedingt. Daher vollführt $\vec{\mu}$ eine Präzessionsbewegung um $\vec{B}$ mit kontinuierlich einstellbarem, aber festem Polarwinkel θ , wie in Abb. 2.1b) gezeigt ist. Die Präzessionsfrequenz, bezeichnet als Larmorfrequenz, ergibt sich zu [63, 64]

$$\omega_L = 2\pi f_L = \frac{\mu B \sin \theta}{|\vec{l}| \sin \theta} = \frac{g\mu_B}{\hbar} B = \gamma B. \quad (2.10)$$

Für viele Betrachtungen bietet es sich an, ein Koordinatensystem zu verwenden, welches mit der Larmorpräzession mitgeführt wird. In diesem ruht der Vektor des magnetischen

¹Streng genommen bezeichnet $\vec{B}$ die magnetische Flussdichte, gemessen in Tesla. Das Magnetfeld $\vec{H}$ hat die Einheit A m^{-1} . Da jedoch in dieser Arbeit nur magnetisch ungeordnete Medien betrachtet werden, gilt $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ und die Bezeichnung von $\vec{B}$ als Magnetfeld ist unproblematisch.

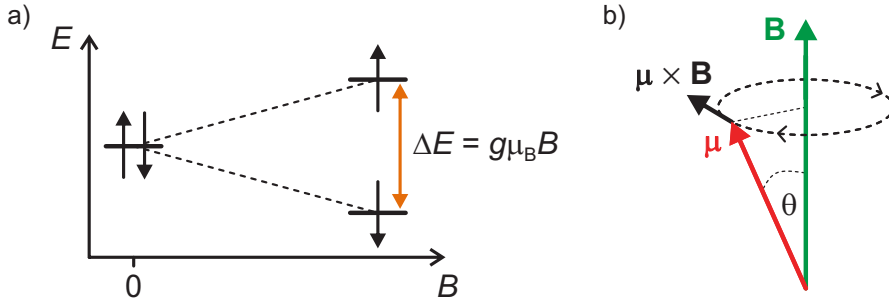


Abbildung 2.1: Magnetische Momente im magnetischen Feld. a) Quantenmechanisch betrachtet spalten energetisch entartete Zustände im Magnetfeld in äquidistante Energieniveaus auf. Dieser Zeeman-Effekt ist hier für ein $s = \frac{1}{2}$ -Teilchen gezeigt. b) Larmorpräzession des Vektors des magnetischen Momentes $\vec{\mu}$ um das statische Magnetfeld $\vec{B}$.

Moments und nimmt den festen Winkel θ zum statischen, quantisierenden Feld $\vec{B}_s$ ein², welches entlang der z -Achse des Koordinatensystems weise. Bei einem festen Betrag des magnetischen Momentes liegen die möglichen Endpunkte des Vektors $\vec{\mu}$ auf einer Sphäre, der Blochkugel.

Auch oszillierende Magnetfelder $\vec{B}_1$, beschrieben durch elektromagnetische Wellen oder Photonen, können mit magnetischen Momenten wechselwirken. Wie oben gesehen induziert ein statisches Magnetfeld eine Zeeman-Aufspaltung der Energien verschiedener Spinzustände. So wird die Energie eines einzelnen $s = \frac{1}{2}$ -Elektronenspins für parallele Ausrichtung zu $\vec{B}_s$ um $\Delta E = \frac{g\mu_B}{2} B_s$ erhöht, während eine antiparallele Ausrichtung energetisch ebenso stark begünstigt wird. Elektromagnetische Strahlung mit einer Energie $\hbar\omega$, die dieser Aufspaltung entspricht, kann dann resonante Übergänge zwischen den beiden Zuständen treiben. Dieses Phänomen wird als Elektronenspinresonanz (EPR, von engl. *electron paramagnetic resonance*) oder schlicht als Magnetresonanz bezeichnet. Als Bedingung dafür ergibt sich sofort [63]:

$$\hbar\omega = g\mu_B B_{\text{EPR}}. \quad (2.11)$$

Derartige Übergänge sind jedoch nur unter Erhaltung des Gesamtdrehimpulses, hier einfacher des Gesamtspins, möglich. Es muss also gelten:

$$m_{s,f} = m_{s,i} + m_{s,\gamma} \quad (2.12)$$

mit den magnetischen Spinquantenzahlen für Anfangs- und Endzustand ($m_{s,i}$, $m_{s,f}$) sowie für das Photon ($m_{s,\gamma}$). Resonante Anregung eines $s = \frac{1}{2}$ -Spins ist also nur mit zirkular polarisierten Photonen mit $m_{s,\gamma} = \pm 1$ möglich. Diese werden gemeinhin mit σ_+ und σ_- bezeichnet [64].

Eine anschauliche Beschreibung der Magnetresonanz ist wiederum in einem semiklassischen Bild möglich. Hier präzediert der Spinvektor mit der Larmorfrequenz $\omega_L = \gamma \vec{B}_s$

²Ab hier wollen wir in der Nomenklatur zwischen statischen Magnetfeldern $\vec{B}_s$ und hochfrequenten Magnetfeldern $\vec{B}_1$ unterscheiden.

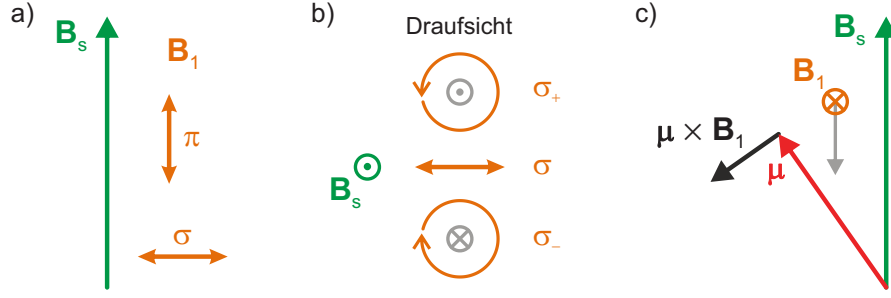


Abbildung 2.2: Magnetresonanz im mitgeführten Bezugssystem. a) Definition von σ - und π -Photonen. Die Polarisationsrichtung von σ -Photonen ist senkrecht zu $\vec{B}_s$, für π -Photonen ist sie kollinear. b) Zerlegung eines linear polarisierten σ -Photons in zwei zirkuläre Komponenten σ_+ und σ_- mit $m_{s,\gamma} = 1$ bzw. $m_{s,\gamma} = -1$, deren Drehimpulse (grau) parallel bzw. antiparallel zu $\vec{B}_s$ sind. Man beachte, dass b) in der Draufsicht dargestellt ist. c) Die Wechselwirkung von σ -polarisiertem $\vec{B}_1$ mit einem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ bedingt im mitgeführten Bezugssystem ein Drehmoment, welches die Projektion von $\vec{\mu}$ auf $\vec{B}_s$ zeitlich periodisch verändert.

um das statische Feld. Wird nun ein zirkular polarisiertes Wechselfeld $\vec{B}_1$ eingestrahlt, dessen Frequenz und Umlaufsinn der Larmorfrequenz der Spinpräzession entsprechen, so erscheint dieses im Bezugssystem des mit ω_L präzedierenden Spins als statisches Magnetfeld. Für $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_s$, $\vec{s}$ führt dies zu einem Drehmoment, welches den Spin um $\vec{B}_1$ präzedieren lässt. Somit ändert sich die Projektion des Spins auf das quantisierende Feld periodisch mit der Rabifrequenz $\Omega_R = \gamma B_1$. Dies entspricht einer periodischen Änderung der Wahrscheinlichkeit, dass das System bei einer Messung im Zustand mit $m_S = +\frac{1}{2}$ oder $m_S = -\frac{1}{2}$ gefunden wird, der Rabioszillation. Der Drehimpuls einer derart polarisierten Anregungswelle $\vec{B}_1$ ist kollinear zum quantisierenden Feld, sodass $m_{s,\gamma} = \pm 1$ erfüllt ist. Anregungsfelder von entgegengesetzter Polarisation rotieren in diesem Bild entgegen der Spinpräzession, sodass kaum Wechselwirkung mit dem Spin auftritt. Entsprechend tritt bei zirkular polarisierter Anregung nur für eine Orientierung von $\vec{B}_s$ Resonanz auf, nämlich für diejenige, bei der die Rotation des Anregungsfeldes und die Spinpräzession um das statische Feld mit dem gleichen Umlaufsinn erfolgen. Diese Beschreibung ist eine Variante der „rotating frame approximation“³ und in gewisser Weise verwandt mit dem Wechselwirkungsbild der Quantenmechanik [64, 65].

In vielen Experimenten wird ein linear polarisiertes Anregungsfeld verwendet. Dieses lässt sich für $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_s$ in zwei zirkular polarisierte Komponenten zerlegen, deren Drehimpulse wiederum parallel oder antiparallel zu $\vec{B}_s$ orientiert sind. Weil deshalb mitrotierende Komponenten für beide Orientierungen von $\vec{B}_s$ existieren, tritt hier Resonanz sowohl bei positiven als auch bei negativen statischen Magnetfeldern auf. Ist dagegen $\vec{B}_1 \parallel \vec{B}_s$, so kann keine Zerlegung von $\vec{B}_1$ gefunden werden, bei der die Photonendrehimpulse kollinear zu $\vec{B}_s$ sind. Das Anregungsfeld trägt in diesem Falle also keinen Drehimpuls in

³Weiter verbreitet und mathematisch eleganter ist die Beschreibung in dem Bezugssystem, welches mit $\Omega_R = \gamma B_1$ rotiert. Für die hier angeführten Visualisierungen ist die im Text gewählte Variante jedoch zweckmäßiger.

Richtung des quantisierenden Feldes, sodass Übergänge mit $\Delta m_s = \pm 1$ nicht möglich sind. Man spricht in diesem Zusammenhang von π -Photonen mit $m_{s,\gamma} = 0$ [68, 69]. Für die effiziente Anregung von Magnetresonanz mit linear polarisiertem Anregungsfeld sollte also $\vec{B}_1$ senkrecht zum statischen Feld $\vec{B}_s$ ausgerichtet sein. In Abbildung 2.2 ist die Magnetresonanz im Bild der *rotating frame approximation* veranschaulicht.

Zwei-Spin- und Singulett-Triplett-Basis

In den bisherigen Überlegungen wurde jeder Spin einzeln für sich betrachtet. Das Verhalten zweier unabhängiger Spins lässt sich durch Operatoren mit den Produktzuständen $|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle, |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle$ als Basis beschreiben. Bei starken Wechselwirkungen zwischen beiden Spins ist dies allerdings nicht mehr sinnvoll. Man kombiniert die beiden einzelnen Spins $\hat{s}_1$ und $\hat{s}_2$ dann zu einem Gesamtspinoperator $\hat{S}$ mit der Gesamtspinquantenzahl S . Im Allgemeinen kann S die Werte $s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, s_1 - s_2$ für $s_1 \geq s_2$ annehmen. Zu gegebenem Gesamtspin S gibt es $2S + 1$ Eigenzustände mit den Eigenwerten für die z -Komponente $m_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$, daher die Bezeichnung Multiplizität für die Zahl $2S + 1$ [63].

Für den Fall $s_i = \frac{1}{2}$ kann S die Werte $S = 0$ oder $S = 1$ besitzen, sodass es einen Singulett-Eigenzustand mit $m_S = 0$ und drei Triplett-Eigenzustände mit $m_S = -1, 0, +1$ gibt. Ausgehend von den Einteilchen-Zuständen $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ werden der antisymmetrische Singulettzustand S und die symmetrischen Triplettzustände $T_{m_S} \equiv T_m$ wie folgt konstruiert [63, 69]:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \\ T_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ T_+ &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ T_- &= |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned}$$

Diese Zustände lassen sich in einem Vektormodell visualisieren. Während für eine adäquate Beschreibung vier Vektoren nötig sind [70, 71], genügt für unsere Zwecke eine vereinfachte Darstellung mit zwei Vektoren, die den Spin jeweils eines Teilchens repräsentieren [72]. Diese ist in Abbildung 2.3 zusammen mit der Präzession der Spins um das quantisierende Magnetfeld $\vec{B}_s$ gegeben.

Erst im Kontext des betreffenden Materialsystems ist eine Beurteilung der jeweiligen Relevanz der hier eingeführten Wechselwirkungen und Konzepte möglich. Daher werden im nächsten Abschnitt die Grundlagen der Materialklasse der organischen Halbleiter vorgestellt und die bereits behandelten Wechselwirkungen für diesen Spezialfall präzisiert. Deren Zusammenspiel führt schließlich auf den Radikalpaarmechanismus und die in dieser Arbeit untersuchten statischen und resonanten Magnetfeldeffekte.

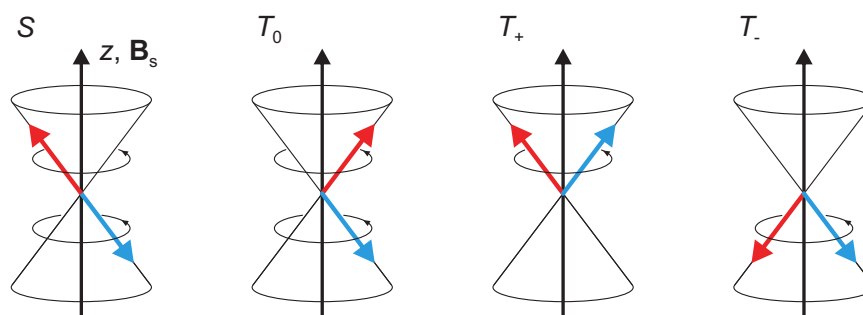


Abbildung 2.3: Veranschaulichung der Zustände S , T_0 , T_+ und T_- in einem vereinfachten Vektormodell. Rote und blaue Pfeile zeigen die Spins zweier Teilchen, die mit dem Gesamtspin $S = 1$ beschrieben werden und um die vom Magnetfeld $\vec{B}_s$ festgelegte Quantisierungsachse präzedieren. Man beachte, dass für Elektronen der Spinvektor entgegengesetzt zum Vektor des magnetischen Momentes weist bzw. rotiert.

2.2 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter sind auf Kohlenstoff basierende Materialien, die sich durch halbleitende elektronische Eigenschaften auszeichnen. Nach ihrer Entdeckung Mitte des 20. Jahrhunderts [73–76] haben sie mittlerweile vielfältige technologische Anwendungen gefunden, so etwa in Form von Leuchtdioden in der Display- und Beleuchtungstechnik, als Bestandteil von Solarzellen zur Energiegewinnung aus Sonnenlicht oder als Farbmittel in Industrie und Alltag. Gemäß ihren molaren Massen können sie in konjugierte Moleküle und konjugierte Polymere unterteilt werden.

Im Zentrum dieser Arbeit stehen Experimente an organischen Halbleitern, deren Spinphysik mittels magnetfeldinduzierter Effekte untersucht werden soll. Zu deren Beschreibung müssen die im vorangegangenen Abschnitt eingeführten Konzepte vom Spin bis zur Magnetresonanz auf diese Materialklasse angewendet werden. In diesem Abschnitt erfolgt zunächst eine Charakterisierung organischer Halbleiter anhand ihrer optoelektronischen Eigenschaften, bevor die für diese Arbeit relevanten Wechselwirkungen nochmals im Kontext dieser Materialklasse diskutiert werden.

2.2.1 Molekülorbitale und Konjugation

Die elektronische Struktur organischer Halbleiter wird maßgeblich durch die Bindung der Kohlenstoffatome bestimmt. C-Atome besitzen vier Valenzelektronen und können daher mit bis zu vier weiteren Atomen Bindungen einzugehen. Tatsächlich kommt es aber in organischen Kohlenstoffverbindungen bevorzugt zur sp^2 -Hybridisierung der atomaren Orbitale des Kohlenstoffs. Dabei bilden sich aus dem $2s$ -Orbital und den beiden in der Molekülebene liegenden p -Orbitalen drei sp^2 -Hybridorbitale, welche ebenfalls in der Molekülebene liegen und gerichteten Charakter aufweisen. Durch den Überlapp der

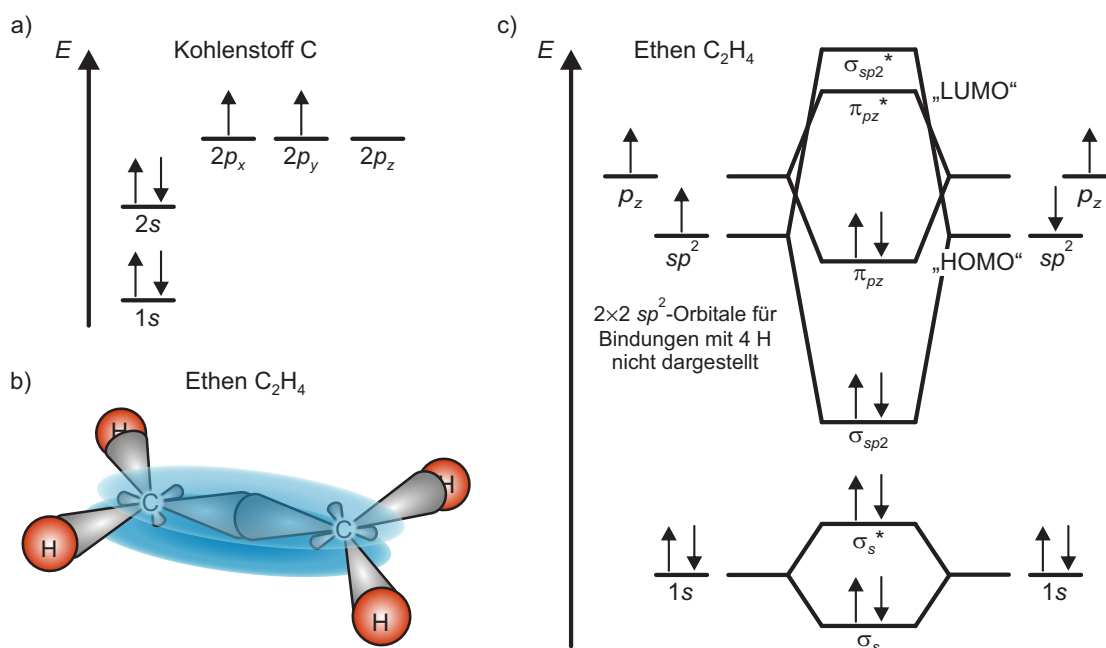


Abbildung 2.4: Molekülorbitale und Bindungen in organischen Molekülen. a) Termschema des Kohlenstoffs mit atomaren s - und p -Orbitalen. b) Visualisierung der Orbitale und Bindungen von Ethen. c) Energieschema der Molekülorbitale von Ethen.

sp^2 -Orbitale mit den Orbitalen benachbarter Atome werden kovalente σ -Bindungen ausgebildet, welche zur Bildung von ausgedehnten Strukturen führen. Das verbleibende, einfach besetzte und nicht hybridisierte p_z -Orbital steht senkrecht auf der Molekülebene [77]. Die p_z -Orbitale benachbarter Atome bilden schwächere π -Bindungen aus. Da für eine Bindung zwei Elektronen nötig sind, entsteht rein formal eine abwechselnde Abfolge aus Einfach- und Doppelbindungen zwischen benachbarten C-Atomen, was als Konjugation bezeichnet wird. Die Elektronen der p_z -Orbitale sind dann nicht mehr an Atomkerne gebunden und bilden unterhalb bzw. oberhalb der Molekülebene das sogenannte delokalisierte π -Elektronensystem aus [77]. Mit dem Ethen-Molekül ist in Abbildung 2.4 ein prototypisches Beispiel gegeben.

Bei der Konstruktion von Hybridorbitalen durch die Linearkombination atomarer Orbitale werden aus $2n$ Atomorbitalen auch $2n$ Molekülorbitale gebildet, wobei n die Anzahl der pro Atom an der Hybridisierung beteiligten Orbitale angibt. Die Ausgangsorbitale können dabei gleichphasig oder gegenphasig addiert werden. So entstehen bindende und antibindende Molekülorbitale [63]. Dabei ist das bindende Orbital im Vergleich zu den atomaren Orbitalen energetisch um die Konjugationsenergie abgesenkt und weist eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Atomkernen auf. Das antibindende Orbital hat dagegen eine Knotenebene zwischen den Atomkernen und seine Energie ist um die Konjugationsenergie erhöht. Gewöhnlich wird es mit einem Asterisk (*) notiert. Diese energetische Verschiebung fällt für π -Bindungen schwächer aus als für σ -Bindungen, wie in Abb. 2.4c) veranschaulicht ist.

Im Grundzustand niedrigster Energie haben daher in Kohlenwasserstoffketten sowohl das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, von engl. *highest occupied molecular orbital*) als auch das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) π -Charakter. Die energetisch niedrigsten elektronischen Anregungen finden also im System der delokalisierten Elektronen statt, welches aus diesem Grund maßgeblich die Eigenschaften organischer Halbleiter bestimmt [77].

2.2.2 Ladungstransport und Lumineszenz

Im Gegensatz zu anorganischen, kristallinen Halbleitern besitzen organische Halbleiter im Allgemeinen keine Periodizität, sodass es nicht zur Ausbildung von Energiebändern und bandartigem Ladungstransport kommt. Stattdessen wird im organischen Halbleiter zwischen dem Transport innerhalb konjugierter Bereiche und zwischen ebendiesen unterschieden. Die Konjugation kann aufgrund der chemischen Struktur oder durch Defekte unterbrochen sein, sodass getrennte konjugierte Abschnitte entstehen, welche als Chromophore bezeichnet werden und, bestimmt durch Umgebung und Konjugationslänge, leicht unterschiedliche Energien aufweisen. Innerhalb dieser Chromophore sind die π -Elektronen delokalisiert, sodass kohärenter Ladungstransport erfolgen kann. Der Mechanismus des interchromophoren Transportes ist vom Ordnungsgrad der Moleküle und der Temperatur abhängig [78]. In hochgeordneten Strukturen und bei geringer Temperatur kann sich analog zum kristallinen Halbleiter bandartiger Transport ausbilden. In ungeordneten organischen Halbleitern dominiert dagegen der sogenannte Hüpf-Mechanismus, bei dem Elektronen durch Redoxreaktionen zwischen benachbarten Chromophoren transportiert werden. Nach diesem Mechanismus erfolgt auch der interchromophore Ladungstransport der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymere und Moleküle. Abbildung 2.5 verdeutlicht die genannten Transportmechanismen.

Zur Generation bzw. Injektion von Ladungen gibt es im organischen Halbleiter zwei vorrangige Möglichkeiten: Bei optischer Ladungsträgergeneration, wie im Falle von organischen Solarzellen, wird ein Elektron in ein höheres Orbital angeregt. Diese molekulare Anregung kann, gegebenenfalls unterstützt durch ein elektrisches Feld, in positiv und negativ geladene Moleküle aufgetrennt werden [77, 79]. Im Falle der elektrischen Injektion wird durch Anlegen einer Spannung die Differenz des elektrochemischen Potentials an der Grenzfläche zweier Medien kontrolliert. Dies bewirkt Ladungsträgerinjektion an der Grenzfläche, sodass je nach relativer Lage der Energieniveaus negativ und positiv geladene Moleküle entstehen [77]. Dieser Mechanismus findet etwa in organischen Leuchtdioden Anwendung.

Die Ladungsinjektion und der anschließende Transport zwischen einzelnen Chromophoren führen also dazu, dass Einheiten oder Moleküle mit zusätzlicher bzw. fehlender negativer Ladung, d. h. einfach geladene Radikationen, entstehen. Die Ladungsträger selbst, also die Ladung zusammen mit der durch sie bewirkten strukturellen Verzerrung, werden oftmals als Polaronen bezeichnet [78]. Wird auf ein im Grundzustand befindliches Molekül mit abgeschlossenen Schalen ein zusätzliches Elektron aufgebracht, so wird sich dieses

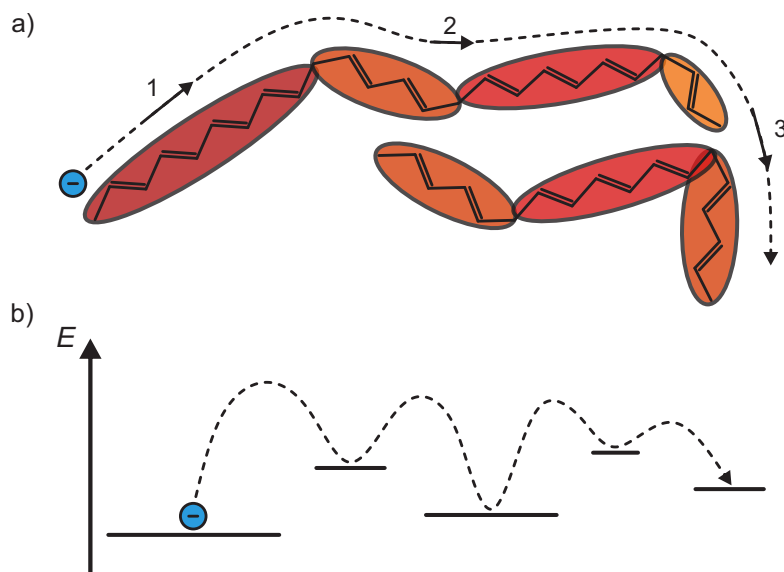


Abbildung 2.5: Ladungstransport in organischen Halbleitern. a) Visualisierung von Chromophoren und verschiedenen Transportarten: kohärenter intrachromophorer Transport (1), interchromophorer Hüpfpfad auf einem Molekül (2) und intermolekularer Hüpfpfad (3). b) Hüpfpfadtransport zwischen unterschiedlichen Energieniveaus.

letztendlich im LUMO einfinden. Eine fehlende negative Ladung wird dagegen in einem nur einfach besetzten HOMO resultieren. Das verbleibende ungepaarte Elektron wird gemeinhin als „Loch“ bezeichnet, wie in Abbildung 2.6a) veranschaulicht ist.

An dieser Stelle scheint eine Abgrenzung zu kristallinen Halbleitern sinnvoll: Während im organischen Halbleiter das im HOMO verbliebene, ungepaarte und negativ geladene Elektron als Loch bezeichnet wird, versteht man in anorganischen Halbleiterkristallen unter einem Loch ein positiv geladenes Quasiteilchen, welches die Eigenschaften der Gesamtheit der Elektronen eines bis auf eine Ladung voll besetzten Valenzbandes zugeschrieben bekommt.

Negative und positive Ladungen – im Kontext organischer Halbleiter häufig als Elektron- und Loch-Polaronen oder nur als Elektronen und Löcher bezeichnet – bewegen sich durch den Hüpfmeechanismus zwischen einzelnen Molekülen fort. Aufgrund der elektrostatischen Coulomb-Anziehung können ein Elektron und ein Loch auf benachbarten Molekülen sich zu schwach gebundenen Ladungsträgerpaaren (auch: Polaronpaar, Radikalpaar) zusammenschließen. Treten beide Ladungen auf demselben Chromophor auf, liegt eine molekulare Anregung vor; man spricht analog zum kristallinen Halbleiter von einem Exziton. In organischen Halbleitern weisen diese aufgrund des stark lokalisierten Charakters und der geringen dielektrischen Abschirmung ($\epsilon_r \approx 3$) typischerweise Bindungsenergien von 0,5 bis 1 eV auf [77, 79–81]. Wegen der geringen Distanz zwischen den beteiligten Ladungsträgern und ihren Spins sind Exzitonen durch eine starke Austauschwechselwirkung charakterisiert. Abhängig vom Spin der einzelnen Ladungsträger entsteht so entweder ein Singulettzustand oder einer der drei Triplettzustände (siehe Abb. 2.6b), wobei die Ener-

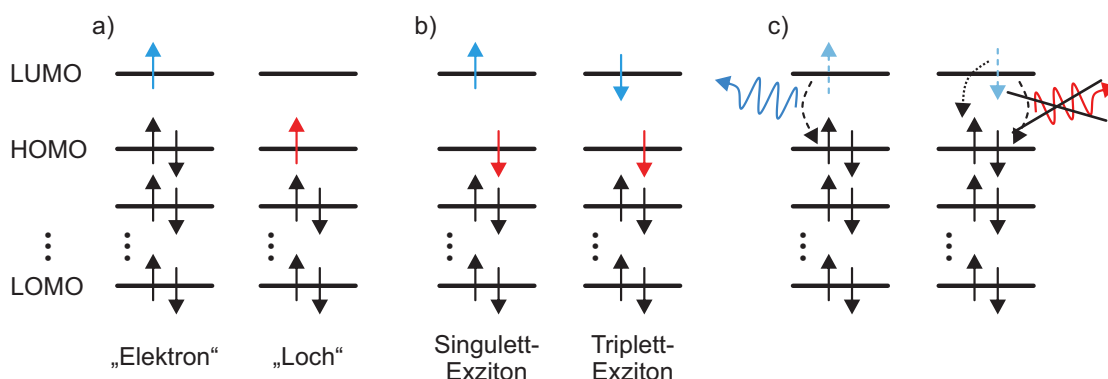


Abbildung 2.6: Ladungsträger und Exzitonen in organischen Halbleitern. a) Elektron- und Loch-Polaron. b) Singulett- und Triplett-Exziton. Man beachte, dass die links gezeigte Konfiguration $|\uparrow\downarrow\rangle$ nur zur Hälfte Singulett-Charakter aufweist. c) Rekombination von Singulett- und Triplett-Exzitonen. Während Singulett-Exzitonen rasch strahlend zerfallen, geben Triplett-Exzitonen ihre Anregungsenergie bevorzugt an Molekülschwingungen ab.

gieaufspaltung ΔE_{exc} zwischen Singulett- und Triplettzuständen in der Größenordnung mehrerer Hundert meV liegt [82, 83].

Im Falle eines Singulett-Exzitons zerfällt die molekulare Anregung auf der Zeitskala weniger Nanosekunden wieder, sodass das Molekül im Grundzustand zurückbleibt [79, 84]. Dies geschieht unter Aussendung der Anregungsenergie in Form von elektromagnetischen Strahlung, der Fluoreszenz. Für viele organische Halbleiter liegt diese Energie im Bereich weniger eV, sodass die Emission im sichtbaren Spektralbereich detektiert werden kann. Der strahlende Zerfall von Triplett-Exzitonen ist dagegen üblicherweise stark unterdrückt, da nach dem Pauli-Prinzip die Elektronen in einem Orbital nicht in all ihren Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Somit wäre ein Spinflip für einen direkten Übergang in den Grundzustand nötig. Stattdessen zerfällt das Triplett-Exziton bevorzugt durch Übertragung der Anregungsenergie auf Molekülschwingungen nichtstrahlend in den Grundzustand [77, 79]. Sowohl die strahlende als auch die nichtstrahlende Rekombination sind in Abb. 2.6c) schematisch dargestellt.

2.2.3 Relevante Wechselwirkungen

Nun wollen wir nochmals auf die eingangs behandelten Wechselwirkungen zurückkommen und sie auf den Fall von einzelnen Ladungsträgern bzw. Paaren derselben in organischen Halbleitern anwenden. Die elektrische Ladung ist dabei von untergeordneter Bedeutung: Sie sorgt lediglich dafür, dass sich geladene Radikationen im Mittel zur entgegengesetzt geladenen Elektrode hin bewegen und dass benachbarte Elektronen und Löcher elektrostatisch gebundene Paare bilden können. Größere Bedeutung kommt hingegen dem magnetischen Moment der Ladungsträger zu. Dieses wechselwirkt mit externen Magnet-

feldern oder mit anderen magnetischen Momenten in der Umgebung. Auch hier ist der Gesamtspin eines Radikalions wieder durch die ungepaarten Elektronen in den Grenzorbitalen HOMO und LUMO bestimmt, da die Ladungsträger in vollständig besetzten Orbitalen entgegengesetzte Spins aufweisen.

Waren die diskutierten Wechselwirkungsenergien – abgesehen von der Austauschenergie – noch allgemein für magnetische Momente formuliert, so brauchen wir im organischen Halbleiter nur den Spin $\vec{s}$ eines Ladungsträgers berücksichtigen. Der Grund dafür ist, dass dank der fehlenden Symmetrie der Moleküle die orbitale Drehimpulskomponente beinahe vollständig unterdrückt ist [69].

Wie bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben, unterliegt ein Spin in einem Magnetfeld dem Zeeman-Effekt, also einer Energieaufspaltung der Zustände mit unterschiedlichen Projektionen des Spins auf das quantisierende Magnetfeld $\vec{B}_s$. Im vorliegenden Fall des ungepaarten $s = \frac{1}{2}$ -Elektronenspins im organischen Halbleiter ohne orbitale Drehimpulskomponente kann $\vec{\mu} = \gamma\vec{s}$ gesetzt werden. Die energetische Verschiebung eines Zustandes mit magnetischer Spinquantenzahl $m_s = \frac{1}{2}$ beträgt dann [69]

$$E_{\text{Zee}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_s = -\gamma\vec{s} \cdot \vec{B}_s = \frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{s} \cdot \vec{B}_s = g\mu_B m_s B_s = \frac{g\mu_B}{2} B_s. \quad (2.13)$$

Mit dem g -Faktor des freien Elektrons $g \approx 2,0023$ ergibt sich so für ein quantisierendes Feld von $B_s = 1 \text{ mT}$ eine Energieaufspaltung von $\Delta E = 2E_{\text{Zee}} = 116 \text{ neV}$ zwischen den Zuständen mit $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Semiklassisch kann dies durch eine Präzession des magnetischen Moments (in diesem Falle des Elektronenspins) um das Gesamtmagnetfeld mit der Larmorfrequenz $\omega_L = 2\pi f_L = \gamma B = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_s$ beschrieben werden [64]. Mit den oben genannten Parametern ergibt sich $f_L = 2,80 \text{ MHz}$.

Auch die Hyperfeinwechselwirkung, also die Wechselwirkung eines Elektronenspins mit den Kernspins der Atome in der Umgebung, kann in diesem Rahmen erklärt werden. In organischen Halbleitern koppelt ein Elektronenspin $\vec{s}$ an eine große Zahl N von Kernspins $\vec{I}_k$ in der Umgebung, die hauptsächlich von Wasserstoffatomen stammen. Mit den Hyperfeinkopplungstensoren $\underline{A}_k$ für jeden Kernspin erhält man:

$$E_{\text{hyp}} = \sum_{k=1}^N \vec{I}_k \cdot \underline{A}_k \cdot \vec{s}. \quad (2.14)$$

Ist die Zahl der Kernspins N groß, so ist es gerechtfertigt, $\vec{I} = \sum_{k=1}^N \vec{I}_k \cdot \underline{A}_k$ im Rahmen der sogenannten Schulten-Wolynes-Näherung als zeitlich konstanten Vektor zu betrachten [85]. In diesem Fall kann die Hyperfeinwechselwirkung anschaulich in die semiklassische Beschreibung des präzedierenden Elektronenspins im magnetischen Feld eingebaut werden [85]. Die Wirkung der Kopplung eines Elektronenspins $\vec{s}$ an die N Kernspins lässt sich dann als magnetisches Feld $\vec{B}_{\text{hyp}}$ auffassen, bezeichnet als Hyperfeinfeld, welches einen Energiebeitrag $-\gamma\vec{s} \cdot \vec{B}_{\text{hyp}}$ bzw. eine Larmorfrequenz $\omega_{\text{hyp}} = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_{\text{hyp}}$ zur Folge hat.

In organischen Halbleitern sind die Hyperfeinfelder gewöhnlich von der Größenordnung 1 mT. Zusammen mit dem externen statischen Magnetfeld $\vec{B}_0$ ergibt sich letztendlich das gesamte statische Feld $\vec{B}_s = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{hyp}}$, um das der Elektronenspin mit einer Frequenz $\omega_L = \gamma|\vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{hyp}}|$ präzediert.

Schließen sich zwei Ladungsträger zu einem Paar zusammen, treten auch die Elektronenspins untereinander in Wechselwirkung. Hier ist zunächst die Dipol-Dipol-Wechselwirkung anzuführen, welche für zwei Spins $\vec{s}_1$ und $\vec{s}_2$, getrennt durch einen Abstandsvektor $\vec{r}$, durch

$$E_{\text{dip}} = -\frac{\mu_0\gamma_1\gamma_2}{4\pi|\vec{r}|^3} (3(\vec{s}_1 \cdot \hat{r})(\vec{s}_2 \cdot \hat{r}) - \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2) = D' (\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 - 3(\vec{s}_1 \cdot \hat{r})(\vec{s}_2 \cdot \hat{r})) \quad (2.15)$$

gegeben ist. $D = D'\hbar^2$ wird als Dipol-Dipol-Kopplungskonstante bezeichnet [64, 86]. Für unsere Zwecke können γ_1 und γ_2 näherungsweise als identisch betrachtet werden.

Aufgrund der quantenmechanischen Ununterscheidbarkeit der Ladungsträger ist zudem die Austauschwechselwirkung relevant. Sie führt für Fermionen zu einer Aufspaltung der Energie nach der Spinmultiplizität, also zu einem Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettzuständen. Da die Austauschwechselwirkung rasch mit dem Abstand der Wechselwirkungspartner abfällt, genügt es im Falle organischer Halbleiter, lediglich die beiden $s = \frac{1}{2}$ -Konstituenten eines Ladungsträgerpaares bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergie einzubeziehen [69]:

$$E_{\text{exc}} = -\frac{1}{2}J - \frac{2}{\hbar^2}J\langle\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2\rangle, \quad (2.16)$$

wobei $\langle\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2\rangle = -\frac{3\hbar^2}{4}$ für $S = 0$ und $\frac{\hbar^2}{4}$ für $S = 1$. Die beiden Spinkonfigurationen sind also durch einen Energieunterschied von $\Delta E_{\text{exc}} = 2J$ getrennt. J ist in den meisten Materialien positiv, sodass in organischen Halbleitern Triplett-Exzitonen eine niedrigere Energie besitzen als Singulett-Exzitonen. Entsprechendes gilt in geringerem Maße auch für elektrostatisch gebundene Ladungsträgerpaare mit größeren Abständen.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung dagegen ist in organischen Halbleitern aufgrund der niedrigen Ordnungszahlen der beteiligten Atome sehr schwach und kann in vielen Fällen vernachlässigt werden [45, 87].

Die Hamiltonoperatoren der hier aufgeführten Wechselwirkungen in der Zwei-Spin- und ihre Transformation in die Singulett-Triplett-Basis sind in Anhang A gegeben. So wird im Rahmen der Quantenmechanik ersichtlich, zwischen welchen der Zustände (S, T_0, T_+, T_-) Mischungen bzw. Übergänge aufgrund einer gegebenen Wechselwirkung auftreten. Für die nun folgende Diskussion des Radikalpaarmechanismus sowie der Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern wollen wir uns vorwiegend auf semiklassische Argumente stützen.

2.3 Der Radikalpaarmechanismus in organischen Halbleitern

In dieser Arbeit sollen die Effekte von Magnetfeldern auf der mT-Skala auf den Widerstand und die Elektrolumineszenz organischer Halbleiter bei Raumtemperatur untersucht werden. Betrachtet man ausschließlich die Energieskalen, scheint dies ein aussichtsloses Unterfangen zu sein: Die thermische Energie bei einer Temperatur $T = 300\text{ K}$ ergibt sich zu $k_B \cdot 300\text{ K} = 26\text{ meV}$. Dagegen beträgt die Energie der Zeeman-Aufspaltung zweier $s = \frac{1}{2}$ -Zustände in einem Magnetfeld von $B = 1\text{ mT}$ nur etwa 100 neV . Dennoch lassen sich unter diesen Bedingungen in zahlreichen Modellsystemen organischer Halbleiter Magnetfeldeffekte im Prozentbereich nachweisen [34, 55, 88]. Im Laufe der Arbeit wird sich zeigen, dass sogar winzige Magnetfeldänderungen von $\Delta B = 300\text{ nT}$, entsprechend einer Variation der Zeeman-Aufspaltung von 35 peV , noch im Bauteilwiderstand einer organischen Leuchtdiode detektiert werden können [89] – Zeeman-Aufspaltung und thermische Energie unterscheiden sich dabei um beinahe neun Größenordnungen!

Die Auflösung dieser scheinbaren Diskrepanz bietet der sogenannte Radikalpaarmechanismus. Bereits im Jahre 1969 wurden von Kaptein und Osterhoff [28] sowie von Closs und Trifunac [29–31] die Grundzüge des Radikalpaarmechanismus vorgeschlagen, um die Polarisation von Kernspins in chemischen Reaktionen zu erklären. Er beruht auf der Mischung zwischen Singulett- und Triplettzuständen von Radikalpaaren durch die Hyperfeinwechselwirkung in Kombination mit spinabhängigen Reaktionsschritten. Es sei darauf hingewiesen, dass bereits zahlreiche Arbeitsgruppen entsprechende Ausarbeitungen für organische Halbleiter vorgestellt und ihre Entwicklung vorangetrieben haben [36–38, 90–95]. Auch in anorganischen Systemen wie Silizium ist die spinabhängige Rekombination für verschiedene Magnetfeldeffekte verantwortlich [32, 96, 97]. Bemerkenswert ist, dass dieser Mechanismus ebenfalls herangezogen wird, um die Orientierungsfähigkeit von Zugvögeln am Erdmagnetfeld [12, 22, 23] und andere biologisch relevante Effekte zu erklären [35, 72, 98, 99].

Eine abstrahierte Darstellung des Radikalpaarmechanismus ist in Abbildung 2.7a) gegeben.⁴ Wir nehmen an, dass aus einer Quelle Q zwei Mengen E und E' , die sich anhand einer arbiträren Eigenschaft unterscheiden, mit gleichen Raten $q_E = q_{E'} = q$ bevölkert werden. Zudem soll ein Prozess $m_{EE'}$ existieren, der Population zwischen den beiden Mengen überträgt. Dieser könnte beispielsweise versuchen, die Populationen $\#_E$ bzw. $\#_{E'}$ von E und E' einander anzugleichen (Abb. 2.7b). Elemente aus E bzw. E' können mit den Raten k_E bzw. $k_{E'}$ in die Produkte P bzw. P' übergehen und dabei die Ausbeute pro Zeit $p = k_E \#_E$ bzw. $p' = k_{E'} \#_{E'}$ generieren. Unterscheiden sich aber k_E und $k_{E'}$, so wird im Gleichgewicht die Ausbeute pro Zeiteinheit p bzw. p' von der Stärke der Mischung $m_{EE'}$ abhängig sein, wie in Abbildung Abb. 2.7c) gezeigt ist. Dieses einfache Modell weist bereits in wesentlichen Aspekten Analogien auf zur spinabhängigen Rekombination

⁴Die hier vorgestellte Abstraktion wurde inspiriert von der anschaulichen Darstellung in [12]. Man beachte allerdings den wesentlichen Unterschied, dass im vorliegenden Fall eine Quelle Q existiert, analog zur steten Zufuhr von Ladungsträgerpaaren bei einer OLED im Dauerbetrieb. Die in [12] beschriebene Situation entspricht dagegen einer chemischen Reaktion mit einer endlichen Menge von Edukten oder der Reaktion einer OLED auf einen resonanten Hochfrequenzpuls.

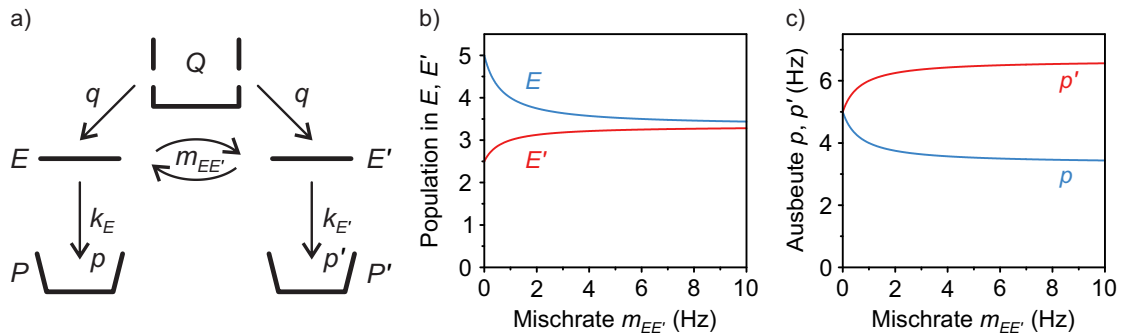


Abbildung 2.7: Abstrahierte Variante des Radikalpaarmechanismus. a) Schema mit Quelle Q , Zwischenzuständen E und E' sowie Produkten P und P' . b) Gleichgewichtspopulation der Zwischenzustände E und E' in Abhängigkeit der Mischrate $m_{EE'}$ für die Parameter $q = 5$ Hz, $k_E = 1$ Hz, $k_{E'} = 2$ Hz. Die Mischung strebt eine Gleichbesetzung der Zwischenzustände an. c) Ausbeute an Endzuständen pro Zeiteinheit p , p' für die genannten Parameter. Trotz verschiedener Reaktionsraten führt erst die Mischung zu unterschiedlicher Ausbeute pro Zeit im Gleichgewicht.

und den resultierenden Magnetfeldeffekten in organischen Halbleitern, insbesondere einer organischen Leuchtdiode im Dauerbetrieb, die im Folgenden erläutert werden.

In den folgenden Abschnitten soll aufgezeigt werden, wie derart geringe äußere Störungen wie eingangs erwähnt sich in organischen Halbleitern auf makroskopische Beobachtungsgrößen auswirken können. Dafür lassen sich dreierlei Bedingungen anführen: Die spinabhängige Rekombination bzw. Dissoziation von schwach gebundenen Ladungsträgerpaaren, die magnetfeldabhängige Mischung von Singulett- und Triplett-Spinzuständen als Konsequenz der Hyperfeinwechselwirkung sowie die aufgrund der schwachen Spin-Bahn-Kopplung langen Spinrelaxationszeiten.

2.3.1 Spinabhängige Rekombination

Um die Auswirkungen von Magnetfeldern zu verstehen, sollen an dieser Stelle die Teilnehmer am Radikalpaarmechanismus in organischen Halbleitern kurz charakterisiert werden. Im Zentrum der Betrachtung stehen Ladungsträgerpaare, welche lose durch die elektrostatische Coulomb-Anziehung gebunden sind und mit einer Rate g entweder durch elektrische oder optische Anregung generiert werden können. Ihre typische Ausdehnung kann durch den Onsager-Radius $r_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}$ abgeschätzt werden, bei dem das Coulomb-Potential gerade der thermischen Energie entspricht [77, 79]. Für $T = 300$ K und $\epsilon_r \approx 3$ liegt dieser bei etwa 20 nm. Dementsprechend sind diese Paare durch sehr schwache Dipol-Dipol- und Austauschwechselwirkung gekennzeichnet. Für $r = r_C$ berechnet man beispielsweise die Dipol-Dipol-Kopplungskonstante (siehe Abschnitt 2.2.3) zu $D \approx 35$ μ eV, was deutlich unterhalb der Zeeman-Aufspaltung durch statische Magnetfelder auf der mT-Skala liegt. Jedoch muss beachtet werden, dass dieser Abstand als obere Grenze

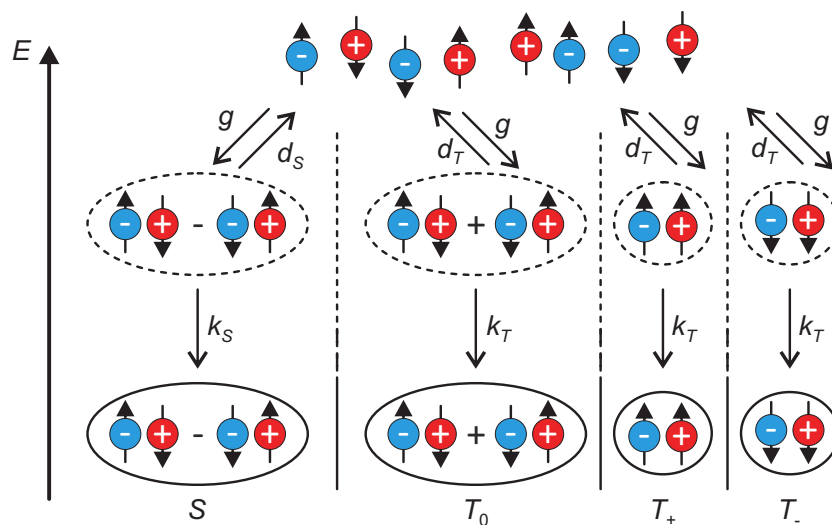


Abbildung 2.8: Spinabhängige Rekombination und Dissoziation. Dargestellt sind freie Ladungsträger (oben, Elektronen in Blau, Löcher in Rot), welche sich mit der Rate g zu Ladungsträgerpaaren (Mitte) binden. Diese nehmen einen der vier Zustände (S, T_0, T_+, T_-) ein. Abhängig von ihrer Spinmultiplizität können sie mit den Raten d_S bzw. k_S oder d_T bzw. k_T wieder dissoziieren bzw. zu stark gebundenen Exzitonen (unten) rekombinieren.

zu verstehen ist und demnach eine Vielzahl an Realisierungen von Ladungsträgerpaaren mit unterschiedlicher Stärke von D und J existieren. So bestimmten van Schooten *et al.* [86] sowie Stoltzfus *et al.* [100] in konjugierten Polymeren eine mittlere Spin-Spin-Wechselwirkungsenergie von der Größenordnung 20 neV, was etwa 200 μ T entspricht und einen typischen Ladungsträgerabstand von ca. 2 nm impliziert. Trotz der schwachen Austauschkopplung können diese Paare anhand ihrer Spinmultiplizität klassifiziert werden: Abhängig von Ausrichtung und Phase der beteiligten Ladungsträgerspins befindet sich ein gegebenes Paar in einer Linearkombination der Basiszustände (S, T_0, T_+, T_-).

Diese schwach gebundenen Paare können nun entweder zu freien Ladungsträgern dissoziieren, was in einem Bauteil die elektrische Leitfähigkeit bzw. den Widerstand beeinflussen wird. Alternativ kann aus einem Ladungsträgerpaar ein Exziton hervorgehen, welches durch eine starke Austauschwechselwirkung charakterisiert ist. Wie bereits beschrieben zerfallen Singulett-Exzitonen nach wenigen Nanosekunden und generieren so die Fluoreszenz. Die Raten der Dissoziation und Rekombination von Ladungsträgerpaaren hängen nun aber von der Spinmultiplizität ab: Singulett-Ladungsträgerpaare zerfallen mit der Rate d_S zu freien Ladungsträgern und bilden mit der Rate k_S Singulett-Exzitonen. Dagegen wird die Population jedes der drei Triplettzustände durch die Raten d_T und k_T bestimmt. Diese Gegebenheiten sind in Abbildung 2.8 für den Fall elektrischer Injektion zusammengefasst. Sofern sich entweder die Dissoziationsraten oder die Rekombinationsraten für Singulett- und Triplett-Ladungsträgerpaare unterscheiden – genauer: falls $d_S + k_S \neq d_T + k_T$ –, hat eine Änderung des Verhältnisses von Singulett- zu Triplett-Paaren einen Einfluss auf die Beobachtungsgrößen Widerstand und Lumineszenz.

Es sei darauf hingewiesen, dass es verschiedene Auffassungen darüber gibt, ob die Differenz der Rekombinationsraten [37, 59, 101–104] oder diejenige der Dissoziationsraten [93, 105, 106] größer ist.

2.3.2 Statische Magnetfeldeffekte

Nun soll ausgeführt werden, wodurch das Singulett-Triplett-Verhältnis von Ladungsträgerpaaren bestimmt ist, und wie es durch statische Magnetfelder beeinflusst werden kann. Eine entscheidende Rolle spielen in diesem Zusammenhang die Hyperfeinfelder $\vec{B}_{\text{hyp}}$, wie bereits in früheren Arbeiten zu Magnetfeldeffekten auf der mT-Skala herausgestellt wurde [90, 92]. Diese stammen in organischen Halbleitern vor allem von Wasserstoffkernen; Kohlenstoff und Sauerstoff besitzen keine Isotope mit nichtverschwindendem Kernspin, die mit mehr als 1 % Abundanz in der Natur vorkommen. Aufgrund der weitgehend regellosen Anordnung der Moleküle sind die Orientierungen der Hyperfeinfelder näherungsweise isotrop verteilt, wobei jede kartesische Komponente von $\vec{B}_{\text{hyp}}$ eine gaußförmige Verteilung um null aufweist [85].

Betrachten wir nun den Grenzfall eines ortsfesten Ladungsträgerpaares unter dem Einfluss lediglich der Hyperfeinfelder. Diese werden im Allgemeinen an den Orten von Elektron bzw. Loch von unterschiedlichem Betrag und unterschiedlicher Richtung sein. In einem semiklassischen Bild präzedieren dann die Spins beider Ladungsträger um ihr lokales Hyperfeinfeld mit der Larmorfrequenz $\omega_{\text{hyp,e/h}} = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_{\text{hyp,e/h}}$. Mit zunehmender Zeit wird sich dabei die relative Spinausrichtung periodisch ändern, was effektiv einer Oszillation bzw. Mischung zwischen Singulett- und Triplettzuständen entspricht. Alle vier Basiszustände (S, T_0, T_+, T_-) nehmen an dieser Spinmischung teil, wobei die einzelnen Zustände allerdings durch unterschiedliche Kriterien verbunden sind, wie Abbildung 2.9a) zeigt. Im Rahmen der quantenmechanischen Behandlung in Anhang A lässt sich dies anhand der Struktur des Hamiltonoperators nachvollziehen. Die einzelnen Komponenten der Mischung können im Bild der Larmorpräzession von Spins im Magnetfeld veranschaulicht werden. Ein einfaches Beispiel, der Fall unterschiedlicher Hyperfeinfelder entlang der Quantisierungsachse $\hat{z}$, ist in Abb. 2.9b) gegeben.

Frequenz und Amplitude der kohärenten Oszillation zwischen den Basiszuständen hängen von der relativen Stärke der beteiligten Wechselwirkungen, hier von B_0 und B_{hyp} , ab. So entspricht die Konfiguration $|\uparrow\uparrow\rangle$ mit $\uparrow \parallel \hat{z}$ bei $B_z = 1 \text{ T}$ und $B_{\text{hyp},x} = 1 \text{ mT}$ weit mehr dem Eigenzustand T_+ als im Falle $B_z = 2 \text{ mT}$, $B_{\text{hyp},x} = 1 \text{ mT}$, wo bereits eine signifikante Beimischung von T_0 vorliegt. Im ersten Fall würde der Zustand $|\uparrow\uparrow\rangle$ mit hoher Frequenz (proportional zum Energieabstand der Basiszustände) und geringer Amplitude zwischen T_+ und T_0 oszillieren, im zweiten Falle dagegen mit kleiner Frequenz und großer Amplitude [107].

Damit ist auch der Einfluss von weiteren Wechselwirkungen auf die Singulett-Triplett-Mischung zu verstehen: Weder die Dipol-Dipol- noch die Austauschwechselwirkung führen unmittelbar zur Mischung zwischen dem Singulettzustand S und den Triplettzuständen T_m . Durch die Energieverschiebung der Zustände gegeneinander werden jedoch die

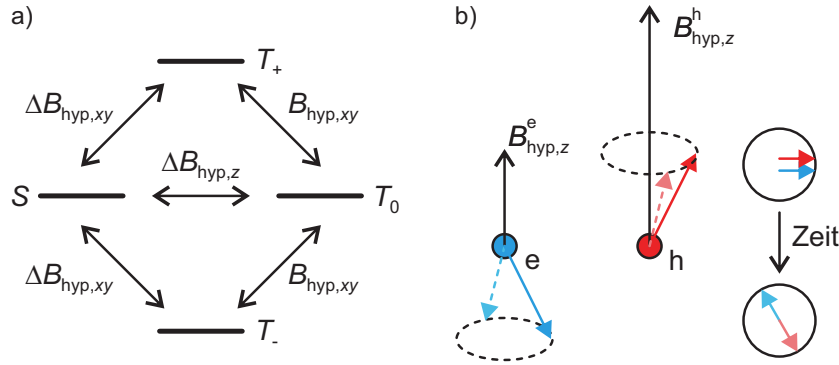


Abbildung 2.9: Spinmischung durch Hyperfeinfelder. a) Mischkanäle zwischen den Singulett-Triplett-Basiszuständen. T_+ und T_0 mischen durch das Vorhandensein von Magnetfeldern transversal zur Quantisierungsachse $\hat{z}$. Übergänge zwischen S und T_0 bzw. S und T_+ werden durch unterschiedliche Felder entlang bzw. senkrecht zu $\hat{z}$ ermöglicht. b) Veranschaulichung der Mischung durch unterschiedliche Hyperfeinfelder entlang der Quantisierungsachse infolge verschiedener Frequenzen der Larmorpräzession. Die anfangs gleichphasigen Spins von Elektron (e, blau) und Loch (h, rot) entwickeln mit der Zeit eine Phasendifferenz (hier 180°).

Energieabstände durch diese Wechselwirkungen verändert (vgl. Anhang A), was wiederum indirekt Einfluss auf die Mischung infolge der Hyperfeinfelder nimmt.

Die Larmorpräzession ortsfester Spins um zeitlich konstante Hyperfeinfelder ist die idealisierte Realisierung des „*slow hopping*“-Regimes, bei dem die Präzessionsbewegung um das quantisierende Magnetfeld deutlich schneller erfolgt als der Hüpftransport der Ladungsträger und damit die inkohärente Änderung von B_{hyp} . Demgegenüber steht das Regime des „*fast hopping*“, welches durch rasche Variationen von Richtung und Betrag der Hyperfeinfelder ohne signifikante Präzessionsbewegung gekennzeichnet ist. Mithilfe von gepulsten Magnetresonanzexperimenten konnte gezeigt werden, dass in den hier verwendeten Materialien die Hopping-Frequenz bei Raumtemperatur von der Größenordnung 1 MHz ist [108]. Die Larmorpräzession um Hyperfeinfelder in organischen Halbleitern ($B_{\text{hyp}} \sim 1 \text{ mT}$, $f_L \sim 30 \text{ MHz}$) erfolgt dagegen um ein Vielfaches schneller. Daher wollen wir in dieser Arbeit im Rahmen des *slow hopping* argumentieren.

Wird nun ein homogenes externes Magnetfeld $\vec{B}_0$ angelegt, erhalten wir das gesamte quantisierende Magnetfeld $\vec{B}_s$ an jedem Ort durch Vektoraddition: $\vec{B}_s = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{hyp}}$. Um dieses erfolgt dann die Larmorpräzession der Ladungsträgerspins. Je größer B_0 , desto mehr gleichen sich die Achsen und Frequenzen der Spinpräzession an, was zu einer Verlangsamung der Singulett-Triplett-Mischung führt, wie in Abbildung 2.10 veranschaulicht ist. Aus quantenmechanischer Sicht erfolgt bei niedrigen externen Feldern B_0 die Spinmischung zwischen allen Basiszuständen. Insbesondere dominieren die Energieunterschiede aufgrund der Zeeman-Aufspaltung noch nicht gegenüber denen durch die Dipol-Dipol- und Austauschwechselwirkung. Hohe externe Magnetfelder führen dagegen zu einer großen Energieaufspaltung zwischen T_+ , T_- und S , T_0 . Die entsprechenden Mischterme werden daher unterdrückt. Nur die Mischung zwischen S und T_0 aufgrund unterschiedlicher $B_{\text{hyp},z}$ bleibt unverändert bestehen.

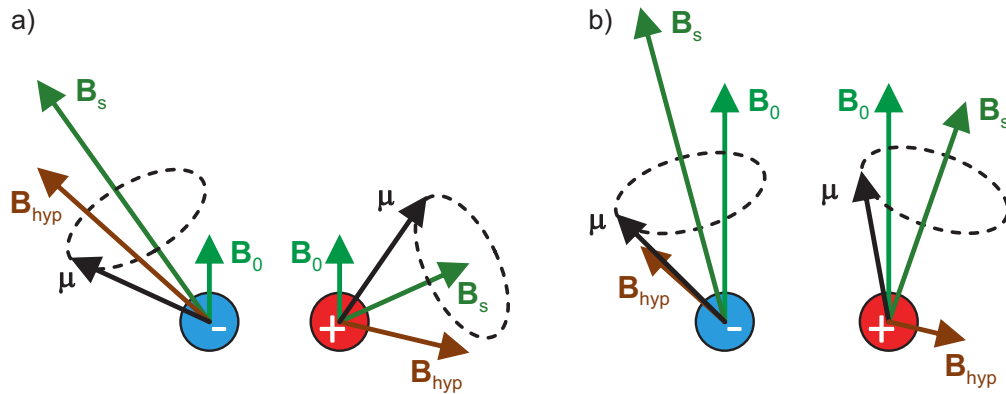


Abbildung 2.10: Unterdrückung der Spinnischung durch externe Magnetfelder. a) Larmorpräzession für dominierende Hyperfeinfelder $\vec{B}_{\text{hyp}}$. Die Präzessionsachsen und -frequenzen sind stark unterschiedlich, sodass es zu einer raschen Änderung der relativen Spinausrichtung der beiden Ladungsträger kommt. Dies entspricht einer Oszillation zwischen den Basiszuständen. b) Wird das Gesamtfeld $\vec{B}_s$ durch ein homogenes externes Magnetfeld $\vec{B}_0$ dominiert, erfolgt die Larmorpräzession für beide Ladungsträger ähnlich. Dadurch wird die Mischung zwischen den Spinzuständen unterdrückt.

Wie äußert sich nun die Unterdrückung der Spinnischung in den Beobachtungsgrößen Widerstand und Lumineszenzintensität? Gemäß der spinabhängigen Rekombination oder Dissoziation ist die Abflussrate nicht für alle Zustände (S, T_0, T_+, T_-) gleich, sodass sich ohne Spinnischung Populationsdifferenzen ergäben. Die Spinnischung wird also bevorzugt die weniger besetzten Zustände bevölkern und ein Gleichgewicht der Besetzungen anstreben. Wird diese Mischung durch ein externes Magnetfeld unterdrückt, so kommt es zu einer Änderung des Verhältnisses von Singulett- und Triplett-Ladungsträgerpaaren. Aufgrund der unterschiedlichen Rekombinations- und Dissoziationsraten beeinflusst dies auch die Anzahl der Exzitonen und der freien Ladungsträger. Dies soll am Beispiel unterschiedlicher Rekombinationsraten verdeutlicht werden: Exzitonen dissoziieren nicht mehr mit signifikanter Rate, sodass die in Exzitonen gebundenen Ladungsträger dem Transport nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Unterdrückung der Spinnischung durch ein Magnetfeld aber führt dazu, dass der schnell rekombinierende Zustand (S oder die T_m) mit geringerer Frequenz nachbesetzt wird, wodurch effektiv mehr freie Ladungsträger entstehen und die Leitfähigkeit steigt [59, 105]. Dieser Mechanismus führt also stets zu einem Absinken des Widerstandes bei zunehmendem externen Magnetfeld. Andererseits ist die Dichte der Exzitonen proportional zur Lumineszenz, sodass die Emission aus dem schnell rekombinierenden Kanal einen negativen Magnetfeldeffekt aufweist, während die Intensität für die langsam rekombinierende Spezies mit dem Magnetfeld ansteigt. Für rein dissoziationsgetriebene Magnetfeldeffekte erwartet man ein anderes Verhalten: Hier führt die Spinnischung zu einer Zunahme der Dichte freier Ladungsträger. Daraus folgt unter der Prämisse, dass ein äußeres Magnetfeld die Spinnischung unterdrückt, ein stets positiver Magnetowiderstandseffekt, während die Lumineszenzintensität der schnell dissoziierenden Komponente mit steigendem Magnetfeld abnimmt.

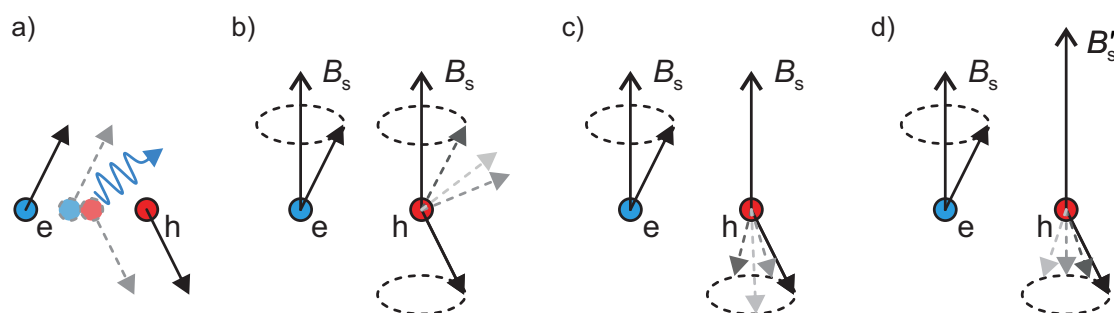


Abbildung 2.11: Kohärenzlimitierende Prozesse für Ladungsträgerpaare. a) Die Lebenszeit T_1 ist die mittlere Zeit, bis Rekombination oder Dissoziation auftritt. b) Prozesse, welche die Polarisation der Ladungsträgerspins ändern, treten auf der Zeitskala T_1 auf. c) T_2 wird durch inkohärente Dephasierung ohne Änderung der Polarisation begrenzt. d) Kohärente Dephasierung aufgrund von Inhomogenitäten geht in die Zeitskala T_2^* ein. b)–d) sind in dem Koordinatensystem zu verstehen, welches mit γB_s rotiert.

Um den Einfluss von statischen und oszillierenden Magnetfeldern auf die Beobachtungsgrößen richtig einordnen zu können, sollen zusätzlich die Zeitskalen erläutert werden, die für die Spinevolution eines Ladungsträgerpaares charakteristisch sind. Im Allgemeinen sind vier Größen zu unterscheiden, welche in Abbildung 2.11 veranschaulicht sind:

Die Lebenszeit T_1 eines Ladungsträgerpaares beschreibt, wie lange es im Mittel existiert, bevor es entweder zu einem Exziton rekombiniert oder in freie Ladungsträger dissoziiert. Alle folgenden Zeitskalen sind naturgemäß durch T_1 nach oben begrenzt [109].

Prozesse, welche die Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit T_1 begrenzen, führen zu einer Änderung der Spinpolarisation eines Ladungsträgerpaares, also der Projektion seines Gesamtspins auf die Quantisierungsachse, welche durch das statische Magnetfeld vorgegeben ist. Darunter fallen beispielsweise Spinflips durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung, und je nach Feldskala auch die Änderung der lokalen Hyperfeinfelder infolge molekularer Dynamik oder des Hüpfens eines Ladungsträgers [105, 108, 110].

Dagegen beschreibt die Spinkohärenzzeit (auch: Spin-Spin-Relaxationszeit, transversale Relaxationszeit) T_2 , wie lange eine vorhersagbare Phasenbeziehung zwischen den beiden Spins eines Ladungsträgerpaares aufrechterhalten wird [12, 111, 112]. Sie wird daher durch Prozesse bestimmt, die zur inkohärenten Dephasierung in der Äquatorialebene der Blochkugel, also zu einer Mischung der Zustände S und T_0 , führen [58, 113, 114]. Wiederum abhängig von B_0 können hier Prozesse wie das Hüpfen von Ladungsträgern oder die langsame Variation der Dipol-Dipol- und der Austauschwechselwirkung zwischen zwei Ladungsträgerspins, verbunden mit einem Einfluss auf die Singulett-Triplett-Mischung, beitragen [108, 115].

Zusätzlich zu inkohärenten Änderungen der Phasenbeziehung zwischen zwei Spins kommt es in realen Systemen auch zur kohärenten Dephasierung durch Unordnung. Eine Ursache dafür kann beispielsweise die Inhomogenität des externen Magnetfeldes sein, in einem organischen Halbleiter sind an dieser Stelle allerdings die Hyperfeinfelder besonders re-

levant: Man stelle sich zwei Spins vor, die sich anfänglich im Zustand T_0 befinden und Hyperfeinfelder entlang der Quantisierungsachse erfahren. Sind diese verschieden stark, so dephasieren die Spins aufgrund ihrer unterschiedlichen Larmorfrequenzen, obwohl ihre zeitliche Entwicklung vorhersagbar ist. Die Zeitskala, die derartige Prozesse und inkohärente Dephasierung einschließt, wird mit T_2^* angegeben [86, 108].

T_1 , T_2 und T_2^* können durch Spin-Echo-Experimente mit unterschiedlichen Pulsfolgen bestimmt werden [58, 113, 116]. So findet man in organischen Halbleitern für T_1 Werte um 30 μs [86, 93, 108, 114, 117], während T_2 einige Hundert Nanosekunden beträgt [100, 108, 114, 117]. Diese Werte sind nur schwach von der Temperatur abhängig [108, 117]. Die Messung des Abklingens von Rabioszillationen zeigt, dass T_2^* zwar geringer, aber immer noch vergleichbar mit T_2 ist [86, 105, 108]. Im Falle sehr geringer äußerer Magnetfelder verschwimmt die Unterscheidung zwischen T_1 und T_2 zusehends, da nahezu alle Wechselwirkungen die Quantisierungsachse signifikant ändern.

Neben der Spinabhängigkeit der Rekombination bzw. Dissoziation von Ladungsträgerpaaren müssen also weitere Bedingungen für einen beobachtbaren Magnetfeldeffekt erfüllt sein: Zum einen muss die Lebenszeit der Ladungsträgerpaare groß genug sein, dass die hyperfeinfeldinduzierte Mischung einen signifikanten Einfluss auf ihren Spinzustand ausüben kann [90, 92, 94, 102]. Zudem darf sich der Spinzustand eines Ladungsträgerpaares nicht zu schnell durch inkohärente Prozesse, wie die Spin-Gitter-Relaxation, ändern, da sonst der Effekt der kohärenten Spinevolution in den Hyperfeinfeldern randomisiert wird [12, 90]. Die Lebenszeit der Ladungsträgerpaare sollte also zum einen mindestens von der Größenordnung der inversen Differenz der Larmorfrequenzen der einzelnen Ladungsträger, zum anderen nicht deutlich länger als deren Spinrelaxationszeit T_1 sein [12, 24].

Weiterhin sollten die Raten für Dissoziation und Rekombination von einer ähnlichen Größenordnung sein, damit sowohl im Widerstand als auch in der Lumineszenz eines organischen Halbleiters Magnetfeldeffekte beobachtet werden können [24, 59]. Ist die Rate der Dissoziation deutlich höher als k_S und k_T , kommt es nicht zu einem Magnetfeldeffekt, da nahezu alle Paare, unabhängig von ihrem Spinzustand, wieder dissoziieren. Dagegen führt sehr langsame Dissoziation dazu, dass die magnetfeldabhängige Spinmischung keinen Einfluss mehr auf die Zahl der freien Ladungsträger hat und Magnetfeldeffekte nurmehr in der Lumineszenz zu beobachten sind. In der Tat sind die experimentellen Beobachtungen verschiedener Arbeitsgruppen mit Zahlenwerten vereinbar, die all diese Bedingungen zu einem hohen Grad erfüllen [93, 94, 104, 118, 119]. In Polymerfilmen für OLEDs nimmt man etwa eine Spinrelaxationszeit T_1 von ca. 30 μs sowie eine Lebenszeit von Ladungsträgerpaaren in der Größenordnung 5 μs an [93, 114, 117, 119, 120].

An dieser Stelle sei erwähnt, dass neben dem Radikalpaarmechanismus weitere Modelle für die Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern existieren und auch ihre Relevanz besitzen [34, 87, 121, 122]. Hier folgt ein Überblick über die wichtigsten Mechanismen, deren jeweilige Essenz in Abbildung 2.12 dargestellt ist.

Im Rahmen des Bipolaron-Modells werden Paare aus gleichnamigen Ladungsträgern betrachtet, welche aufgrund des Pauli-Prinzips vorwiegend im Singulett-Spinzustand existieren [123]. Ist die Bildung von Bipolaronen für den Ladungstransport relevant, so er-

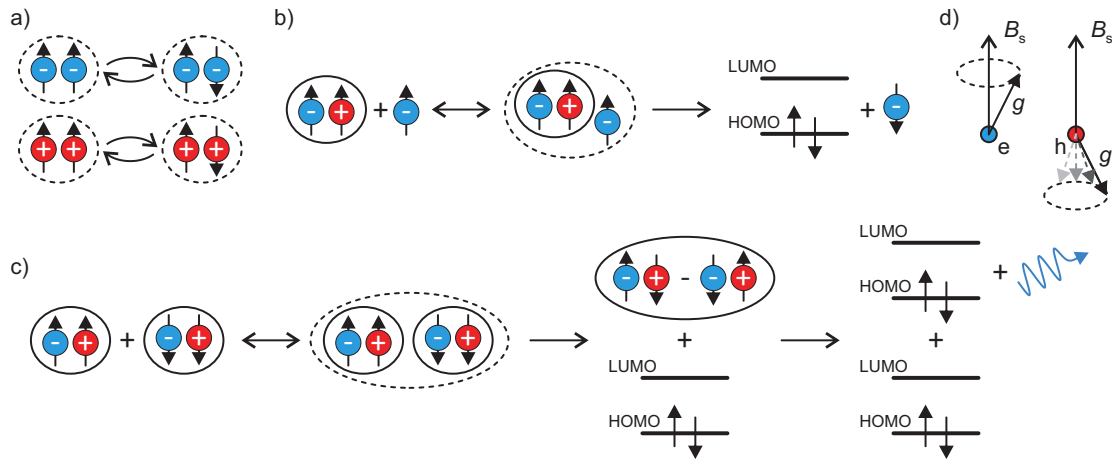


Abbildung 2.12: Weitere Mechanismen für Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern. a) Bipolaron-Modell mit hyperfeinfeldinduzierter Mischung von Paaren aus gleichnamigen Ladungsträgern. b) Beeinflussung der Triplett-Population durch den Triplett-Exziton-Polaron-Mechanismus. c) Zerfall von singulettartigen Komplexen aus Triplett-Ladungsträgerpaaren über die Triplett-Triplett-Annihilation. d) Spinnmischung aufgrund des Δg -Effektes.

folgt dieser nur für singulettartige Spinkonfigurationen effektiv. Unter Berücksichtigung der Hyperfeinfelder kann die Singulett-Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der äußeren Magnetfeldstärke B_0 und damit der magnetfeldabhängige Widerstand modelliert werden, wobei qualitativ ähnliche Ergebnisse wie im Radikalpaarmodell erzielt werden. Der Bipolaron-Mechanismus ist ein reiner Transport-Effekt und vor allem bei unipolaren Bauteilen von Relevanz [124]. Er weist starke konzeptionelle Ähnlichkeit mit dem Phänomen der Pauli-Spin-Blockade in Halbleiter-Quantenpunkten auf [125, 126].

Das Triplett-Exziton-Polaron-Modell fokussiert sich auf Komplexe aus einem Exziton und einem einzelnen Ladungsträger. Aufgrund der im Vergleich zum Singulett erhöhten Lebenszeit geht man dabei von Triplett-Exzitonen aus. Die Energie des Exzitons kann dann auf den Ladungsträger übertragen werden, sodass ein vibronisch angeregter Singulett-Grundzustand und ein freier Ladungsträger entstehen [127, 128]. Weiterhin kann die Bildung und Auflösung von Triplett-Polaron-Komplexen als Streuprozess angesehen werden. Dieser Prozess wird allerdings weniger wahrscheinlich in Gegenwart eines Magnetfeldes, da dieses nach den obigen Betrachtungen die Bildung von Singulett-Exzitonen bevorzugt. Somit beeinflusst das Anlegen eines Magnetfeldes auf der Skala der Hyperfeinfelder den Bauteilwiderstand und die Elektrolumineszenz, wobei das Vorzeichen von der Balance mehrerer Prozesse abhängt [128, 129]. Bei höheren Magnetfeldern ~ 100 mT greift eine weitere Variante des Triplett-Exziton-Polaron-Modells, bei der der Gesamtspin des Exziton-Polaron-Komplexes und die magnetfeldabhängige Mischung zwischen den resultierenden Dublett- und Quadruplett-Zuständen sowie deren Übergänge in den Grundzustand im Mittelpunkt stehen [59, 130, 131].

Damit eng verwandt ist die Triplett-Triplett-Annihilation, welche die Relaxation zweier Triplett-Exzitonen in den Grundzustand unter Emission eines Photons beschreibt [59,

132, 133]. Dies ist nur möglich, sofern der Spinzustand des Triplett-Komplexes Singulett-Charakter aufweist. Dieser Anteil variiert mit dem Magnetfeld, da die exzitonischen Spin-Eigenzustände bei niedrigen Feldern von der molekularen Geometrie bestimmt sind, während sie sich im Hochfeldlimit den Zuständen (S, T_0, T_+, T_-) annähern [134, 135].

Der Δg -Mechanismus schließlich beruht auf unterschiedlichen g -Faktoren der Konstituenten eines Ladungsträgerpaares [31, 136]. Abweichungen vom g -Faktor des freien Elektrons sind eine Konsequenz der schwachen Spin-Bahn-Kopplung, deren Energiebeitrag aufgrund der linearen Magnetfeldabhängigkeit effektiv in einem modifizierten g -Faktor berücksichtigt werden kann [63]. Beim Anlegen eines statischen externen Magnetfeldes präzedieren die Ladungsträgerspins dann mit verschiedenen Larmorfrequenzen um das quantisierende Feld $\vec{B}_s$, sodass sich effektiv eine Mischung zwischen den Spinzuständen S und T_0 ergibt. Dieser Effekt liefert vor allem bei hohen Werten von B_0 einen signifikanten Beitrag zu den statischen Magnetfeldeffekten [122].

Anhand der charakteristischen Linienform der einzelnen Mechanismen [59] und durch systematische Variation der Ladungsträgerdichte [122] bzw. der Balance zwischen Elektronen und Löchern [137] lässt sich in vielen Fällen bestimmen, welcher Prozess vordergründig für die beobachteten Magnetfeldeffekte verantwortlich ist. Für die Emittermaterialien, Bauteilstrukturen und experimentellen Bedingungen, die in dieser Arbeit betrachtet werden, wurde das Radikalpaarmodell der spinabhängigen Rekombination als dominierender Mechanismus identifiziert [138].

Die hier angeführten Modelle für Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern sind klar abzugrenzen von der thermischen Spinpolarisation von Ladungsträgern durch ein äußeres Magnetfeld, welche erst bei tiefen Temperaturen und Feldern von mehreren Tesla beobachtet werden kann [139, 140]. Der Grad der Polarisation P folgt der Boltzmann-statistik: $P = 1 - \frac{p_\beta}{p_\alpha} = 1 - e^{-\frac{E_\beta - E_\alpha}{k_B T}}$. Bei Raumtemperatur und einem äußeren Feld von $B_0 = 1$ mT beträgt der Grad der thermischen Spinpolarisation lediglich $5 \cdot 10^{-6}$. Die in dieser Arbeit untersuchten Effekte beruhen dagegen darauf, dass mit einem äußeren Magnetfeld die Singulett- bzw. Triplettanteile von Zuständen fernab des thermodynamischen Gleichgewichts modifiziert werden, und nicht auf der energetischen Verschiebung von Grundzuständen durch $\vec{B}_0$.

2.3.3 Magnetresonanz

In vielen Materialsystemen, in denen spinabhängige Rekombination eine Rolle spielt, liefern Magnetresonanzexperimente Einsichten in die jeweilige Spinphysik. Beispielfhaft sind hier Arbeiten zu kristallinem [141, 142], mikrokristallinem [143] und amorphem Silizium [144, 145] sowie zu Phosphor-Dotieratomen an Silizium-Grenzflächen [113, 146, 147] oder siliziumbasierten Heterostrukturen [96, 148] anzuführen. Auch bei weiteren Systemen wie NV-Zentren in Diamant [149, 150] oder GaN-Filmen [151] wurde diese experimentelle Technik erfolgreich angewendet. In organischen Halbleitern ist die Phänomenologie der Magnetresonanz stark von den Hyperfeinfeldern beeinflusst, sodass durch Analyse der

Resonanzspektren Informationen über deren Verteilung gewonnen werden können. Auch die materialspezifische Dipol-Dipol- bzw. Austauschwechselwirkung in organischen Halbleitern ist über fortgeschrittene Mess- und Analysetechniken zugänglich [86, 100].

Die Relevanz der Hyperfeinfelder für die Magnetresonanz in organischen Halbleitern soll hier besonders herausgestellt werden. In Abschnitt 2.1 wurde erläutert, dass durch resonante Anregung mit elektromagnetischen Wellen Übergänge zwischen quantenmechanischen Energieniveaus getrieben werden können. Im magnetischen Feld erfolgt die Energieaufspaltung verschiedener Spinzustände durch den Zeeman-Effekt. Alternativ kann Magnetresonanz auch semiklassisch im Bild der *rotating frame approximation* beschrieben werden. Zum Zwecke einer möglichst nachvollziehbaren Darstellung soll der Fall $B_0 \gg B_{\text{hyp}}$ betrachtet werden, wo Spinmischung aufgrund der isotropen Hyperfeinfelder lediglich zwischen S und T_0 stattfindet. Es sei an dieser Stelle wiederholt, dass bei Raumtemperatur auch bei hohen Magnetfeldern keine nennenswerte Polarisierung des Spinensembles vorliegt.

Zunächst stellt die Spinmischung aufgrund von $\vec{B}_{\text{hyp}}$ sicher, dass resonante Hochfrequenzanregung überhaupt zu beobachtbaren Effekten führt. Bereits im vorangegangenen Abschnitt haben wir gesehen, dass die Observablen Widerstand und Lumineszenz vom Verhältnis von Singulett- und Triplett-Ladungsträgerpaaren abhängen. Bei Betrachtung des Hamiltonoperators Gl. A.13 in Anhang A stellt man jedoch fest, dass das Anregungsfeld $\vec{B}_1$ für $B_0 \gg B_{\text{hyp}}$ lediglich zwischen den Triplettzuständen vermittelt. Wären diese alle gleich besetzt, so ergäbe sich im Resonanzfall keine effektive Änderung ihrer Populationen und somit auch keine Beeinflussung des Singulett-Triplett-Verhältnisses, wie in Abbildung 2.13a) gezeigt ist. Durch die hyperfeinfeldbedingte Mischung zwischen den Zuständen S und T_0 , welche auch bei starken externen Magnetfeldern B_0 nicht unterdrückt wird, erhält man allerdings eine veränderte Besetzung von T_0 gegenüber T_+ und T_- . Nimmt man beispielsweise $k_T > k_S$ an, so sind die Zustände T_m im Gleichgewicht weniger stark besetzt als S . Die Mischung zwischen S und T_0 jedoch gleicht den Besetzungsunterschied für diese beiden Zustände teilweise aus, wie bereits aus der abstrahierten Darstellung in Abb. 2.7 und aus Abb. 2.13b) ersichtlich ist. In Abwesenheit von starken transversalen Hyperfeinfeldern erfolgt eine Angleichung der Besetzungen der T_m erst durch Magnetresonanz. Resonante Anregung bewirkt also, dass zunächst mehr Ladungsträgerpaare von T_0 nach $T_{+/-}$ transferiert werden als umgekehrt. Dies wiederum führt zu einer Nachbesetzung aus S aufgrund der Hyperfeinmischung und so letztendlich zu einer Änderung des Singulett-Triplett-Verhältnisses zugunsten der Triplett-Population (siehe Abb. 2.13c). Bei kontinuierlicher resonanter Anregung stellt sich damit ein neues Gleichgewicht ein, welches von der Kinetik der Rekombination und Dissoziation sowie von den Zeitskalen der Spinrelaxation bestimmt ist [57, 152].

Analog argumentiert man für $k_S > k_T$, dass im Resonanzfall die Singulett-Population erhöht wird. So erkennt man, dass Magnetresonanz stets die Spinmischung fördert und damit die Population der Spezies mit der höheren Abflussrate begünstigt. Dabei ist es unerheblich, ob die Unterschiede der Abflussraten rekombinations- oder dissoziationsgetrieben sind. Aus diesem Grund sind im Gleichgewicht die resonanten Effekte im Rahmen

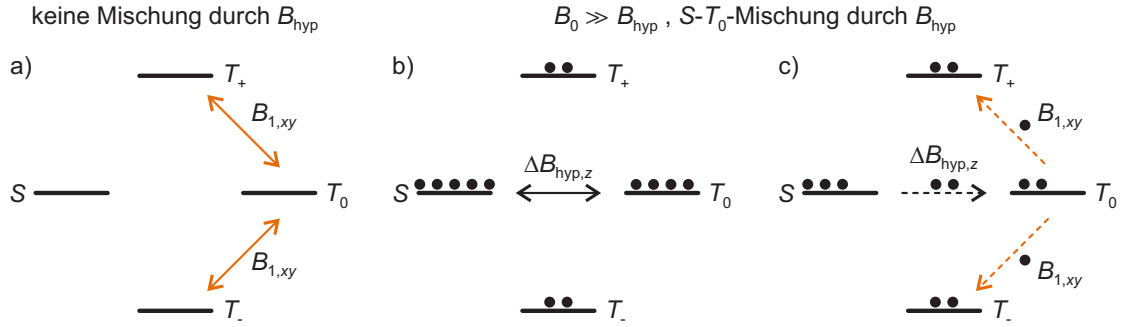


Abbildung 2.13: Magnetresonanz im Radikalpaarmechanismus. a) Ohne Hyperfeinmischung induziert $\vec{B}_1$ ausschließlich Übergänge zwischen den Triplettzuständen. Aufgrund der symmetrischen Übergangsraten $T_0 \rightarrow T_+$, $T_+ \rightarrow T_0$ ergibt sich bei anfänglicher Gleichbesetzung keine Änderung der Populationen. b) Für $k_T > k_S$ führt die Hyperfeinmischung zu einer Erhöhung der Besetzung von T_0 gegenüber T_+ und T_- . Die Populationen der einzelnen Zustände sind durch schwarze Punkte angedeutet. c) Resonante Anregung führt zu einer Entvölkerung von T_0 in Richtung T_+ und T_- , was wiederum Nachbesetzung aus S verursacht. Effektiv steigt so die Population der Triplettzustände. Die gestrichelten Pfeile verdeutlichen die Änderung der Besetzung aufgrund der resonanten Anregung.

des Radikalpaarmechanismus stets antikorreliert zu den statischen Magnetfeldeffekten, welche von der Unterdrückung der Spinnischung durch externe Felder herrühren.

Weiterhin sorgen die normalverteilten Hyperfeinfelder dafür, dass für jeden Ladungsträgerspin lokal unterschiedliche Gesamtfelder $\vec{B}_s = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{hyp}}$ und damit leicht modifizierte Zeeman-Aufspaltungen seiner Spinzustände bzw. Larmorfrequenzen vorliegen. Dies resultiert nach Gl. 2.11 in einer Verteilung von lokalen Resonanzfeldern bzw. -frequenzen, was zwei wichtige Konsequenzen hat:

Zum einen wird so eine intuitive Beschreibung der Magnetresonanz im Bild der Zwei-Spin-Basis gerechtfertigt. Betrachtet man ein Ladungsträgerpaar, so ist wegen des Beitrags von $\vec{B}_{\text{hyp}}$ bei genügend schwacher Anregung nur maximal einer der beiden Ladungsträgerspins in Resonanz [152, 153]. Eine Änderung der Spinausrichtung dieses Ladungsträgers aufgrund des Einflusses von $\vec{B}_1$ führt dann zu einer Änderung der relativen Orientierung der beiden Spins des Ladungsträgerpaares. Dies wirkt effektiv als Mischung zwischen Singulett- und Triplettzuständen. Durch resonante Hochfrequenzanregung kann also die Spinnischung, welche durch ein statisches Magnetfeld $\vec{B}_0$ unterdrückt war, teilweise wieder ermöglicht werden. Mit den gleichen Argumenten wie im vorigen Abschnitt sieht man ein, dass sich dies in den Beobachtungsgrößen Widerstand und Lumineszenz widerspiegelt.

Zum anderen wird die Linienform maßgeblich von der Verteilung der Hyperfeinfelder bestimmt. Da jede kartesische Komponente des Ensembles der Hyperfeinfelder eine gaußförmige Verteilung aufweist [85], sind bei gegebenem externen statischen Magnetfeld $\vec{B}_0$ auch die Resonanzbedingungen der einzelnen Ladungsträger näherungsweise gaußförmig um die von $\vec{B}_{\text{hyp}}$ ungestörte Resonanzbedingung $B_{\text{EPR}} = \frac{h}{g\mu_B} f$ verteilt, wie Abbildung

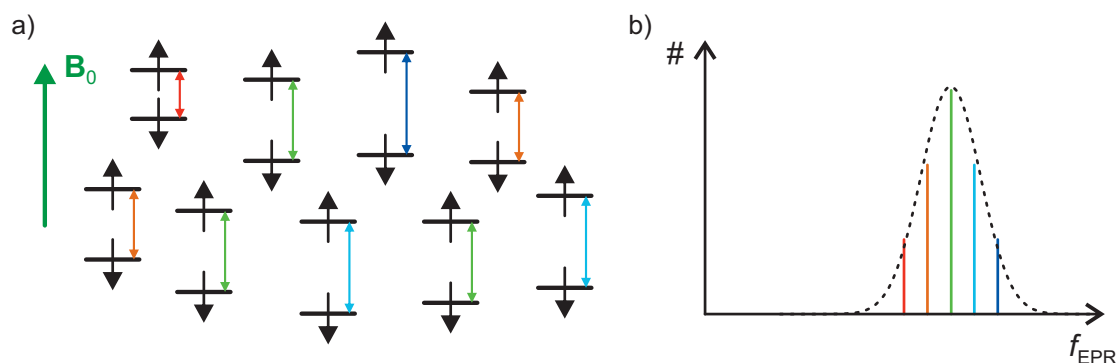


Abbildung 2.14: Zum Zustandekommen des gaußförmigen Spektrums der Magnetresonanz. a) Aufgrund der lokal unterschiedlichen Hyperfeinfelder ergibt sich eine Gaußverteilung der Zeeman-Aufspaltungen um $g\mu_B B_0$. b) Dies überträgt sich direkt auf die Resonanzfrequenzen bei konstantem statischen Feld B_0 , welche ebenfalls gaußförmig verteilt sind.⁵

2.14 veranschaulicht. Dies wird geringfügig durch die zu $\vec{B}_0$ transversalen Komponenten der Hyperfeinfelder modifiziert, wie in Anhang B näher ausgeführt ist, was für $B_0 \gg B_{\text{hyp}}$ jedoch vernachlässigt werden kann. In einem Resonanzexperiment an einem ungeordneten organischen Halbleiter wird man also gaußförmige Resonanzspektren beobachten. Die Verteilungen der Hyperfeinfelder, welche Elektronen- und Lochspins in organischen Halbleitern erfahren, sind jedoch im Allgemeinen unterschiedlich und durch verschiedene Standardabweichungen σ charakterisiert. Der Grund dafür ist der unterschiedliche Grad der Lokalisierung der Ladungsträger: Je delokalierter die Wellenfunktion eines Ladungsträgers, desto größer die Anzahl der Kernspins, mit denen er wechselwirkt. Nach dem zentralen Grenzwertsatz führt dies zu einem geringeren Wert für σ [153–155]. Dementsprechend ergibt sich das Resonanzspektrum in einem bipolaren Bauteil als Überlagerung zweier Gaußkurven, deren Breiten Auskunft über die Standardabweichung der Hyperfeinfeldverteilungen für Elektronen- und Lochspins geben. Eine Zuordnung der Ladungsträger zu den einzelnen Komponenten ist allerdings erst durch die Kombination von Dichtefunktionaltheorie und Hochfeld-Magnetresonanz möglich [155]. Dabei wird die magnetfeldabhängige Verschiebung der Resonanzlinien gegeneinander aufgrund von geringfügigen Unterschieden der effektiven g -Faktoren von Elektronen- und Lochspins als Folge der Spin-Bahn-Wechselwirkung ausgenutzt.

Wie im Falle der statischen Magnetfeldeffekte stellt sich die Frage, welche Bedingungen neben der resonanten Anregung noch erfüllt sein müssen, damit unter kontinuierlicher Hochfrequenzanregung mit $\vec{B}_1$ ein Resonanzsignal beobachtet werden kann. Maßgeblich ist hier die Rabi-Frequenz $\Omega_R = \gamma B_1$. Sie bezeichnet im semiklassischen Bild der *rotating frame approximation* die Winkelgeschwindigkeit, mit der der Spinvektor $\vec{s}$ im mit ω_L rotierenden Bezugssystem bei resonanter Anregung um $\vec{B}_1$ präzediert. Da gleichzei-

⁵Aus einer gaußförmigen Verteilung der Zeeman-Aufspaltungen resultiert dagegen nicht sofort eine gaußförmige Verteilung der Resonanzfelder B_{EPR} . Die Details hängen von den Richtungen der Hyperfeinfelder ab.

tig nichtresonante Spinnischung aufgrund von Spin-Gitter-Relaxation sowie Dekohärenz und Dephasierung auf den Zeitskalen T_1 und T_2^* erfolgt, muss für ein beobachtbares Resonanzsignal die Bedingung gelten, dass die Rabifrequenz Ω_R nicht deutlich kleiner als die Raten der Spinrelaxation sein darf. Aufgrund der Spin-Gitter-Relaxation wird nach der Zeit T_1 der Effekt der resonanten Übergänge zwischen den T_m randomisiert, auf der Zeitskala der Spinkohärenz T_2^* die für das Resonanzsignal notwendige gerichtete Mischung zwischen S und T_0 [12, 156]. Für den experimentell gut realisierbaren Wert $B_1 = 0,1 \text{ mT}$ ergibt sich $\frac{\Omega_R}{2\pi} = 2,8 \text{ MHz}$, sodass unter diesen Bedingungen mit einem ausgeprägten Resonanzsignal zu rechnen ist. Bei geringeren Anregungsfeldstärken ist ein entsprechend schwächeres Signal zu erwarten.

Auch im Kontext der Magnetresonanz in organischen Halbleitern sind neben Ladungsträgerpaaren noch weitere Komplexe zu betrachten, deren resonante Anregung zu einem Signal in den Beobachtungsgrößen führen kann. Es existieren Studien, welche die beobachteten Resonanzsignale der Anregung von Bipolaronen zuschreiben [157, 158]. Als weiterer relevanter Prozess ist aber vor allem die resonante Modifikation des Triplett-Exziton-Polaron-Quenchings zu nennen [130, 131]. Ladungsträgertripel, bestehend aus einem Exziton und einem Polaron, mit Gesamtspin $S = \frac{1}{2}$ oder $S = \frac{3}{2}$ können entweder in einem Dublett- oder einem Quadruplett-Zustand existieren. Die Relaxation zu einem nichtangeregten Zustand und einem freien Polaron ist aufgrund der Spinerhaltung allerdings nur für den Dublett-Zustand möglich. Durch Magnetresonanz wird wiederum ein Mischkanal zwischen den beiden Spinmultiplizitäten eröffnet, was zu einer resonanten Änderung der Dichte der freien Ladungsträger und, als Folge daraus, zu einer Änderung der EL-Intensität führt [159]. Gepulste Magnetresonanzexperimente zeigen, dass dieser Prozess bei Raumtemperatur eine untergeordnete Rolle einnimmt [137, 138].

3 Experimentelle Überprüfung des Radikalpaarmechanismus in organischen Leuchtdioden

Mittlerweile ist etabliert, dass in organischen Halbleitern mit bipolarem Ladungstransport die Magnetfeldeffekte auf der Skala einiger Millitesla durch den Radikalpaarmechanismus bestimmt werden [34, 87]. Explizit für OLEDs wurde dieses Modell ausgearbeitet in [37], um die Beeinflussung des Widerstandes organischer Leuchtdioden durch externe Magnetfelder bis 100 mT zu erklären. Seither wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Varianten davon vorgeschlagen, welche sich zwar in Details unterscheiden, aber im Allgemeinen recht ähnliche Vorhersagen machen [87, 121].

Organische Leuchtdioden bieten die Möglichkeit, Aspekte des Radikalpaarmechanismus im Festkörper durch kontrollierte Experimente zu überprüfen. Allein durch die Charakteristika der untersuchten Paarzustände selbst, also letztlich aufgrund der Raten für Dissoziation und Rekombination, erhält man bei der Messung von Widerstand und Lumineszenz einer OLED Aufschluss über die Veränderung des Singulett-Triplett-Verhältnisses durch statische oder oszillierende Magnetfelder. Dies ist ein Vorzug gegenüber Experimenten an Molekülen in Lösung, bei denen das zu untersuchende System für die Messung gestört werden muss, etwa durch optische Anregung zur Aufzeichnung der transienten Absorption. Zudem können sich geladene Moleküle in Lösung beliebig oft treffen und zu Paaren zusammenschließen, was die Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit die Magnetfeldeffekte beeinflusst. Dieser Prozess ist in organischen Leuchtdioden aufgrund des driftdominierten Transportes vernachlässigbar, was die Interpretation der Experimente erleichtert.

Dieses Kapitel soll dazu dienen, die Funktionsweise von organischen Leuchtdioden aufzuzeigen, die verwendeten Emittermaterialien zu charakterisieren und einige Aspekte des Radikalpaarmechanismus am Beispiel von OLEDs darzustellen und zu verifizieren. Zudem werden die experimentellen Techniken und Methoden eingeführt, die in den folgenden Kapiteln Anwendung finden. Gerade die simultane Detektion der Magnetfeldeffekte in mehreren Kanälen bietet neue Perspektiven auf einige Fragen des Radikalpaarmechanismus. Darüber hinaus sind am Ende einige Beobachtungen aufgeführt, die im Rahmen der bisherigen Betrachtungen nicht vollständig erklärbar sind und so als Ausgangspunkt für weiterführende Experimente dienen können. Ein Teil der in diesem Kapitel präsentierten experimentellen Ergebnisse ist in [89] veröffentlicht.

3.1 Organische Leuchtdioden

Zunächst soll das experimentelle Modellsystem, die organische Leuchtdiode, kurz OLED von engl. *organic light-emitting diode*, vorgestellt werden. Diese Bauteile finden heute vielfältige Anwendung unter anderem in der Beleuchtungstechnik, der Displaytechnologie oder der Automobilindustrie. Die kostengünstige Herstellung ohne Verwendung biologisch problematischer Materialien in Verbindung mit der mechanischen Flexibilität hat zu einem Marktvolumen in Milliardenhöhe geführt.

Während an der Weiterentwicklung dieser Technologie und der verwendeten Materialien intensiv geforscht wird, sind organische Leuchtdioden auch aus der Sicht der physikalischen Grundlagenforschung interessante Modellsysteme. Neben der schwachen Spin-Bahn-Kopplung ist ein Grund dafür, dass leicht zugängliche Observablen wie der Bauteilwiderstand und die Elektrolumineszenz Zugriff auf die Spinphysik in der emittierenden Schicht bieten. Um dies verständlich zu machen, soll zunächst der Aufbau und die Funktionsweise von OLEDs dargestellt werden, bevor eine Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Emitttermaterialien erfolgt.

3.1.1 Funktionsweise und Charakterisierung

Das Grundprinzip einer OLED besteht darin, eine dünne Schicht eines organischen Halbleiters mit zwei metallischen Elektroden zu umgeben. Wird eine elektrische Spannung U zwischen den Elektroden angelegt, kommt es zur Ladungsinjektion in den organischen Halbleiter. Dies geschieht durch Redoxreaktionen an der Grenzfläche zwischen Metall und organischem Halbleiter, wobei geladene Radikationen gebildet werden. Auf diese Weise werden von der Kathode negative Ladungen eingebracht, während an der Grenzfläche zur Anode positiv geladene Moleküle entstehen. Dies entspricht einer bipolaren Injektion von Elektronen an der Kathode und Löchern an der Anode. Unter Berücksichtigung der Orbitalstruktur organischer Halbleiter besetzen dabei die zugeführten Elektronen das LUMO, wohingegen Löcher als ungepaarte Elektronen im HOMO zu verstehen sind (vgl. Abschnitt 2.2.2).

Die Effizienz der Ladungsträgerinjektion wird maßgeblich durch die verwendeten Materialien bestimmt [78]. Beim Kontakt der Materialien kommt es zur Angleichung der Vakuumniveaus, sodass die relative energetische Lage der Fermienergie der Metallelektroden bzw. der Grenzorbitale im organischen Halbleiter festgelegt wird. Energieunterschiede, bestimmt durch die Austrittsarbeiten der Metalle und die Lage von HOMO und LUMO im organischen Halbleiter, wirken dann als Injektionsbarrieren für Elektronen oder Löcher. Für eine effiziente Ladungsträgerinjektion ist es demnach erstrebenswert, die relevanten Energieniveaus an den Grenzflächen bestmöglich anzugleichen – etwa LUMO und Fermienergie der Kathode – und damit etwaige Barrieren abzusenken. Dies wird gegebenenfalls durch die Verwendung von metallischen oder organischen Zwischenschichten unterstützt.

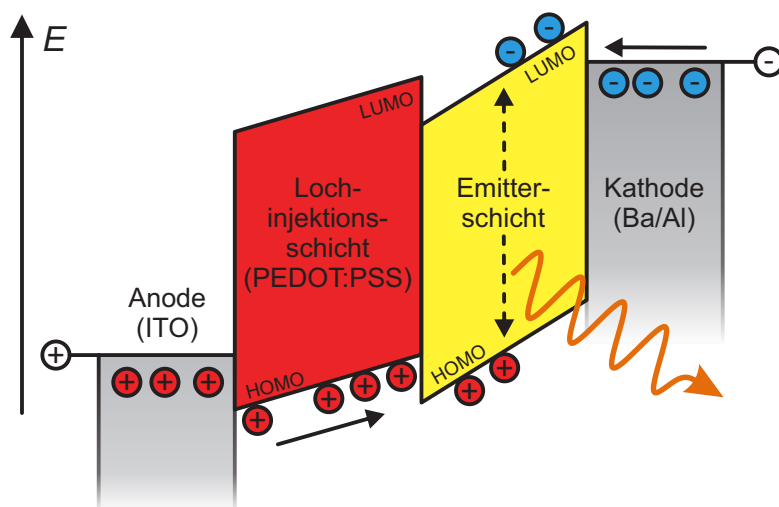


Abbildung 3.1: Schematisches Diagramm der elektronischen Struktur für die untersuchten OLEDs. Elektronen werden von der Kathode aus Barium und Aluminium in das LUMO der Emitterschicht injiziert. Auf die ITO-Anode wird PEDOT:PSS aufgebracht zur verbesserten Lochinjektion in das HOMO der Emitterschicht. In dieser erfolgt die strahlende Rekombination der Ladungsträger.

Wird eine elektrische Spannung zwischen den Elektroden angelegt, kommt es in den Nichtmetallen zu einer Verkipfung der Energieniveaus. Dies hat zur Folge, dass ab einer bestimmten Schwellspannung in Durchlassrichtung, bezeichnet als Anschaltspannung, die Effizienz der Ladungsträgerinjektion stark ansteigt und bei Erhöhung der Spannung der Stromfluss durch das Bauteil näherungsweise exponentiell zunimmt. Das Anlegen einer Spannung in Sperrichtung führt hingegen zu einem Anstieg der Injektionsbarrieren und damit zur Unterdrückung des Ladungstransports. Dieses Verhalten ist charakteristisch für eine elektrische Diode. Eine beispielhafte Anordnung der relevanten Energieniveaus bei einer Spannung in Durchlassrichtung ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

Im organischen Halbleiter erfolgt der Ladungstransport wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben durch den Hüpfmechanismus zwischen Molekülen bzw. Chromophoren. Treffen sich Elektronen und Löcher auf demselben Molekül, kommt es zur Bildung von Exzitonen. Da die elektrische Ladungsträgerinjektion keine Korrelation zwischen den Ladungsträgerspins der Konstituenten eines Exzitons mit sich bringt, ergibt sich eine Verteilung von Singulett- und Triplett-Exzitonen von 1:3, wobei jeder der Basiszustände (S , T_0 , T_+ , T_-) gleichmäßig besetzt wird. Dabei können Singulett-Exzitonen unter Aussendung von Licht rekombinieren, was als Fluoreszenz bezeichnet wird und für gewöhnlich die alleinige Quelle der Elektrolumineszenz von OLEDs darstellt. Der strahlende Zerfall von Triplett-Exzitonen ist dagegen im Allgemeinen spinverboten [79], sodass die meisten Emittaterialien keine Phosphoreszenz aufweisen.

Die in dieser Arbeit untersuchten OLEDs besitzen eine vergleichsweise einfache Schichtabfolge, welche in Abbildung 3.2a) dargestellt ist: Als Anode dient stets eine 100 nm dicke Indiumzinnoxid-Schicht (ITO, engl. *indium tin oxide*) auf einem Glassubstrat. Die-

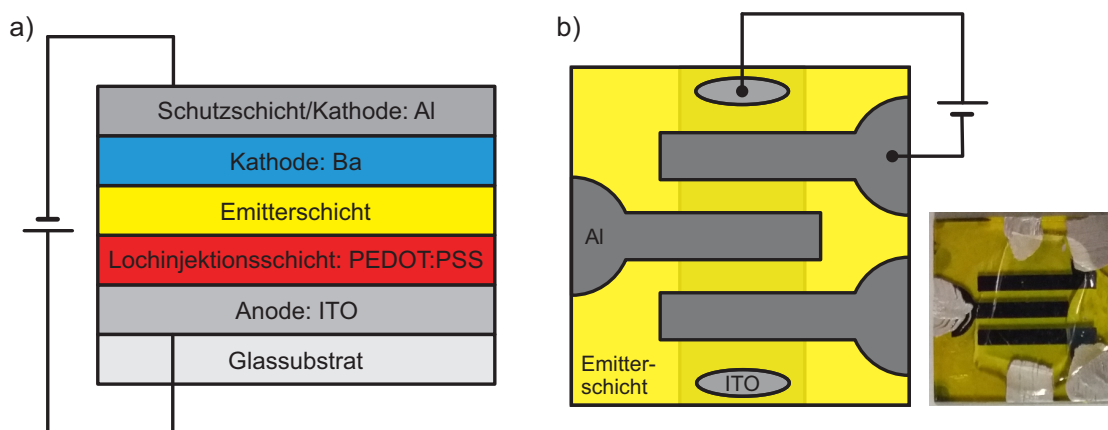


Abbildung 3.2: Schichtfolge (a) und laterales Layout (b) der verwendeten OLEDs. Im Falle der Verwendung dual emittierender Moleküle (siehe Abschnitt 3.1.2) werden noch weitere Schichten eingefügt. Rechts ist ein Foto einer SyPPV-OLED mit Kontaktstellen aus Silberleitlack gezeigt.

se wird durch Behandlung mit einer Eisen-3-Chloridlösung in eine Streifenform geätzt. Mittels Rotationsbeschichtung wird die Lochinjektionsschicht aus dem halbleitenden Polymer Poly-3,4-ethylendioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) mit einer Dicke von 80 nm aufgebracht. Auch das Aufbringen des Emitttermaterials erfolgt für die meisten hier beschriebenen Bauteile durch Rotationsbeschichtung aus einer Lösung in Toluol, wobei typische Schichtdicken zwischen 50 und 100 nm liegen. Eine Charakterisierung der verschiedenen Emitttermaterialien findet sich im folgenden Abschnitt. Durch thermisches Aufdampfen unter Hochvakuumbedingungen wird die Kathode aus 3 nm Barium und 250 nm Aluminium in Form von drei Pixeln (vgl. Abb. 3.2b) aufgebracht. Dabei wird Barium aufgrund seiner niedrigen Austrittsarbeit verwendet. Die Aluminiumschicht dient zum Schutz der dünnen Bariumlage vor mechanischen und chemischen Einflüssen. Die so definierte Fläche eines Pixels beträgt $3,2 \text{ mm} \cdot 1,1 \text{ mm} \approx 3,5 \text{ mm}^2$. Das Bauteil wird anschließend mit Zweikomponenten-Epoxidkleber und einem Glasplättchen verkapselt, um Oxidation und mechanische Schäden während des Betriebs zu verhindern. Um schädliche Einflüsse von Wasser und Staub aus der Umgebung sowie die Oxidation des Emitttermaterials und der hochreaktiven Bariumschicht bereits während der Bauteilherstellung zu vermeiden, erfolgt diese in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre.

Mit den verwendeten Materialien wird eine gute Abstimmung der Energieniveaus aufeinander erreicht: Auf Seiten der Anode liegen die Austrittsarbeit von ITO und das HOMO von PEDOT:PSS bei $-4,9 \text{ eV}$ bzw. $-5,2 \text{ eV}$. Die Austrittsarbeit der Barium-Kathode beträgt $-2,7 \text{ eV}$. Da LUMO und HOMO der Emitterschichten typischerweise bei etwa -3 eV bzw. $-5,5 \text{ eV}$ liegen, ist so eine effiziente Injektion sowohl von Elektronen als auch von Löchern gewährleistet. Diese ermöglicht bipolaren Ladungstransport und die strahlende Rekombination von Exzitonen.

Das elektrische Verhalten eines Bauteils kann durch Aufnehmen einer Strom-Spannungskennlinie charakterisiert werden. Dazu wird mithilfe einer *source measure unit* (SMU)

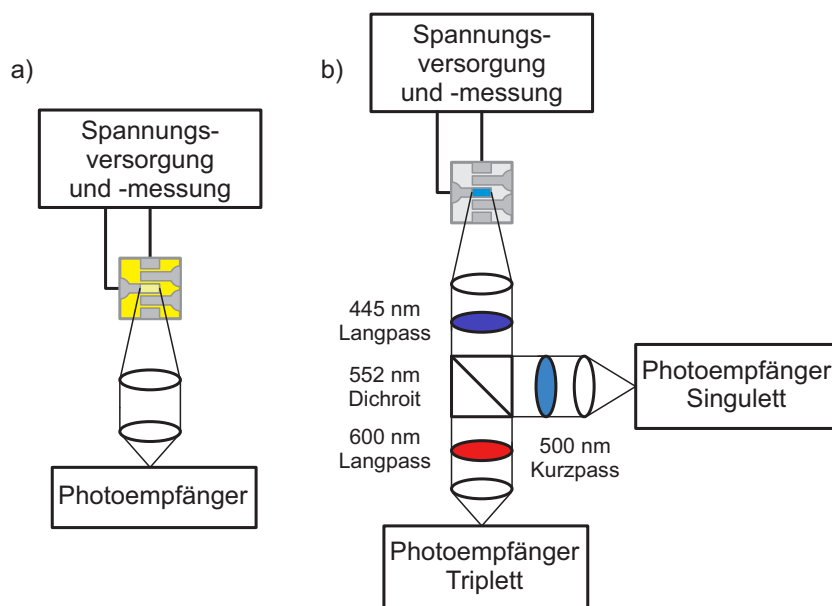


Abbildung 3.3: Detektion von Spannung und Elektrolumineszenz. a) Schema für fluoreszierende Emittiermaterialien. b) Anordnung mit dichroitischem Spiegel und optischen Filtern für dual emittierende Materialien. Die Elektrolumineszenz wird jeweils über einen Lichtwellenleiter, der direkt über der OLED platziert ist, aufgenommen und zur Detektionseinheit transportiert.

vom Typ Keithley 238 die Spannung U zwischen Anode und Kathode variiert, während simultan der Strom I durch das Bauteil gemessen wird. Gleichzeitig wird ein Teil der Elektrolumineszenz in einen Lichtwellenleiter eingekoppelt und auf einen Femto OE-200-SI Photoempfänger gegeben, wie in Abbildung 3.3a) gezeigt ist. Dieser wandelt das Intensitätssignal der Lumineszenz in ein Spannungssignal um, welches wiederum durch ein Multimeter (Keysight 34461A) detektiert wird.

Exemplarisch ist eine solche Kennlinie für eine OLED mit dem Emittiermaterial SyPPV in Abbildung 3.4b) gezeigt. Man findet ohmsches Verhalten in Sperrrichtung und bei geringen Spannungen unter 1,5 V in Durchlassrichtung. Dies resultiert aus dem sogenannten Leckstrom, der durch Stromfluss zwischen Anode und Kathode ohne Bildung von angeregten Zuständen zustande kommt [107]. Ab einer Anschaltspannung von etwa 2 V kann ein näherungsweise exponentieller Anstieg des Stroms und der Intensität der Elektrolumineszenz mit zunehmender Spannung beobachtet werden; die OLED zeigt also diodenartiges Verhalten. Typische Anschaltspannungen für OLEDs, die nach dem oben aufgeführten Schema gefertigt wurden, liegen je nach Emittiermaterial bei Raumtemperatur im Bereich von 1,5–2,5 V. Die für eine feste Stromstärke nötige Spannung erhöht sich allerdings mit zunehmender Betriebszeit, was als Degradation bezeichnet wird.

An einem separaten Setup kann zudem das Elektrolumineszenzspektrum bei einem gegebenen Betriebspunkt aufgenommen werden. Die spektrale Position der Emission ist dabei bestimmt durch den energetischen Abstand von HOMO und LUMO und kann je nach Material im gesamten sichtbaren Spektralbereich zu liegen kommen.

3.1.2 Emitttermaterialien

In dieser Arbeit werden hauptsächlich Emitttermaterialien verwendet, die auf dem leitfähigen Polymer Poly(*p*-phenylen-vinyl) (PPV) basieren, an dem bereits im Jahr 1990 Elektrofluoreszenz nachgewiesen werden konnte [160]. Die Fluoreszenzlebensdauer solcher Materialien liegt gewöhnlich im Bereich weniger Nanosekunden [84]. Die Strukturformeln der verwendeten Polymere (a, d, g) sind in Abb. 3.4 zusammen mit Strom-Spannungskennlinien (b, e, h) und normierten Elektrolumineszenzspektren (c, f, i) aufgeführt. Alle gezeigten EL-Spektren wurden bei einem Bauteilstrom von $I = 100 \mu\text{A}$ aufgenommen.

Super yellow light-emitting PPV copolymer, kurz SyPPV, ist ein kommerziell über die Firma Merck erhältliches Copolymer mit nicht genau bekannter Struktur bzw. elektronischen Eigenschaften. OLEDs mit Emitterschichten aus SyPPV erweisen sich als sehr stabil und zeigen starke, leuchtend gelbe Emission bei 555 nm in Übereinstimmung mit [161]. Daher wird dieses Material im Rahmen dieser Arbeit vor allem zur ersten Beobachtung und Analyse der untersuchten Magnetfeldeffekte verwendet.

Dagegen besitzt das Polymer Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl] (MEHPPV) eine bekannte Struktur. Während es zwar auch kommerziell erhältlich ist, wurde das in dieser Arbeit verwendete Material in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Paul L. Burn an der University of Queensland in Brisbane synthetisiert. Das EL-Spektrum zeigt rötliche Emission um 590 nm. Merck gibt die Lage des HOMO mit $-5,3 \text{ eV}$ und die des LUMO mit -3 eV an. Im Allgemeinen ähneln sich die Eigenschaften von MEHPPV-OLEDs und SyPPV-OLEDs stark.

Das Materialsystem MEHPPV bietet allerdings aufgrund seiner bekannten Struktur den Vorteil, dass gezielte Anpassungen und Veränderungen vorgenommen werden können. So wurde in der Gruppe von Prof. Dr. P. L. Burn an der University of Queensland eine perdeuterierte Variante von MEHPPV, bezeichnet als d-MEHPPV, synthetisiert, bei der 97 % aller Wasserstoffkerne durch Deuteriumkerne ersetzt sind [100]. Durch zahlreiche Syntheseschritte wurde zunächst das Monomer 1,4-Bis[chloromethyl]-2-[(2-ethylhexyl)oxy]-5-methoxybenzol- d_{26} und daraus das Polymer d-MEHPPV gewonnen. Während in der jüngeren Vergangenheit bereits Experimente mit teilweise deuterierten Varianten von MEHPPV [46, 162, 163] und anderen Polymeren [55, 154, 164, 165] durchgeführt wurden, stellt das hier verwendete Material die erste vollständig deuterierte Form eines konjugierten Polymers mit ausschließlich leichten Atomen dar. Deuterium weist im Vergleich zum Wasserstoff ein um den Faktor 3,26 verringertes kernmagnetisches Moment auf. Dies hat eine entsprechende Reduktion der Hyperfeinkopplung, die Elektronen und Löcher in diesem Material erfahren, zur Folge [100, 166]. Die weiteren elektronischen Eigenschaften bleiben im Vergleich zu gewöhnlichem MEHPPV nahezu unverändert, sodass auch d-MEHPPV rötliche Emission bei 600 nm zeigt. Im Folgenden wird zur besseren Unterscheidung für nicht deuteriertes MEHPPV die Bezeichnung „h-MEHPPV“ verwendet.

Eine weitere Klasse von Emitttermaterialien zeigt sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz. Daher rührt die Bezeichnung „dualer Emitter“. Derartige Materialien erlauben durch den gleichzeitigen Zugang zu Singulett- und Triplett-Spinzuständen eine

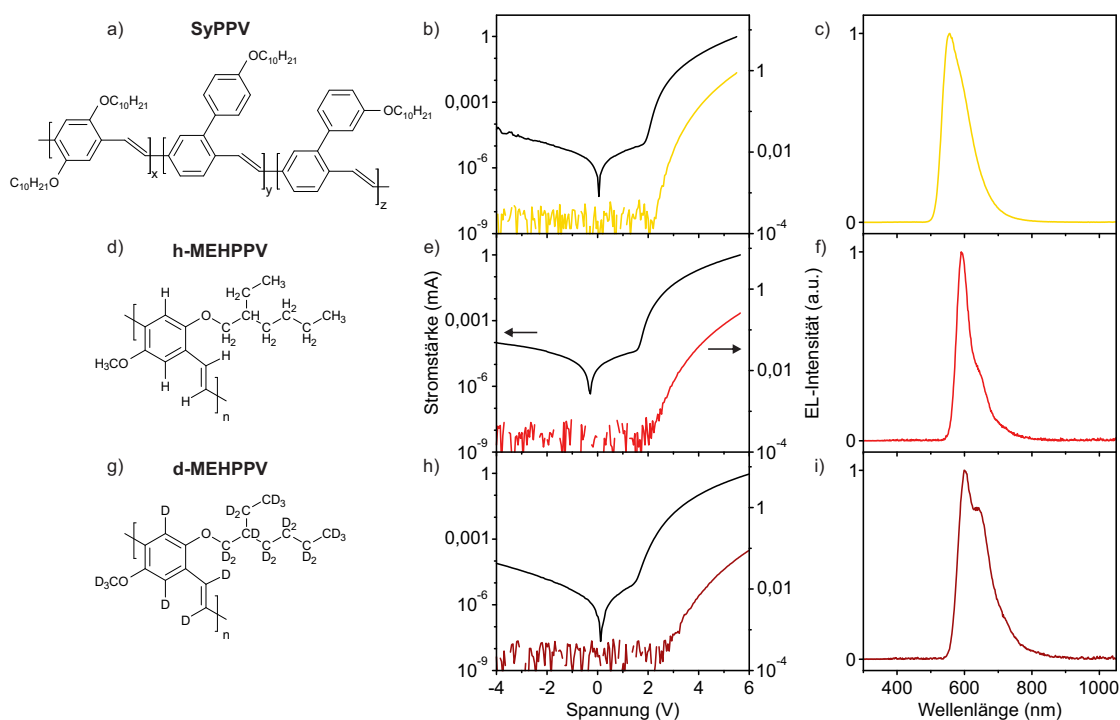


Abbildung 3.4: Charakterisierung der verwendeten OLED-Emittermaterialien. a, d, g: Strukturformel von SyPPV (oben), h-MEHPPV (Mitte) und d-MEHPPV (unten). b, e, h: Strom-Spannungs-EL-Kennlinien von OLEDs basierend auf SyPPV, h-MEHPPV und d-MEHPPV. Der Bauteilstrom ist schwarz, die Elektrolumineszenz farbig dargestellt. c, f, i: zugehörige normierte Elektrolumineszenzspektren, aufgenommen bei $I = 100 \mu\text{A}$. Struktur von SyPPV nach [161]; a.u.: beliebige Einheiten.

vollständige Überprüfung des Radikalpaarmodells, welches gerade auf der Umwandlung zwischen Singulett- und Triplett-Ladungsträgerpaaren basiert [167–169]. Ein kommerziell erhältliches Molekül auf Phenazinbasis, welches duale Emission zeigt, ist 11,12-Dimethyldibenzo(a,c)phenazin (DMDB-PZ) [170].

In DMDB-PZ wird die Phosphoreszenz durch Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht. Die n -Orbitale der nichtbindenden Elektronenpaare der Stickstoffatome liegen in der Molekülebene und stehen damit senkrecht zu den konjugierten p_z -Orbitalen, welche aus der Molekülebene heraus zeigen. So kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine Mischung des angeregten ($n\pi^*$)-Singulettzustandes mit dem ($\pi\pi^*$)-Triplettzustand des konjugierten Systems induzieren. Dies entspricht effektiv einer Beimischung von Singulett-Anteil in den ersten angeregten Triplettzustand, wodurch ein nichtverschwindendes Übergangsdipolmoment für den strahlenden Übergang aus dem ersten angeregten Triplettzustand in den Singulett-Grundzustand entsteht. Zusätzlich muss die Interkombination von Singulett- zu Triplett-Exzitonen unterdrückt werden, welche in Phenazin zu dominanter Phosphoreszenz führt [170, 171]. Erst dann können simultan Fluoreszenz und Phosphoreszenz beobachtet werden [170, 172].

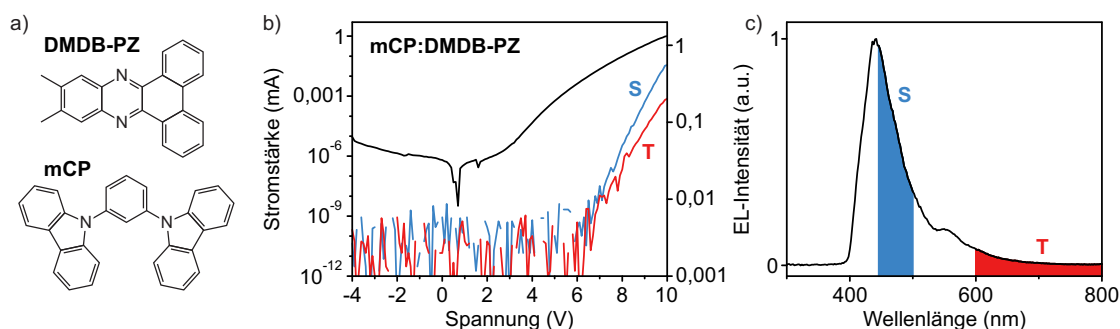


Abbildung 3.5: Charakterisierung von mCP:DMDB-PZ-OLEDs. a) Strukturformeln von DMDB-PZ (oben) und mCP (unten). b) Strom-Spannungs-Elektrolumineszenz-Kennlinie mit Bauteilstrom (schwarz), Singulett-Emission (blau, S) und Triplett-Emission (rot, T). Die verwendeten Filter sind im Text beschrieben und im Elektrolumineszenzspektrum (c) angedeutet. Das EL-Spektrum wurde bei einer Stromstärke von $I = 100 \mu\text{A}$ von Dr. Wolfram Ratzke aufgenommen.

Zur Herstellung einer OLED werden die DMDB-PZ-Emittermoleküle mittels thermischer Kosublimation im Verhältnis 3:97 in eine Matrix aus 1,3-Bis(N-carbazolyl)benzol (mCP) eingebettet. In Abbildung 3.5a) sind die jeweiligen Strukturformeln gezeigt. Diese Schicht wird mit einer Dicke von 40 nm auf die Struktur aus Glassubstrat, ITO- und PEDOT:PSS-Schicht aufgedampft. Darauf wird wiederum durch thermische Sublimation eine 20 nm dicke Lochblockadeschicht aus Bathophenanthrolin aufgebracht und die Bauteilstruktur wie oben beschrieben mit einer Ba/Al-Kathode abgeschlossen.

Die so erhaltenen Bauteile können analog zu den auf Singulett-Emittern basierenden OLEDs charakterisiert werden. Im normierten Elektrolumineszenzspektrum in Abb. 3.5c) sind deutlich zwei Peaks um 440 nm und 550 nm zu erkennen, die der Fluoreszenz bzw. der Phosphoreszenz von DMDB-PZ zuzuordnen sind, wie über Messungen der Lumineszenzlebenszeit gezeigt werden kann [107, 169]. Zur spektralen Trennung der EL wird in den Detektionspfad ein dichroitischer Spiegel, der die Strahlwege bei einer Wellenlänge von 552 nm auftrennt, eingesetzt. Zusätzlich werden die spektralen Fenster für die Singulett- und die Triplett-Emission durch Filter begrenzt, um spektrale Leckage durch den Überlapp von Singulett- und Triplett-Emission sowie durch eventuelle Emission des Matrixmaterials zu minimieren. Aus diesem Grund passiert nur Licht mit Wellenlängen zwischen 445 und 500 nm den Singulett-Detektionspfad und zum Triplett-Signal tragen nur Wellenlängen über 600 nm bei. In Abb. 3.3b) ist die Anordnung der optischen Komponenten schematisch dargestellt. Die Strom-Spannungs-Lumineszenz-Kennlinie in Abb. 3.5b) zeigt, dass Elektrolumineszenz bei einer Spannung von etwa 6 V einsetzt.

Folglich können mit OLEDs basierend auf mCP:DMDB-PZ die Auswirkungen von Magnetfeldern auf die Emission aus Singulett- und Triplett-Exzitonen gleichzeitig untersucht werden. Dies eröffnet einen zusätzlichen Informationskanal sowohl für Experimente zum Radikalpaarmechanismus als auch hinsichtlich Magnetfeldeffekten auf höheren Feldskalen wie der thermischen Spinpolarisation und dem Δg -Effekt [140].

3.2 Statische Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden

An OLEDs basierend auf den oben vorgestellten Materialien sollen nun Magnetfeldeffekte experimentell untersucht werden. Diese treten in organischen Halbleitern, bedingt durch die charakteristische Stärke der Hyperfeinkopplung, typischerweise im Bereich einiger Millitesla auf [34, 35, 88, 90]. Auch in organischen Leuchtdioden wurden Magnetfeldeffekte im Bereich bis 100 mT gefunden [92, 164, 173]. Auswirkungen der thermischen Spinpolarisation sind dagegen nur bei deutlich höheren Magnetfeldern und tiefen Temperaturen beobachtbar und daher für diese Arbeit experimentell nicht zugänglich [139, 140]. Alle hier präsentierten Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Zunächst werden der experimentelle Aufbau und das Messprinzip vorgestellt, bevor die Phänomenologie der statischen Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden an SyPPV demonstriert wird. Am System h-/d-MEHPPV kann auf dieser Basis der Effekt der kontrollierten Änderung der Hyperfeinfelder untersucht werden. Zuletzt wird anhand des dualen Emitters DMDB-PZ die Mischung zwischen Singulett- und Triplett-Spinzuständen veranschaulicht.

3.2.1 Erzeugung statischer Magnetfelder

Zur Erzeugung von homogenen, kontrolliert einstellbaren Magnetfeldern bieten sich elektromagnetische Spulen an. Nach Oersted führt ein elektrischer Strom durch die Windungen der Spule zu einem Magnetfeld, welches im Grenzfall einer langen Spule parallel zur Spulenachse gerichtet ist.

Der experimentelle Aufbau verfügt über zwei Möglichkeiten zur Erzeugung des statischen Magnetfeldes $\vec{B}_0$, die auf den Fotografien in Abbildung 3.6 zu sehen sind: Für Felder bis zu 32 mT entlang einer festen Achse wurde ein Spulenpaar aus Kupfer im Hause angefertigt. Der Abstand zwischen beiden Spulen ist kontinuierlich einstellbar. Aufgrund der kompakten Abmessungen beträgt die Feldinhomogenität nach einer Simulation basierend auf der Spulengeometrie etwa 1 %/mm. Zusätzlich ist in den Aufbau ein kommerziell erhältliches System von Helmholtz-Spulen vom Typ Serviciencia Ferronato BH300-3-A integriert. Dessen drei Spulenpaare sind senkrecht zueinander angeordnet, sodass Magnetfelder mit einem Betrag bis zu 2 mT in jede Raumrichtung angelegt werden können. Die Feldinhomogenität ist bei diesem System auf ± 1 % in einer Kugel von 7 cm Durchmesser beschränkt. Alle Spulen werden durch Magnetnetzteile vom Typ CAEN ELS easy-driver 0520 angesteuert. Durch lineare Variation des Spulenstroms lässt sich so eine ebenfalls lineare Änderung von B_0 realisieren. Diese Prozedur wird im Folgenden als „Magnetfeldsweep“ bezeichnet. Beide Spulenanordnungen können kombiniert verwendet werden, was insbesondere die Kompensation des Erdmagnetfeldes (mit einem Betrag von etwa 49 μ T in Regensburg) mit einer Genauigkeit von etwa 1 μ T ermöglicht.

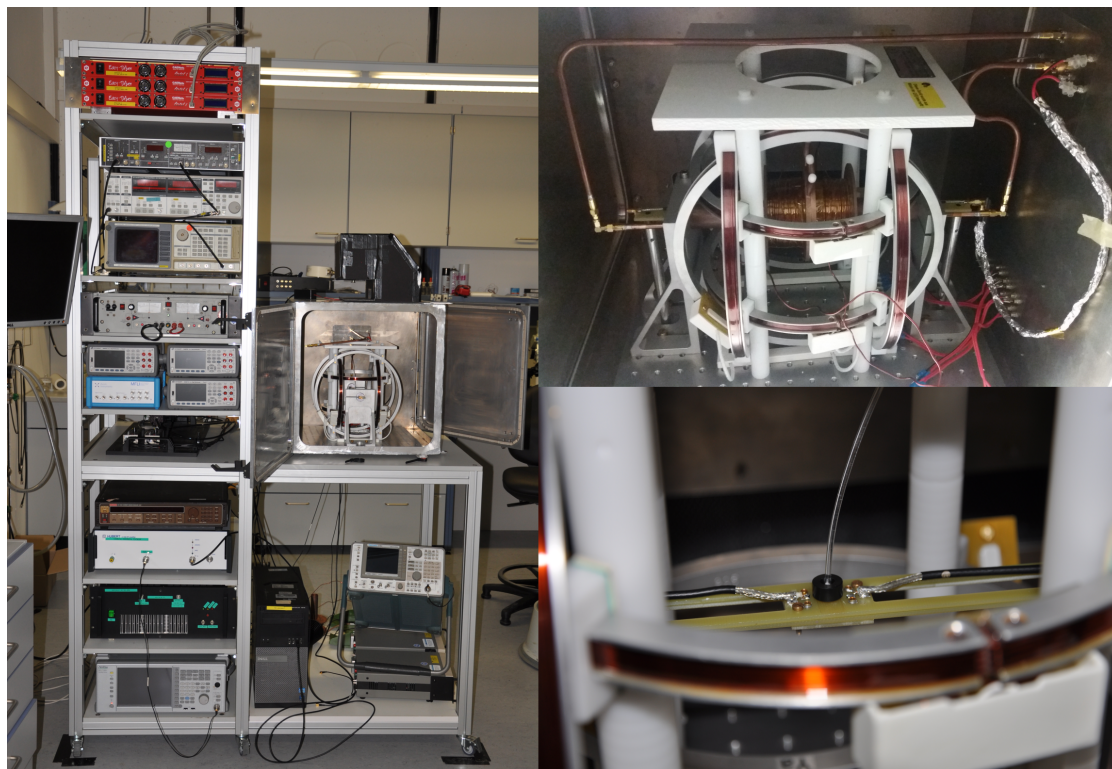


Abbildung 3.6: Fotografien des experimentellen Aufbaus. Links: Gesamtansicht des Einschubschanks inklusive der Geräte. Der Aufbau zur Erzeugung der Magnetfelder befindet sich in einer Kammer aus Aluminium zur Abschirmung der Messgeräte. Oben rechts: Magnetfeldaufbau mit Kupferspulen und 3D-Helmholtzspulen. Unten rechts: Ansicht des Probenhalters mit Lichtwellenleiter sowie Zuleitungen zur Kontaktierung der OLED.

Um eine größtmögliche Homogenität des externen Magnetfeldes über die Pixelfläche zu gewährleisten, werden die untersuchten OLEDs zentral zwischen den Spulen montiert. Hierzu dient eine längliche Halterung aus Kunststoff, die durch Aussparungen entlang der Spulennachse der Kupferspulen geführt und mit reproduzierbarer Position auf einer Lochplatte montiert wird. Es werden durchgehend nichtmagnetische Materialien verwendet, um magnetische Streufelder und die damit verbundene Beeinflussung der Experimente zu vermeiden.

Die Kalibration der Spulen erfolgt durch die Messung des Magnetfeldes am Ort der Probe mittels einer Hallsonde. Weiterhin bietet es sich besonders bei einer Veränderung der Spulenposition an, die Position der Magnetresonanz bei bekannter Anregungsfrequenz zur *in-situ*-Kalibration zu verwenden [174]. Hierfür wird die EPR-Resonanzbedingung Gl. 2.11 ausgenutzt.

3.2.2 Magnetowiderstand und Magnetoelktrolumineszenz

Als grundlegendes Experiment für diese Arbeit dient die Messung der Abhängigkeit des OLED-Widerstandes und der Elektrolumineszenzintensität vom Betrag des externen Magnetfeldes B_0 . Dabei wird ein Magnetfeldsweep von -30 mT bis 30 mT entlang einer festen Achse durchgeführt, während simultan die Bauteilspannung $U(B_0)$ zwischen Anode und Kathode bei konstanter Stromstärke I sowie die Intensität der Elektrolumineszenz $EL(B_0)$ gemessen werden. Die Spannungsversorgung der OLED erfolgt durch die Keithley 238-SMU, das Auslesen von Spannung und EL-Intensität durch zwei Keysight-Multimeter. Alle Experimente werden bei konstanter Stromstärke durchgeführt, um eine näherungsweise konstante Dichte von Ladungsträgern im Bauteil zu gewährleisten. Damit wird der Einfluss der magnetfeldabhängigen Leitfähigkeit der OLED auf die Magnetfeldabhängigkeit der Elektrolumineszenz, deren Intensität von der Ladungsträgerdichte abhängt, minimiert. Für den Großteil der Experimente beträgt die Stromstärke durch die OLED $I = 100\text{ }\mu\text{A}$, was bei einer Pixelfläche von etwa $3,5\text{ mm}^2$ einer Stromdichte von 3 mA cm^{-2} entspricht. Eine Schemazeichnung des für derartige Messungen verwendeten Aufbaus ist in Anhang C gegeben.

Exemplarisch sind in Abbildung 3.7a) experimentelle Daten für eine SyPPV-OLED bei einer Stromstärke von $I = 100\text{ }\mu\text{A}$ gezeigt. Aufgetragen gegen das externe Magnetfeld B_0 sind links die Spannung der OLED sowie rechts die Spannung, die am Photoempfänger aufgrund der einfallenden EL-Intensität gemessen wird. Während eine systematische Abhängigkeit der Daten vom externen Magnetfeld deutlich zu erkennen ist, fällt die quantitative Analyse durch die Asymmetrie der gemessenen Signale schwer. Diese rührt von einer magnetfeldunabhängigen zeitlichen Änderung von Widerstand und EL her, wozu mehrere Prozesse beitragen: Nach dem Einschalten des Bauteils stabilisieren sich Widerstand und Lichtemission auf der Zeitskala einiger Minuten. Darüber hinaus kann

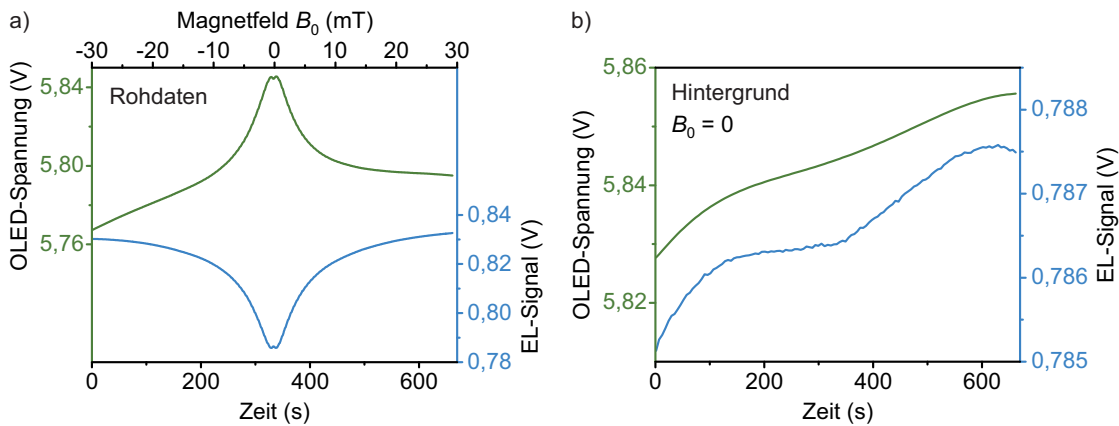


Abbildung 3.7: Veranschaulichung des Messprinzips. a) Rohdaten der OLED-Spannung (grün) und der Spannung am Photoempfänger (blau) aufgrund der EL-Intensität während eines Magnetfeldsweeps an einer SyPPV OLED. b) Zeitliche Entwicklung von Spannung und EL-Intensität bei $B_0 = 0\text{ mT}$. Die Stromstärke betrug $100\text{ }\mu\text{A}$.

es durch Variationen der Umgebungstemperatur zu thermischer Drift kommen. Schließlich nimmt mit zunehmender Betriebszeit die Leitfähigkeit und die Lichtausbeute der OLED kontinuierlich ab – das Bauteil degradiert. Um die Messdaten von diesen unerwünschten Einflüssen zu befreien, werden während der Messung die Bauteilspannung und die EL-Intensität bei $B_0 = 0$ mT verfolgt. Dafür wird das externe Magnetfeld in festen Intervallen, üblicherweise nach jedem zehnten Messpunkt, auf null gesetzt und der Spannungswert $U(0)$ bzw. $EL(0)$ aufgenommen, wie in Abb. 3.7b) gezeigt ist. Zwischen diesen Messpunkten wird automatisiert per Spline-Fit interpoliert, sodass letztendlich zu jedem Messpunkt des Magnetfeldsweeps, aufgenommen zur Zeit t , zuverlässige Werte für $U(0, t)$ und $EL(0, t)$ vorliegen.

Für eine angemessene Darstellung der Magnetfeldeffekte empfiehlt sich die Berechnung der relativen Änderung der Beobachtungsgrößen mit B_0 . Der relative Magnetowiderstand MR bei konstantem Strom I_0 berechnet sich zu

$$\text{MR} = \frac{\Delta R}{R}(B_0) = \frac{R(B_0) - R(0)}{R(0)} = \frac{\frac{U(B_0)}{I_0} - \frac{U(0)}{I_0}}{\frac{U(0)}{I_0}} = \frac{U(B_0) - U(0)}{U(0)} \quad (3.1)$$

und die relative Magnetoelektrolumineszenz MEL ist gegeben durch

$$\text{MEL} = \frac{\Delta EL}{EL}(B_0) = \frac{EL(B_0) - EL(0)}{EL(0)}. \quad (3.2)$$

Durch diese Definition wird das Ergebnis näherungsweise unabhängig vom zeitlichen Verlauf des Hintergrundes. Weiterhin kann die Datenqualität durch die Durchführung mehrerer Magnetfeldsweeps mit anschließender Mittelung verbessert werden. In Abbildung 3.8 sind der relative Magnetowiderstand und die relative MEL, erhalten aus den Rohdaten in Abb. 3.7 und drei weiteren Magnetfeldsweeps, gezeigt. Diese Darstellung ist vollkommen frei von Einflüssen des Hintergrundes, sodass eine zuverlässige Analyse der beobachteten Effekte möglich wird.

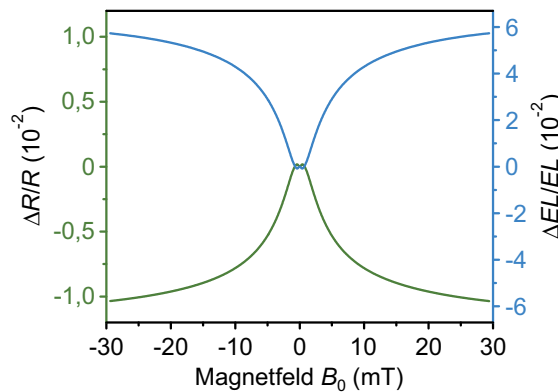


Abbildung 3.8: Relativer Magnetowiderstand (grün) und relative Magnetoelektrolumineszenz (blau) einer SyPPV-OLED bei $I = 100 \mu\text{A}$. Die gezeigten Kurven wurden aus den Daten in Abb. 3.7 nach Gl. 3.1 und 3.2 gewonnen.

Die Daten zeigen eine Reduktion des Widerstandes sowie den Anstieg der Fluoreszenzintensität bei zunehmendem Betrag des externen Magnetfeldes. Dabei liegen die Änderungen von R und EL im Prozentbereich. Ein Großteil des beobachteten Effektes findet bereits im Bereich der ersten Millitesla statt, was sich mit Experimenten an anderen Emitttermaterialien deckt [164, 169, 173, 175, 176] und der Größenordnung ihrer Hyperfeinfelder entspricht [168, 177–179]. Bei höheren Feldern ~ 20 mT nimmt die Steigung der Kurven ab und eine Sättigung deutet sich an.

Diese Beobachtungen entsprechen den Vorhersagen des Radikalpaarmodells: Danach wird die hyperfeinfeldinduzierte Mischung zwischen Singulett- und Triplett-Spinzuständen von Ladungsträgerpaaren durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes unterdrückt, da sich die Achsen und Frequenzen der Larmorpäzession der einzelnen Spins angleichen. Sobald aber das externe Feld $\vec{B}_0$ das lokale Feld am Ort jedes Ladungsträgers dominiert, also $B_0 \gg B_{\text{hyp}}$ gilt, ist keine weitere Änderung des Widerstandes bzw. der Elektrolumineszenz mehr zu erwarten und eine Sättigung tritt ein. Dass die Effektamplitude der MEL größer als die des Magnetowiderstands ist, muss nicht verwundern: Während nur ein Teil der Elektronen beim Transport durch das Bauteil sich mit einem Loch zu einem Paar zusammenfindet, entstammt die Elektrolumineszenz dem strahlenden Zerfall von Exzitonen, die zuvor zwangsweise den Status eines Ladungsträgerpaares durchlaufen und damit der Spinnischung aufgrund der Hyperfeinfelder unterlegen haben.

Darüber hinaus motivieren die Ergebnisse einige qualitative Betrachtungen bezüglich der Rekombinations- und Dissoziationsraten für Ladungsträgerpaare. Als Voraussetzung wollen wir annehmen, dass die Hyperfeinmischung stets eine gleichmäßige Aufteilung der Ladungsträgerpaare zwischen dem Singulett- und jedem der drei Triplett-Spinzustände anstrebt: Liegen mehr Singulett- als Triplett-Paare vor, so wird das Mischen in die Richtung der Triplettzustände verlaufen. Zusätzlich sei vorausgesetzt, dass die Spinnischung durch zunehmendes externes Magnetfeld $\vec{B}_0$ unterdrückt wird.

Dann impliziert der beobachtete negative Magnetowiderstandseffekt, dass die Magnetfeldeffekte primär von unterschiedlichen Rekombinationsraten k_S bzw. k_T für Singulett- und Triplett-Ladungsträgerpaare herrühren. Wird durch zunehmendes äußeres Magnetfeld das Mischen zwischen Singulett- und Triplett-Ladungsträgerpaaren unterdrückt, so gelangt weniger Exzitonpopulation in den Kanal mit der höheren Rekombinationsrate. Da so weniger Ladungsträger in Form von Exzitonen aus dem System entfernt werden, erhöht ein externes Magnetfeld also die Dichte der am Transport teilnehmenden Ladungsträger. Demnach ist im Rahmen des Radikalpaarmodells bei dominanter spinabhängiger Rekombination ein negativer Magnetowiderstand zu erwarten [37, 87]. Dominierten hingegen die Unterschiede in den Dissoziationsraten, so ergäbe sich ein Anstieg des Widerstandes bei Unterdrückung der Spinnischung.

Analog folgert man aus dem Anstieg der Fluoreszenzintensität, dass die Singulett-Population mit steigendem B_0 (d. h. unterdrückter Mischung) zunimmt und die Spinnischung also Ladungsträgerpaare von der Singulett- in die Triplett-Mannigfaltigkeit befördert. Daraus schließt man, dass die Rekombinationsrate für Ladungsträgerpaare mit Singulett-Charakter kleiner ist als diejenige für Triplett-Paare, also $k_S < k_T$. Diese Schlussfolgerung wird durch andere experimentelle und theoretische Arbeiten unterstützt [38, 104, 180],

steht aber im Widerspruch zu den Behandlungen in [37, 59, 93], welche allerdings keine Daten zur MEL einbeziehen und nicht auf die Beantwortung der Frage nach dem Verhältnis der Raten abzielen. Die Fragestellung wird in der Literatur kontrovers diskutiert [37, 38, 59, 94, 106, 181–183] und bedarf daher wohl weiterhin der endgültigen Klärung.

3.2.3 Der Ultra-Small Magnetic-Field Effect

Die genauere Betrachtung von Abb. 3.8 offenbart einen Vorzeichenwechsel des Magnetowiderstandes und der MEL bei $B_0 < 1$ mT. Dieser Bereich wird daher gesondert und mit erhöhter Magnetfeldauflösung experimentell untersucht. Abbildung 3.9a) zeigt ein nicht-monotones Verhalten von Magnetowiderstand und MEL mit zwei Überhöhungen des Magnetowiderstandes um $B_0 = \pm 400$ μ T bzw. zwei Minima der MEL bei ähnlichen Feldern. Sehr geringe externe Magnetfelder scheinen also das Mischen zwischen Singulett- und Triplett-Ladungsträgerpaaren zu fördern.

In mehreren Systemen, in denen der Radikalpaarmechanismus eine Rolle spielt, so etwa in kristallinen organischen Halbleitern und bei lösungsbasierten Experimenten, wurden derartige Effekte schon früh beobachtet [72, 88, 184, 185]. Auch in organischen Leuchtdioden wurde eine Inversion der MEL [55] und des Magnetowiderstandes [164] gefunden und mittels theoretischer Modelle beschrieben [38]. Dabei hat sich die Bezeichnung „*ultra-small magnetic-field effect*“ (USMFE) eingebürgert.

Die Erklärungsansätze für dieses Phänomen sind allerdings vielfältig: Im Umfeld lösungsbasierter Experimente geht man davon aus, dass geringe Magnetfelder die Entartung von Energieniveaus mit ursprünglich identischer Energie aufheben. Dies ermöglicht Oszillationen zwischen diesen Zuständen und fördert so das Mischen zwischen der Singulett- und der Triplett-Mannigfaltigkeit [72, 156, 186, 187]. Nach neuesten Erkenntnissen wird

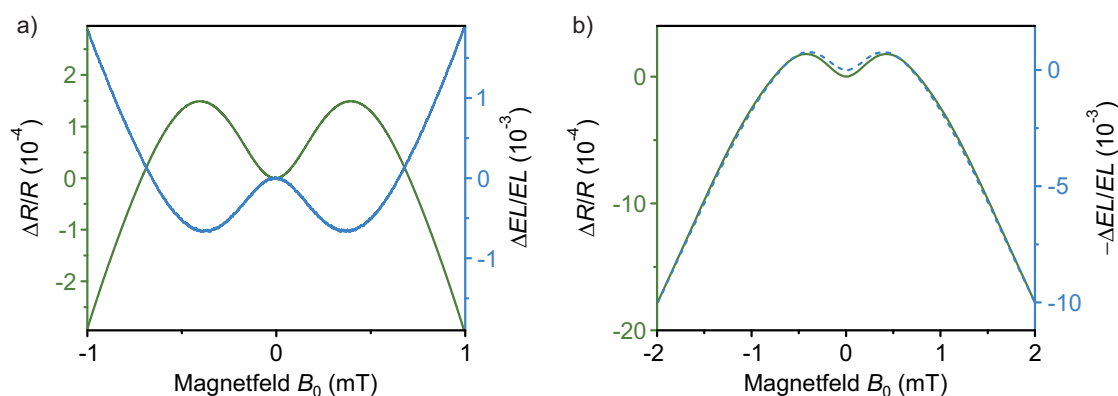


Abbildung 3.9: *Ultra-small magnetic-field effect* in SyPPV. a) Magnetowiderstand (grün) und MEL (blau) im Bereich von -1 mT bis 1 mT. b) Vergleich der Linienform der Magnetfeldeffekte. Der USMFE ist in der Elektrolumineszenz weniger stark ausgeprägt als im Bauteilwiderstand.

dabei nur die Mischung zwischen den Zuständen S und T_0 durch schwache Magnetfelder verstärkt, während die S - $T_{+/-}$ -Mischung nach den herkömmlichen Argumenten unterdrückt wird [56]. In Publikationen zu organischen Leuchtdioden hingegen findet sich häufig eine gegenteilige Argumentation: Geringe Magnetfelder führen zu einer energetischen Verschiebung von durch die Hyperfein-, Dipol-Dipol- oder Austauschwechselwirkung aufgespaltenen Zuständen. Dabei existieren Magnetfeldbereiche, in denen sich eine besonders hohe Anzahl der Zustände energetisch nahe kommt, sodass eine effiziente Mischung zwischen den Zuständen und damit zwischen Singulett- und Triplett-Charakter eines Ladungsträgerpaares erfolgen kann [55, 87]. Weiterhin bestimmt die Anisotropie der Hyperfeinkopplung das Vorhandensein bzw. die Ausprägung des USMFE [164, 188]. Die Orientierung von $\vec{B}_{\text{hyp}}$ zu $\vec{B}_0$ für ein gegebenes Ladungsträgerpaar legt fest, ob geringe Werte von B_0 die Spinnmischung fördern oder unterdrücken. In [38] wird zudem die simple Erhöhung der Frequenz der Larmorpräzession durch das Anlegen eines Magnetfeldes angeführt, was zu schnellerer Oszillation des Spinzustandes eines Paares führen sollte. Wenn auch die hier präsentierten Ergebnisse den Ursprung des USMFE nicht klären können, so lässt sich durch die simultane Detektion von Magnetowiderstand und MEL doch eine interessante Beobachtung machen: Bei sonst identischer Linienform der Magnetfeldeffekte ist der *ultra-small magnetic-field effect* in Magnetowiderstand und MEL unterschiedlich stark ausgeprägt, wie in Abb. 3.9b) veranschaulicht ist. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass (in Teilen) unterschiedliche Ensembles von Ladungsträgerpaaren mit verschiedenen effektiven Werten für Austausch- und Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder unterschiedlichen Hyperfeinfeldverteilungen für Magnetowiderstand bzw. MEL verantwortlich sind. Weitere experimentelle Beobachtungen, die eine derartige Interpretation stützen, sind am Ende dieses Kapitels aufgeführt.

3.2.4 Magnetfeldsensitivität von OLEDs

Die ausgeprägte Abhängigkeit des Widerstandes auch von sehr geringen Magnetfeldern legt nahe, die Magnetfeldsensitivität einer OLED zu quantifizieren. Dies wird beispielhaft beim biologisch relevanten Feld von $B_0 = 48 \mu\text{T}$, dem Betrag des Erdmagnetfeldes in Mitteleuropa, durchgeführt.

Abbildung 3.10 zeigt den Anstieg des Widerstandes im Magnetfeldbereich um $B_0 = 48 \mu\text{T}$. Dabei können Widerstandsänderungen im sub-ppm-Bereich detektiert werden. Jeder Datenpunkt ist das Ergebnis der Mittelung von 30 Messpunkten mit einer Messzeit von je 1 s. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung des Mittelwertes an. In diesem Feldbereich können bei Raumtemperatur Magnetfeldänderungen von $\delta B_{\text{min}} \approx 300 \text{ nT}$ im Widerstand einer SyPPV-OLED aufgelöst werden. Mit einer effektiven Sweepgeschwindigkeit von $r_B = 4,75 \text{ nT s}^{-1}$ ergibt sich so eine spektrale Magnetfeldempfindlichkeit von $\delta B_{\text{min}} \cdot \sqrt{\frac{\delta B_{\text{min}}}{r_B}} = 2,4 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$. Bei Werten von B_0 , an denen die Magnetowiderstandskurve steiler verläuft, beispielsweise um $B_0 = 1 \text{ mT}$, ist eine noch größere Magnetfeldsensitivität zu erwarten.

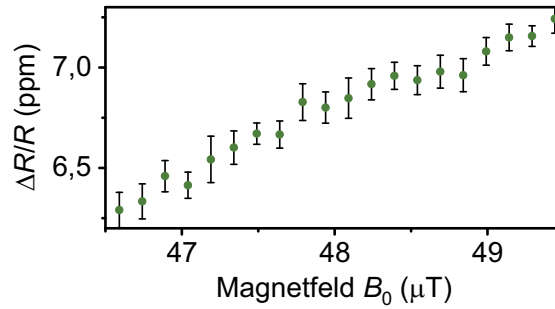


Abbildung 3.10: Magnetfeldempfindlichkeit einer SyPPV-OLED. Im Bereich des Erdmagnetfeldes lassen sich Magnetfeldänderungen von 300 nT im Widerstand der OLED auflösen. Die Messzeit pro dargestelltem Punkt beträgt 30 s; die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung des Mittelwertes an.

Mit einer spektralen Empfindlichkeit von $2,4 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ kann eine OLED nicht mit gängigen Magnetfeldsensoren konkurrieren. So erreichen SQUIDS (engl., *superconducting quantum interference device*) und SERF (*spin-exchange relaxation free*)-Magnetometer Werte von $1 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ [189–192]. Auch Konzepte auf Basis von NV-Zentren in Diamant [193–195] oder Polymeren mit ausgeprägten magnetooptischen Effekten [196] haben mit $10 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ bzw. $20 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ eine deutlich höhere Auflösung. Der in dieser Arbeit erreichte Wert ist allerdings vergleichbar mit einem SiC-Magnetometer, dessen Funktionsweise ebenfalls auf spinabhängiger Rekombination beruht [197].

Die Tatsache, dass Magnetfeldänderungen von lediglich 300 nT noch im Widerstand einer SyPPV-OLED detektiert werden können, hat Implikationen für die Kohärenzzeit der Ladungsträgerpaare: Nur wenn Teile der Paarpopulation ihre Kohärenz über Zeiten von der Größenordnung des Inversen der Differenz der Larmorfrequenzen, die zu den beiden unterscheidbaren Magnetfeldwerten gehören, behalten, kann auch eine Änderung des Magnetfeldes im Widerstand bzw. der EL detektiert werden. Zerfielen die Kohärenz schneller, so hätte eine derart geringe Differenz der Larmorfrequenzen keine Auswirkung auf die effektive Dissoziation bzw. Rekombination von Ladungsträgerpaaren und damit auf den Bauteilwiderstand bzw. die Elektrolumineszenz. Die maximale Differenz der Larmorfrequenzen, die zwischen den beiden Ladungsträgerspins durch ein Magnetfeld von 300 nT induziert werden kann, beträgt 10 kHz.¹ Dementsprechend lässt sich aus den Daten schließen, dass in SyPPV-OLEDs bei Raumtemperatur auf einer Zeitskala von 100 μs noch Anzeichen von Spinkohärenz vorhanden sind. Da bei externen Feldern von $B_0 = 50 \mu\text{T}$ Mischkanäle zwischen allen Basiszuständen existieren, begrenzt letztlich die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 die Magnetfeldsensitivität für $B_0 \ll B_{\text{hyp}}$.

Hier sei betont, dass dieser Wert nicht der tatsächlichen Spinkohärenzzeit des Ensembles der Ladungsträgerpaare entspricht. Zugriff auf die wohldefinierten Größen T_1 und T_2 , welche die zeitliche Entwicklung der Spinkohärenz charakterisieren (siehe Abschnitt 2.3.2),

¹Wieder hängen die Details von der Konfiguration der Hyperfeinfelder, also der relativen Orientierung von $\vec{B}_{\text{hyp,e}}$ und $\vec{B}_{\text{hyp,h}}$ sowie der Ausrichtung von $\vec{B}_0$ ab. Je nach Situation betrifft eine Magnetfeldänderung dann einen der Mischpfade in Abb. 2.9a).

liefern auch für OLEDs erst gepulste Magnetresonanzexperimente über die zeitaufgelöste Messung von Rabioszillationen und Spin-Echo-Sequenzen [93, 108, 114].

3.2.5 Einfluss der Hyperfeinfelder

Wie bereits oben ausgeführt, kommen die Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern auf der Millitesla-Skala als Konsequenz der Unterdrückung der Hyperfeinmischung durch externe Magnetfelder zustande. Demzufolge ist ein Einfluss der Stärke der Hyperfeinfelder $\vec{B}_{\text{hyp}}$ zu erwarten. Insbesondere sollte sich die Breite der Magnetfeldeffekte mit den Hyperfeinfeldern ändern. Neben dem Vergleich verschiedener Materialien [164] bietet sich hier besonders die kontrollierte Änderung der Hyperfeinfeldverteilungen durch Deuterierung der OLED-Emitter an, wie bereits in [55, 154, 198] demonstriert wurde. Mit der neuartigen perdeuterierten Variante von MEHPPV ist nun erstmals der Vergleich zwischen der protonierten (h-MEHPPV) und der vollständig deuterierten Variante (d-MEHPPV) eines Polymers mit ausschließlich leichten Atomen möglich.

Analog zum Vorgehen bei SyPPV wurden der Magnetowiderstand und die MEL einer h-MEHPPV-OLED sowie einer d-MEHPPV-OLED bei einer konstanten Stromstärke von $I = 100 \mu\text{A}$ aufgenommen. Dabei wurden sowohl der Feldbereich von -25 mT bis 25 mT als auch gesondert die für den USMFE relevante Magnetfeldskala von -1 mT bis 1 mT untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.11 dargestellt.

Im Allgemeinen zeigen sowohl h-MEHPPV als auch d-MEHPPV qualitativ ähnliches Verhalten zu SyPPV mit Effektamplituden im Bereich von 1 %. Beim normierten Vergleich beider Materialien in Abb. 3.11e) ist allerdings deutlich erkennbar, dass die Linienform der Magnetfeldeffekte in d-MEHPPV erheblich schmaler als in h-MEHPPV ist. Im Rahmen des Radikalpaarmodells ist dies als Konsequenz der reduzierten Hyperfeinfelder zu interpretieren: Aufgrund der geringeren Hyperfeinfelder in d-MEHPPV wird das Mischen zwischen Singulett- und Triplett-Spinzuständen bereits bei niedrigeren äußeren Magnetfeldern unterdrückt als in h-MEHPPV, da sich schon bei geringeren Werten von B_0 die Präzessionsachsen und -frequenzen der einzelnen Ladungsträgerspins angleichen.

Auf eine quantitative Analyse der Linienform mittels empirischer Funktionen wie der Lorentzkurve oder der sogenannten „*non-Lorentzian*“ [103, 175, 199] wird hier verzichtet, da die Details der funktionellen Form und die charakteristische Breite der Magnetfeldeffekte auch von den Werten der Rekombinations- und Dissoziationsraten sowie der Hopping-Frequenz abhängen [59]. Auch eine Extraktion der Hyperfeinfelder anhand der Halbwertsbreiten der Magnetfeldeffekte nach einem semi-empirischen Zusammenhang [55, 200] scheint hier nicht sinnvoll, da keine vollständige Sättigung des Widerstandes bzw. der EL beobachtet werden kann. Dieses fehlende Sättigungsverhalten ist eine häufig auftretende Diskrepanz zwischen Experimenten und der theoretischen Modellierung von Magnetfeldeffekten in organischen Leuchtdioden und mag auf die Beteiligung mehrerer Mechanismen am beobachteten Gesamteffekt hinweisen [38, 55, 94, 103]. Eine zuverlässige, quantitative Analyse der Hyperfeinfeldverteilungen in organischen Halbleitern ist wiederum mithilfe der Magnetresonanz möglich [155, 177].

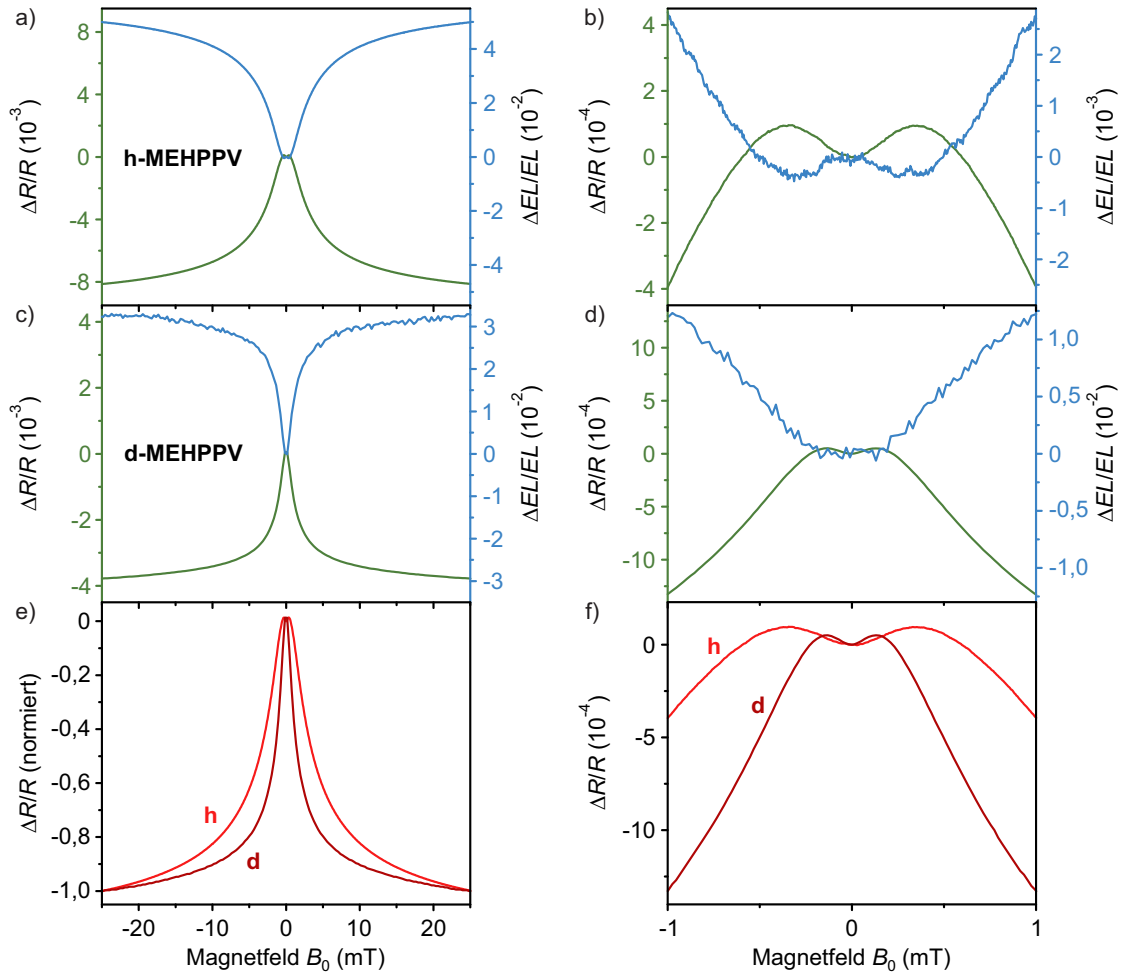


Abbildung 3.11: Statische Magnetfeldeffekte im System MEHPPV. a) Magnetowiderstand und MEL in h-MEHPPV. b) USMFE in h-MEHPPV. c) Magnetowiderstand und MEL in d-MEHPPV. d) USMFE in d-MEHPPV. Der Widerstand ist grün, die Elektrolumineszenz blau dargestellt. e) Vergleich der auf die Werte bei $B_0 = 25$ mT normierten Magnetowiderstandseffekte. f) Vergleich des USMFE. h-MEHPPV und d-MEHPPV werden durch helle bzw. dunkle Farbgebung unterschieden. Die Stromstärke betrug bei allen Messungen 100 μ A.

Auch im Bereich des USMFE ergeben sich Unterschiede. Dieser ist in d-MEHPPV deutlich weniger stark ausgeprägt als in h-MEHPPV und SyPPV. In der Elektrolumineszenz ist für d-MEHPPV sogar kaum mehr eine Signatur des USMFE zu erkennen. Die Positionen der Extrema im Magnetowiderstand wandern für geringe Hyperfeinfelder weiter nach innen: So liest man in Abb. 3.11f) für h-MEHPPV einen Magnetfeldwert von etwa $\pm 350 \mu$ T, für d-MEHPPV dagegen ca. $\pm 130 \mu$ T ab. Nach [201] korrelieren diese Werte mit der Breite der Magnetfeldeffekte auf der mT-Skala. Der beobachtete Faktor von 2,7 ist ähnlich zum erwarteten Verhältnis der Breiten der Hyperfeinfeldverteilungen von 3,26 aufgrund der unterschiedlichen magnetischen Momente von Protonen und Deuteronen.

3.2.6 Visualisierung des Radikalpaarmechanismus anhand dualer Emitter

Das Radikalpaarmodell für Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern beschreibt die magnetfeldabhängige Mischung von Singulett- und Triplett-Spinzuständen schwach gebundener Ladungsträgerpaare. Bisher haben wir über die Elektrolumineszenz von SyPPV, h-MEHPPV und d-MEHPPV lediglich Zugriff auf die Magnetfeldabhängigkeit der Fluoreszenz, also der Population von Singulett-Exzitonen erhalten. Um zu bestätigen, dass externe Magnetfelder tatsächlich das Verhältnis von Singulett- und Triplett-Ladungsträgerpaaren beeinflussen, ist zusätzlich die Beobachtung der Phosphoreszenz nötig, welche Aufschluss über die Anzahl der Triplett-Exzitonen gibt. Diese Möglichkeit bieten die in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten dualen Emitter. Durch die simultane Detektion von Fluoreszenz und Phosphoreszenz und die Beobachtung einer Antikorrelation der Magnetfeldeffekte kann der Radikalpaarmechanismus anhand aller beteiligten Spezies nachvollzogen werden [168].

Mithilfe der in Abb. 3.3 gezeigten Anordnung zur gleichzeitigen Detektion von Fluoreszenz und Phosphoreszenz wurden die statischen Magnetfeldeffekte an einer dual emittierenden mCP:DMDB-PZ-OLED bei einer Stromstärke von $I = 500 \mu\text{A}$ vermessen. Die Resultate sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Neben der erwarteten Abnahme des Widerstandes bei steigendem Magnetfeld erkennt man eine Antikorrelation der Magnetfeldeffekte von Singulett-EL und Triplett-EL: Während die Fluoreszenz mit steigendem Magnetfeld zunimmt, wird die Phosphoreszenz unterdrückt. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass tatsächlich durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B_0 effektiv Triplett-Ladungsträgerpaare in Singulett-Ladungsträgerpaare umgewandelt werden und damit das Verhältnis von rekombinierenden Singulett- und Triplett-Exzitonen zugunsten der Fluoreszenz beeinflusst wird.

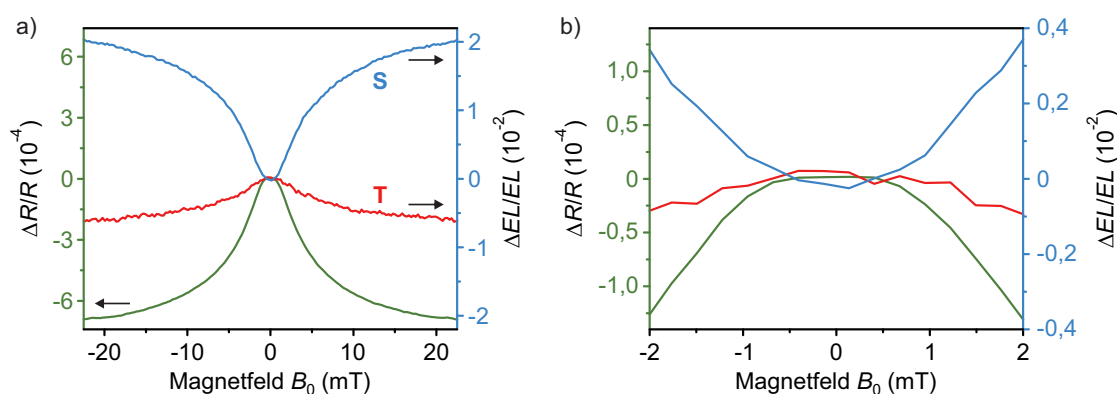


Abbildung 3.12: Statische Magnetfeldeffekte in mCP:DMDB-PZ. a) Die Magnetfeldabhängigkeiten der Singulett- und Triplett-MEL (blau bzw. rot) weisen eine Antikorrelation auf. b) Der USMFE tritt in diesem Materialsystem nicht auf. Die Messungen wurden bei $I = 500 \mu\text{A}$ durchgeführt.

Die Effekтамplituden von Singulett-MEL und Triplett-MEL fallen unterschiedlich aus und weisen im gezeigten Fall in etwa das Verhältnis 3 : 1 auf. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass es drei Triplettzustände und nur einen Singulettzustand gibt. Eine analoge Situation tritt im Regime der thermischen Spinpolarisation auf: Eine vollständige Unterdrückung der Fluoreszenz durch starke Magnetfelder führt lediglich zu einem Anstieg der Phosphoreszenz um 33 %, da im Gleichgewicht dreimal so viele Triplettzustände wie Singulettzustände gebildet werden [140]. Allerdings unterscheidet sich das beobachtete Amplitudenverhältnis der Magnetfeldeffekte im Allgemeinen von 3 : 1, da exzitronische Quenching-Effekte wie die Triplett-Triplett-Annihilation oder die Triplett-Polaron-Wechselwirkung entweder direkt oder über die magnetfeldabhängige Änderung der Ladungsträgerdichte auch die Magnetfeldabhängigkeit der Elektrolumineszenz beeinflussen [140, 169].

Weiterhin fällt bei Betrachtung von Abb. 3.12b) auf, dass in mCP:DMDB-PZ kein *ultra-small magnetic-field effect* auftritt. Allenfalls ist im Magnetowiderstand eine plateauartige Abflachung im Bereich von $-0,5$ mT bis $0,5$ mT erkennbar. Es ist denkbar, dass aufgrund höherer Hyperfeinfelder oder der Spin-Bahn-Wechselwirkung in DMDB-PZ ohnehin bereits eine starke Mischung zwischen Singulett- und Triplett-Ladungsträgerpaaren vorliegt, sodass eine weitere Erhöhung durch energetische Verschiebungen der Sublevels nicht mehr ins Gewicht fällt. Möglicherweise kommt es in diesem Material auch schlichtweg nicht zur energetischen Annäherung einer signifikanten Zahl von Zuständen bei geringen Werten von B_0 .

Der Vergleich zu SyPPV in Abbildung 3.13 zeigt, dass die Effekтамplitude des Magnetowiderstandes in mCP:DMDB-PZ um mehr als eine Größenordnung kleiner ist, während die Amplitude der Singulett-MEL vergleichbar mit derjenigen bei den oben behandelten fluoreszierenden Emittern ist. Ein möglicher Erklärungsansatz wäre eine im Vergleich zur Rekombination langsame Dissoziation von Ladungsträgerpaaren [59]. Die Linienform und -breite der Magnetfeldeffekte ist hingegen, abgesehen vom Fehlen des USMFE beim dualen Emitter, nahezu identisch, was auf ähnliche Hyperfeinfeldverteilungen hinweist. Lediglich das Signal der Triplett-MEL weist eine im Vergleich zur Singulett-MEL leicht erhöhte Linienbreite auf, wie in Abb. 3.13b) zu sehen ist.

Die präsentierten experimentellen Ergebnisse zeigen, dass es durch Untersuchung der statischen Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden möglich ist, wesentliche Vorhersagen des Radikalpaarmodells zu bestätigen. Insbesondere die Möglichkeit, simultan den Effekt externer Magnetfelder auf die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz dualer Emitter zu detektieren, erlaubt eine direkte Veranschaulichung der Mischung von Singulett- und Triplett-Spinzuständen. Damit tragen die erhaltenen Ergebnisse zur weiteren Festigung der Hypothese bei, dass statische Magnetfeldeffekte auf der mT-Skala in organischen Halbleitern durch den magnetfeldabhängigen Einfluss der Hyperfeinkopplung zwischen Kern- und Elektronenspins bestimmt werden.

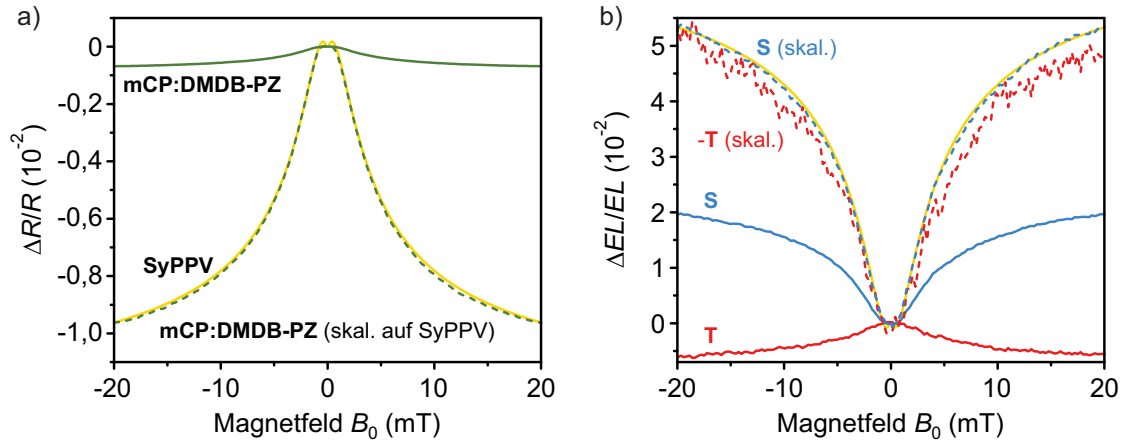


Abbildung 3.13: Vergleich der Linienformen und Amplituden der Magnetfeldeffekte zwischen SyPPV (gelb) und mCP:DMDB-PZ (Farbkodierung wie in Abb. 3.12). a) Die Amplitude des Magnetowiderstandes ist in SyPPV deutlich größer, die Linienformen unterscheiden sich kaum. b) Auch die EL-Kurven weisen ähnliche Linienformen auf, wobei die Triplett-EL gegenüber der Singulett-EL leicht verbreitert erscheint. Die Daten für den dualen Emitter wurden jeweils auf die Effektamplitude in SyPPV skaliert (gestrichelte Kurven).

3.3 Magnetresonanz in organischen Leuchtdioden

Das Anlegen statischer Magnetfelder stabilisiert die Spinkonfiguration der Ladungsträger in einem organischen Halbleiter und führt so, wie im vorausgegangenen Abschnitt erörtert, zu einer Unterdrückung der Mischung zwischen Singulett- und Triplettzuständen von elektrostatisch gebundenen Ladungsträgerpaaren. Wird jedoch nun diese Spinkonfiguration durch gezielte resonante Anregung mit elektromagnetischer Strahlung verändert, so entsteht ein neuer Kanal der Spinnischung. Der Resonanzfall tritt auf, wenn die Energie der eingestrahlten Photonen hf gerade der Energiedifferenz der beiden möglichen Ausrichtungen des $s = \frac{1}{2}$ -Spins eines Ladungsträgers entspricht, welche durch den Zeeman-Effekt verursacht wird. Dies führt auf die Resonanzbedingung

$$hf = g\mu_B B_s \cdot \frac{1}{2} - g\mu_B B_s \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) = g\mu_B B_s = g\mu_B |\vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{hyp}}|. \quad (3.3)$$

Dabei ist B_s der Betrag des gesamten statischen, quantisierenden Magnetfeldes, welches sich aus dem statischen externen Magnetfeld $\vec{B}_0$ und den nahezu isotrop verteilten Hyperfeinfeldern $\vec{B}_{\text{hyp}}$ mit gaußförmiger Amplitudenverteilung zusammensetzt. Aufgrund dieser Unordnung ist bei einem gegebenen Satz von B_0 und f Gl. 3.3 im Allgemeinen nur für maximal einen der beiden Spins eines Ladungsträgerpaares erfüllt. Die resonante Umkehr seiner Spinausrichtung, allgemein bezeichnet als Spinflip, führt dann zu einer Änderung des Spinzustandes und damit zur erneuten Mischung zwischen den Triplettzuständen eines Ladungsträgerpaares. Über die Hyperfeinwechselwirkung erfolgt die Kopplung an den Singulettzustand (vgl. Abschnitt 2.3.3). In organischen Leuchtdioden ist dies wiederum im Bauteilwiderstand und in der Elektrolumineszenz detektierbar.

Wie die statischen Magnetfeldeffekte wurde auch dieser Aspekt der Spinphysik organischer Halbleiter bereits von vielen Arbeitsgruppen in unterschiedlichen Materialsystemen [34, 104, 181, 202–207] und Detektionskanälen experimentell untersucht [55, 105, 168, 208, 209]. In diesem Abschnitt soll dies auch für die hier verwendeten OLEDs erfolgen. Die Charakterisierung der Resonanzspektren lässt Rückschlüsse auf die Hyperfeinfeldverteilungen der untersuchten Materialien zu. Die inhomogene Verbreiterung² der Spektren ist auf die gaußförmige Verteilung der Hyperfeinfelder, welche Elektronen und Löcher im Emittiermaterial erfahren, zurückzuführen [174].

Magnetresonanzspektren können entweder durch die Variation des Feldes bei konstanter Frequenz oder durch einen Sweep der Frequenz bei festem Magnetfeld aufgenommen werden. In dieser Arbeit wird stets das Messprinzip des Magnetfeldsweeps beibehalten, da die Transmissionseigenschaften der verwendeten Hochfrequenzkomponenten generell frequenzabhängig sind. Damit ergibt sich das Resonanzfeld B_{EPR} für eine feste Frequenz f durch Auflösen der Resonanzbedingung Gl. 3.3:

$$B_{\text{EPR}} = \frac{h}{g\mu_{\text{B}}} \cdot f. \quad (3.4)$$

3.3.1 Erzeugung hochfrequenter Magnetfelder

Für die hier verwendeten Magnetfelder im Regime einiger Millitesla liegt die Resonanzfrequenz im Bereich von 100 MHz und ist dementsprechend spektral der Hochfrequenz bzw. den Radiowellen (RF, von engl. *radio frequency*) zuzurechnen. Mittels eines Anritsu MG3740A Hochfrequenzgenerators und anschließender Verstärkung des Ausgangssignals durch einen Verstärker vom Typ HUBERT A 1020 RF kann eine Frequenzspanne von 100 kHz bis 450 MHz abgedeckt werden. Die maximal verwendete Leistung P nach Verstärkung beträgt 20 W³.

Für die Anregung der Probe wird ein koplanarer Wellenleiter (CPW, engl. *coplanar waveguide*) verwendet. Dieser besteht aus drei parallel verlaufenden Leiterbahnen, wovon die beiden äußeren elektrisch verbunden sind und die Masseleitungen (M) darstellen. Der Innenleiter ist mit dem Signalleiter (S) des Hochfrequenzgenerators verbunden. Die Leiterbahnen sind so ausgelegt, dass sie einen Wechselstromwiderstand von 50 Ω aufweisen, um eine Angleichung der Impedanzen aller Hochfrequenzbauteile zu erreichen. Damit wird eine maximale Transmission des Radiofrequenzsignals sichergestellt. Aufgrund der vom Frequenzgenerator ausgegebenen Wechselspannung fließt ein Wechselstrom I_{RF} in

²Auch Inhomogenitäten des statischen externen Feldes $\vec{B}_0$ haben eine Verbreiterung des Resonanzspektrums zur Folge. Für die hier behandelten Experimente ist dieser Effekt aufgrund der in Abschnitt 3.2.1 angegebenen Feldinhomogenität allerdings sehr gering.

³Die SI-Einheit der Leistung ist das Watt. In der Hochfrequenztechnik verwendet man jedoch häufig die Einheit dBm. Es gilt: $P(\text{W}) = 1 \text{ mW} \cdot 10^{(P(\text{dBm})/10)}$. Ein Leistungspegel von 0 dBm entspricht also 1 mW, 30 dBm entsprechen 1 W. Verhältnisse Q zwischen Leistungspegeln werden mit der logarithmischen Einheit Dezibel (dB) ausgedrückt: $Q = 10 \log(P_1/P_2)$ dB. Eine Erhöhung des Leistungspegels um 10 dB ist also gleichzusetzen mit einer Leistungsverstärkung um den Faktor 10.

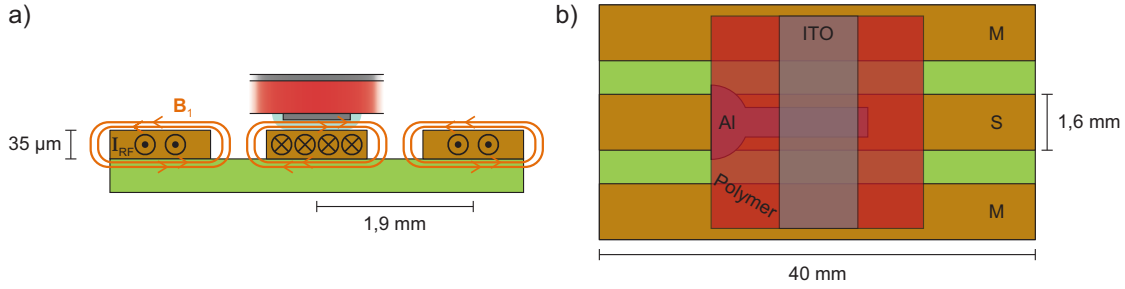


Abbildung 3.14: Hochfrequenzanregung durch einen koplanaren Wellenleiter. a) Frontalansicht mit schematischem Magnetfeldverlauf (orange). Ein OLED-Pixel mit Metallelektroden ist darüber angedeutet. b) Draufsicht mit angedeuteter Probe. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Pixel dargestellt. Die Abbildungen sind nicht maßstabsgetreu, sondern dienen lediglich zur Veranschaulichung der Geometrie.

den Leiterbahnen des CPW, der zu einem alternierenden Magnetfeld um den Querschnitt der Leiterbahnen führt, dem Anregungsfeld $\vec{B}_1$. Zentral über der Signalleitung liegt $\vec{B}_1$ näherungsweise in der Probenebene, wie in Abbildung 3.14a) zu sehen ist. Die OLED wird so auf dem CPW platziert, dass die lange Achse des Pixels parallel zum Signalleiter liegt (siehe Abb. 3.14b), was ein möglichst homogenes Anregungsfeld über das OLED-Pixel gewährleistet. Hinter dem Wellenleiter sind die RF-Leitungen durch einen $50\,\Omega$ -Abschlusswiderstand terminiert.

Durch den Frequenzgenerator wird die Leistung P des Anregungssignals vorgegeben; physikalisch relevant für die Magnetresonanz ist jedoch der Betrag des Anregungsfeldes B_1 , wobei $P \propto B_1^2$. Die Proportionalitätskonstante und damit die tatsächliche Stärke des Anregungsfeldes hängen von der Geometrie und den Transmissionseigenschaften des Wellenleiters ab. Daher soll an dieser Stelle eine Abschätzung der Größenordnung des Anregungsfeldes erfolgen.

Nach dem Biot-Savart-Gesetz kann aus einer bekannten Stromdichteverteilung das resultierende Magnetfeld bestimmt werden. Die Leiterbahnen des koplanaren Wellenleiters haben die Dimensionen $L \cdot W \cdot T = 4\,\text{cm} \cdot 1,6\,\text{mm} \cdot 35\,\mu\text{m}$ (vgl. Abb. 3.14). Mit der Länge L und der Stromrichtung entlang $\hat{x}$ sowie der Breite W entlang $\hat{y}$ kann dann die y -Komponente des Magnetfeldes an einem Beobachtungspunkt (x, y, z) folgendermaßen angegeben werden:

$$B_{1,y} = \frac{\mu_0}{2\pi} \int_{-W/2}^{W/2} \int_{-T/2}^{T/2} \frac{j_{\text{RF}} \cdot (Z - z)}{(Y - y)^2 + (Z - z)^2} dZ dY \quad (3.5)$$

Hier ist $j_{\text{RF}} = \frac{I_{\text{RF}}}{W \cdot T}$ die Stromdichte in der Leiterbahn, wobei die Spitzenstromstärke bei einer Impedanz von $R = 50\,\Omega$ durch $I_{\text{RF}} = \sqrt{\frac{2P}{R}}$ gegeben ist.

Da das OLED-Pixel über der Signalleitung zentriert wird, ist der Beobachtungspunkt $(0, 0, T/2 + 0,5\,\text{mm})$ für die Auswertung von Gl. 3.5 geeignet. Der Abstand des Pixels zur Oberfläche der Leiterbahn von $0,5\,\text{mm}$ wird dabei durch Beilagscheiben am Probenhalter festgesetzt. An diesem Punkt führt der Wechselstrom durch den Signalleiter bei

einer Anregungsleistung von $P = 1 \text{ W}$ zu einem alternierenden Magnetfeld von $50 \mu\text{T}$. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die beiden Masseleitungen zusammen einen entgegengesetzten Strom gleicher Stärke tragen. Bei einem Abstand der Mittelpunkte von Signal- und Masseleitungen von $1,9 \text{ mm}$ ergibt sich insgesamt ein Beitrag von $-6 \mu\text{T}$, sodass letztendlich ein Anregungsfeld von $B_1 = 44 \mu\text{T}$ resultiert. Analog berechnet man für die maximale Leistung von 20 W eine Anregungsfeldstärke von $195 \mu\text{T}$. Im Experiment können also Werte von B_1 erreicht werden, die vergleichbar mit den Hyperfeinfeldern in organischen Halbleitern sind.

Aufgrund der Tatsache, dass die Breite des OLED-Pixels ($\approx 1,1 \text{ mm}$) vergleichbar mit W ist, treten an den Rändern des Pixels signifikante Beiträge des Anregungsfeldes in z -Richtung auf. Über das ganze Pixel gemittelt kann man ihren Betrag mit $\frac{B_{1,z}}{B_1} \approx \frac{1}{4}$ abschätzen. Der Vektorbetrag von $\vec{B}_1$ variiert dagegen über die Breite des Pixels nur um etwa 2% . Entlang der x -Achse treten keine derartigen Feldkomponenten auf, da die Leiterbahnen deutlich länger als die Ausdehnung des Pixels sind. Zur effektiven Anregung von Magnetresonanz muss $\vec{B}_1$ senkrecht auf $\vec{B}_0$ stehen. Für die in diesem Kapitel präsentierten Experimente gilt stets $\vec{B}_0 \parallel \hat{x}$. Damit stehen alle Komponenten des Anregungsfeldes senkrecht zum statischen Feld, sodass die Inhomogenität in der Richtung von $\vec{B}_1$ keine Rolle spielt.

Beim Einsatz des koplanaren Wellenleiters für Magnetresonanzexperimente ist zu beachten, dass dieser näherungsweise linear polarisierte Anregung erzeugt. Da sich linear polarisiertes Licht als Überlagerung von links- und rechtszirkularen Beiträgen darstellen lässt, enthält die Anregungsstrahlung also Photonen beider Helizitäten. Daher sind die Resonanzspektren im Idealfall symmetrisch um $B_0 = 0$ mit Peaks bei $\pm B_{\text{EPR}}$.

3.3.2 Elektrisch detektierte und optisch detektierte Magnetresonanz

Das konzeptionell einfachste Experiment zur Magnetresonanz lässt sich analog zu den vorangegangenen Untersuchungen der statischen Magnetfeldeffekte durchführen: Abbildung 3.15a) zeigt den Magnetowiderstand und die MEL einer SyPPV-OLED, nun allerdings unter kontinuierlicher (CW, von engl. *continuous wave*) Hochfrequenzanregung. Die verwendete Frequenz liegt bei 280 MHz , die Anregungsleistung beträgt 8 W .

Während Linienform und Effektamplitude im Vergleich zu Abb. 3.8 unverändert bleiben, beobachtet man sowohl im Magnetowiderstand als auch in der MEL resonante Peaks, die den statischen Magnetfeldeffekten überlagert sind. Die Detektion der Magnetresonanz im Widerstand bzw. in der Leitfähigkeit des Bauteils bezeichnet man als „elektrisch detektierte Magnetresonanz“ (EDMR), bei der Messung in der Lumineszenz spricht man von „optisch detektierter Magnetresonanz“ (ODMR).

Gemäß der EPR-Bedingung Gl. 3.4 treten die Resonanzsignale für $f = 280 \text{ MHz}$ etwa bei $B_0 = \pm 10 \text{ mT}$ auf. Weiterhin sind die Resonanzpeaks den statischen Effekten entgegen gerichtet: So verringern statische externe Magnetfelder den Widerstand, im Resonanzfall wird dieser aber wieder leicht erhöht. Dies wird erklärt durch die Inter-

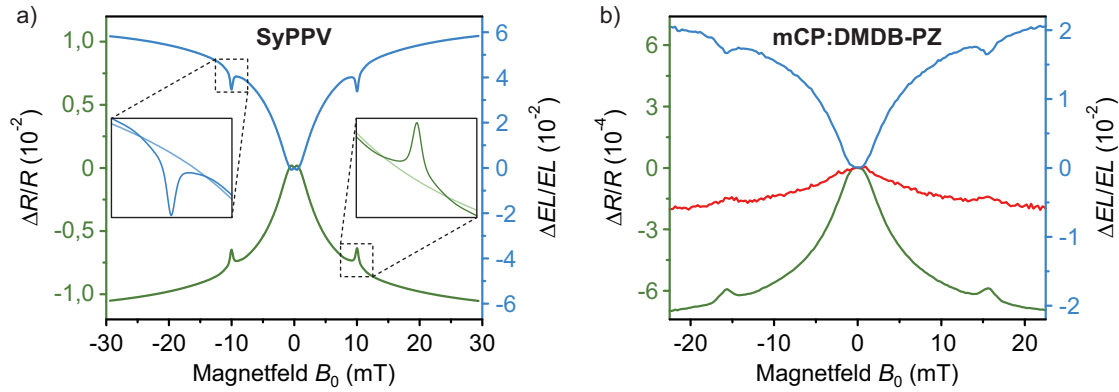


Abbildung 3.15: Magnetresonanz unter kontinuierlicher Hochfrequenzanregung. a) MR (grün) und MEL (blau) einer SyPPV-OLED bei einer Anregungsfrequenz von $f = 280$ MHz und einer Leistung von $P = 8$ W bei $I = 100$ µA. Die Resonanzpeaks liegen bei $B_0 = \pm 10$ mT. In den Insets ist die Verschiebung der Signale gegenüber den Daten in Abb. 3.8 ohne Hochfrequenzanregung (hellgrün bzw. hellblau) verdeutlicht. b) Messung an mCP:DMDDB-PZ mit $f = 440$ MHz, $P = 20$ W und $I = 500$ µA mit Resonanzen bei $B_0 = \pm 15,7$ mT. Der Singulett-Kanal ist in Blau, der Triplett-Kanal in Rot dargestellt. Sowohl für statische als auch für resonante Magnetfeldeffekte wird eine Antikorrelation zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz beobachtet.

pretation der Magnetresonanz als zusätzlichen Kanal der Mischung zwischen Singulett- und Triplett-Spinzuständen von Ladungsträgerpaaren: Die durch das statische Magnetfeld unterdrückte Mischung wird, wie in Abschnitt 2.3.3 erläutert, durch die resonante Anregung wieder ermöglicht. Bei analogen Messungen mit den anderen fluoreszierenden Emittern h-MEHPV und d-MEHPV beobachtet man qualitativ dasselbe Verhalten; die Ergebnisse sind in Anhang D aufgeführt.

Dual emittierende Materialien sind besonders geeignet, um die resonante Mischung zwischen Singulett- und Triplettzuständen zu veranschaulichen [167, 168]. Abbildung 3.15b) zeigt die simultane Messung des Magnetowiderstandes und der Elektrofluoreszenz bzw. -phosphoreszenz unter kontinuierlicher Hochfrequenzanregung an einer mCP:DMDDB-PZ-OLED. Zur besseren Sichtbarkeit der resonanten Effekte wurde die Leistung zu 20 W und die Frequenz zu 440 MHz gewählt, sodass sich ein Resonanzfeld von 15,7 mT ergibt. Die Stromstärke beträgt 500 µA. Auch hier sind in allen drei Kanälen Resonanzpeaks zu beobachten, die den statischen Magnetfeldeffekten entgegenwirken. Dabei ist besonders die Antikorrelation der resonanten Effekte in der Singulett- und Triplett-MEL zu beachten. Dies zeigt, dass im Resonanzfall tatsächlich eine Mischung zwischen Singulett- und Triplett-Spinzuständen der Ladungsträgerpaare erfolgt und sich das Gleichgewicht der Spinzustände zugunsten der Triplettmannigfaltigkeit verschiebt.

Die Amplitude der resonanten Änderung von Widerstand und EL-Intensität wird durch das Zusammenspiel der Anregungsfeldstärke $B_1 \propto \Omega_R$ mit der Kinetik von Generation, Rekombination, Dissoziation und Spinrelaxation bestimmt [57, 93]. Da, wie bereits ausgeführt, die entsprechenden Raten bisher nicht eindeutig bestimmt werden konnten und

noch Gegenstand der Forschung sind, soll der Fokus der Betrachtungen nicht auf der Amplitude der resonanten Effekte liegen.

Eine präzise, quantitative Analyse der Resonanzpeaks in Abb. 3.15 wird erschwert durch die Überlagerung von resonanten und statischen Magnetfeldeffekten. Prinzipiell wäre die Bildung der Differenz von Signalen mit und ohne Hochfrequenzanregung möglich, wie in [174] und Anhang D gezeigt. In der vorliegenden experimentellen Anordnung kommt es allerdings durch die Hochfrequenzanregung bei hohen Leistungen zu einem Wärmeeintrag ins Bauteil, was zu signifikanten RF-induzierten, aber nichtresonanten Widerstands- und Lumineszenzänderungen führt, wie in den Insets von Abb. 3.15a) gezeigt ist.

Um allein auf die resonanten Effekte sensitiv zu sein und so eine genauere Charakterisierung der Resonanzspektren zu ermöglichen, wird die Lock-in-Messtechnik verwendet. Zu diesem Zweck wird die Amplitude des RF-Signals mit einer festen Frequenz moduliert, die deutlich geringer ist als die Anregungsfrequenz und die inverse Zeitskala, auf der sich das durch die RF-Anregung modifizierte Gleichgewicht im Bauteil einstellt ($\sim$ MHz) [57]. Diese Modulationsfrequenz wird zur vollständigen Rechteckmodulation des Signals der RF-Anregung genutzt und beträgt in dieser Arbeit, wo nicht anders angegeben, $f_{\text{mod}} = 232$ Hz. Effektiv entspricht dies einem periodischen Ein- und Ausschalten der Hochfrequenzanregung mit f_{mod} .

Im für diese Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau wird die Lock-in-Detektion folgendermaßen umgesetzt: Vom internen Oszillator eines Stanford Research Systems SR830 DSP Lock-in-Verstärkers wird ein Referenzsignal der Frequenz f_{mod} erzeugt, welches zur Modulation der Anregungsleistung an den Hochfrequenzgenerator und zur phasensensitiven Detektion an bis zu zwei weitere Lock-in-Verstärker weitergegeben wird. Für die Messung werden das Signal der OLED-Spannung sowie der Fluoreszenz- und ggf. der Phosphoreszenzintensität in jeweils einen Lock-in-Verstärker eingespeist. Dort findet eine Multiplikation des modulierten Spannungs- bzw. EL-Signals mit dem Referenzsignal statt, sodass nur Signalkomponenten bei f_{mod} zum Ergebnis beitragen. Das vom Lock-in-Verstärker gemessene Signal lässt sich also auf die mit f_{mod} modulierte Hochfrequenzanregung zurückführen und weist, bei angemessener Wahl der Messparameter, insbesondere keine Sensitivität auf statische Beiträge auf. Somit kann die Überlagerung von statischen und resonanten bzw. RF-induzierten Magnetfeldeffekten im Messsignal vermieden werden. Zusätzlich resultiert durch diese Frequenzselektivität der Lock-in-Detektion eine drastische Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, da nur noch Rauschbeiträge bei f_{mod} in das Messsignal eingehen. In Anhang C findet sich ein Schema des hier beschriebenen Aufbaus.

Neben der Amplitude liefert die Lock-in-Detektion auch Information über die Phasenlage des Messsignals in Bezug auf das Referenzsignal, welche durch zeitliche Verzögerungen bei der Weiterleitung des Signals, aber auch durch die interne Zeitdynamik der untersuchten Effekte beeinflusst werden kann. Daher lässt sich ein Messpunkt des Lock-in-Verstärkers als Punkt in der komplexen Zahlenebene verstehen, der durch zwei Werte beschrieben wird: Dies sind entweder die beiden Komponenten X und Y oder der Betrag R und die Phase ϕ . Dementsprechend werden auch die Kanäle des Lock-in-Verstärkers bezeichnet.

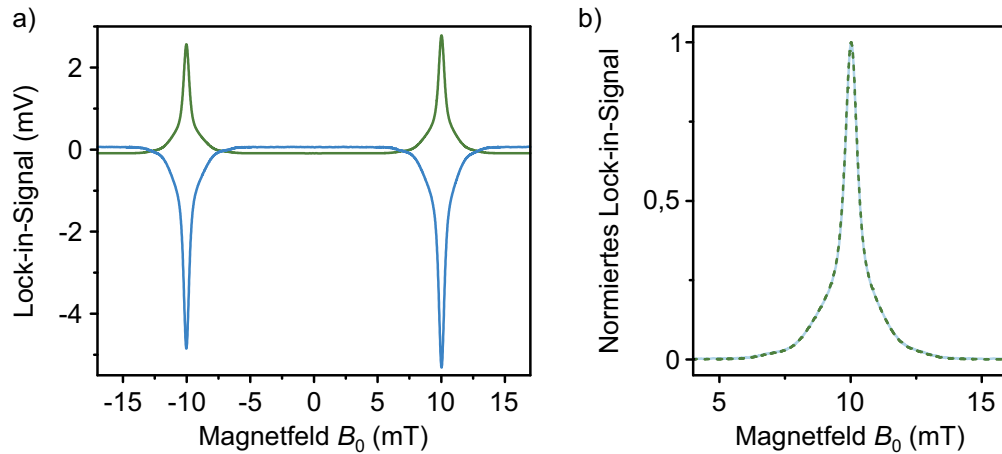


Abbildung 3.16: Lock-in-detektierte Magnetresonanz an SyPPV. Die Hochfrequenzanregung bei $f = 280$ MHz und $P = 8$ W unterliegt einer vollständigen Rechteckmodulation bei $f_{\text{mod}} = 232$ Hz. a) Sowohl in der EDMR (grün) als auch in der ODMR (blau) sind aufgrund der Lock-in-Detektion lediglich die Resonanzpeaks zu sehen. b) zeigt normierte Resonanzspektren. Zur besseren Sichtbarkeit wurde die Farbgebung verändert.

Für fluoreszierende Emittoren ist die Zeitdynamik des Signals deutlich schneller als f_{mod} , sodass es möglich ist, das gesamte Signal ausschließlich in einem Kanal zu detektieren. Dazu wird entweder die Phasenlage vor der Messung entsprechend eingestellt oder das Signal im Nachhinein durch Anwendung einer 2D-Drehmatrix transformiert.

Diese Messtechnik wird nun zur Detektion der Magnetresonanz in den bereits eingeführten Materialsystemen angewendet. Dabei kommt für die elektrische Detektion ein Lock-in-Verstärker vom Typ Stanford Research Systems SR830 DSP zum Einsatz, zur Messung der Fluoreszenz und ggf. der Phosphoreszenz werden ein Stanford Research Systems SR850 und ein Princeton Applied Research 5110 verwendet. In Abbildung 3.16 sind Messungen von EDMR und ODMR mittels Lock-in-Detektion an SyPPV unter ansonsten gleichen Bedingungen wie in Abb. 3.15a) gezeigt. Bei $B_0 = \pm 10$ mT sind Resonanzpeaks sowohl im elektrischen als auch im optischen Detektionskanal zu sehen, ihr Vorzeichen stimmt mit dem der CW-Messungen überein. Außerhalb der Resonanz hingegen ist das Signal flach, da wie oben ausgeführt nur die RF-induzierten Effekte bei $f_{\text{mod}} = 232$ Hz, nicht aber die statischen Magnetfeldeffekte, beitragen. Auch die deutliche Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses im Vergleich zu Abb. 3.15 ist klar ersichtlich.

Weiterhin erkennt man, dass fernab der Resonanz das Messsignal von null abweicht, wobei dieser Offset typischerweise für den elektrischen Kanal größer ausfällt als für den optischen (vgl. Abb. 3.16a). Als Ursache hierfür können zwei Beiträge identifiziert werden: Zum einen erfolgt durch die modulierte Hochfrequenzanregung ebenfalls eine Modulation der Proben temperatur bei f_{mod} . Wenn auch auf der Zeitskala einiger Millisekunden sicherlich kein thermisches Gleichgewicht erreicht wird, so kommt es durch die Temperaturänderung doch zu periodischen Änderungen des Widerstandes und der EL-Intensität

der OLED, welche zum EDMR- bzw. ODMR-Signal beitragen. Zum anderen besitzen die Zuleitungen für die Spannungsversorgung der OLED eine endliche Induktivität, sodass die Modulation des Anregungsfeldes zu einer induktiven Einkopplung führt. Die entsprechende Induktionsspannung hat bei Konstantstrombedingungen nur einen Einfluss auf den elektrischen Detektionskanal, weswegen hier gewöhnlich ein größerer Offset beobachtet wird. Im Folgenden wird dieser Offset zum Zweck der besseren Interpretierbarkeit der Messungen schlicht von den Rohdaten subtrahiert.

Die Linienformen von EDMR und ODMR sind in SyPPV nahezu identisch, wie mittels der normierten Darstellung in Abb. 3.16b) zu sehen ist. Daher soll im Folgenden der Fokus auf der elektrisch detektierten Magnetresonanz liegen.

Mit der so erreichten Signalqualität ist nun eine quantitative Analyse der Linienform möglich. In Abb. 3.16 sind zwei Komponenten der Resonanzlinie mit unterschiedlicher Breite erkennbar. Diese sind darauf zurückzuführen, dass die Hyperfeinfeldverteilungen für Elektronen und Löcher im organischen Halbleiter durch Gaußfunktionen mit unterschiedlichen Standardabweichungen charakterisiert sind. Gemäß $\vec{B}_s = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{hyp}}$ äußert sich dies bei gegebener Anregungsfrequenz in unterschiedlichen Verteilungen der lokalen Resonanzfelder für Elektronen und Löcher⁴. Auf dieser Grundlage ist eine Bestimmung der Standardabweichung der Hyperfeinfeldverteilungen, welche Elektronen und Löcher in einem Material erfahren, durch Anpassung der Resonanzspektren mit der Summe zweier Gaußfunktionen möglich [153, 162, 177].

Die auf Fläche eins normierte Gaußfunktion ist gegeben durch

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.6)$$

wobei μ den Mittelwert der Verteilung und σ ihre Standardabweichung bezeichnen. Die volle Halbwertsbreite (FWHM, von engl. *full width at half maximum*) ist mit σ über $\text{FWHM} = 2\sqrt{2\ln 2} \cdot \sigma \approx 2,355 \cdot \sigma$ verknüpft.

Ein Magnetresonanzspektrum als Superposition zweier Gaußkurven kann somit durch

$$\begin{aligned} DG(B_0) = y_0 + & \frac{A}{\Delta B_1 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(B_0 - B_{\text{EPR}})^2}{2\Delta B_1^2}\right) \\ & + \frac{A}{R\Delta B_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(B_0 - B_{\text{EPR}})^2}{2\Delta B_2^2}\right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

als Funktion des statischen externen Magnetfeldes B_0 beschrieben werden. ΔB_1 und ΔB_2 bezeichnen dabei die beiden Linienbreiten der Gaußfunktionen mit $\Delta B_1 > \Delta B_2$. Sie charakterisieren die Standardabweichungen der Hyperfeinfeldkomponenten entlang

⁴Die Tatsache, dass das Resonanzspektrum aus zwei klar unterscheidbaren Verteilungen zusammengesetzt ist, stützt die Hypothese, dass die Konstituenten der Ladungsträgerpaare entgegengesetzte Ladungen tragen anstatt gleichnamige, wie im Rahmen des Bipolaron-Mechanismus angenommen. Dass das Resonanzsignal tatsächlich von Ladungsträgerpaaren herrührt, und nicht etwa von der Überlagerung verschiedener Triplet-Exziton-Polaron-Resonanzen, wird anschaulich durch das *spin beating* bei hohen Anregungsfeldstärken demonstriert [137, 153, 162].

$\vec{B}_0$ für Elektronen und Löcher, wobei eine Zuweisung der Ladungsträgerart zu ΔB_i nicht ohne weiteres möglich ist. Mit y_0 und A lassen sich Offset und Fläche des Spektrums angeben. Das Verhältnis der Flächen der beiden Gaußfunktionen ist durch den Parameter R gegeben. Wenn bei der Aufnahme eines Resonanzspektrums insgesamt eine identische Anzahl von Elektronen und Löchern in Resonanz kommt, so würde man $R = 1$ erwarten. Gemeinhin findet man allerdings abweichende Werte zwischen 0,1 und 10, deren Ursache materialabhängig und noch nicht vollständig verstanden ist [155, 210, 211].

Zu beachten ist, dass beide Gaußkurven denselben Mittelwert, das Resonanzfeld B_{EPR} , besitzen. Dies ist für Magnetfelder der Größenordnung 10 mT eine gute Näherung [155], bei deutlich höheren [155, 178] oder deutlich geringeren Feldern können jedoch Abweichungen auftreten. Aufgrund geringfügiger Unterschiede im g -Faktor von Elektronen und Löchern tritt bei Feldern der Größenordnung 1 T eine Verschiebung der zugehörigen Resonanzlinien gegeneinander auf. Diese kommt durch Unterschiede in der schwachen, aber dennoch vorhandenen Spin-Bahn-Kopplung für Elektronen und Löcher zustande, welche auf die verschiedene Form der elektronischen Wellenfunktionen und unterschiedliche Positionen der Ladungsträger auf dem Molekül zurückzuführen sind [155, 178]. Bei sehr geringen Magnetfeldern dagegen muss der vektorielle Charakter der Gleichung $\vec{B}_s = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{hyp}}$ berücksichtigt werden. Sobald die Hyperfeinfelder einen signifikanten Anteil von $\vec{B}_s$ ausmachen, führen deren transversale Komponenten zu einer Verzerrung der Linienform und einer Verschiebung des Maximums, welche für die Gaußfunktion mit der größeren Standardabweichung stärker ausfällt. Eine genauere Betrachtung dieses Problems ist in Anhang B gegeben. Hier sei nur zusammenfassend festgehalten, dass im Bereich von $B_0 = 10$ mT die Resonanzspektren in sehr guter Näherung als Superposition von zwei Gaußfunktionen mit identischem Zentrum beschrieben werden können.

Basierend auf diesen Überlegungen wird die Superposition zweier Gaußkurven an ein gemessenes Magnetresonanzspektrum angefitet, um die Resonanzposition sowie die Standardabweichungen der Hyperfeinfeldverteilungen für Elektronen und Löcher zu bestimmen. In Abbildung 3.17a) ist ein EDMR-Spektrum, aufgenommen an einer SyPPV-OLED bei $f = 280$ MHz, sowie der dazugehörige Fit mit Gl. 3.7 gezeigt. Weiterhin sind die einzelnen Gaußfunktionen durch gestrichelte Linien angedeutet. Die Messung wurde bei einer Anregungsleistung von $P = 20$ mW, was in etwa $B_1 = 6$ μ T entspricht, durchgeführt, um eine leistungsabhängige Verbreiterung⁵ zu vermeiden. Man findet eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messergebnis und Fit. Geringfügige Abweichungen sind zum einen auf die Verzerrung der Linie durch transversale Hyperfeinfelder, aber vor allem auf die Tatsache zurückzuführen, dass SyPPV ein Copolymer ist (vgl. Abschnitt 3.1.2) und damit mehr als zwei Hyperfeinfeldverteilungen existieren dürften.

Aus der Anpassung der Spektren mit Gl. 3.7 erhält man die beiden Linienbreiten zu $\Delta B_1 = 0,996(5)$ mT und $\Delta B_2 = 0,1859(6)$ mT. Der R -Parameter für das Flächenverhältnis ergibt sich zu $R = 1,77 \pm 0,02$. Diese Werte stimmen gut mit den Ergebnissen in [210] überein, welche aus einem globalen Fit mehrerer EDMR-Messungen bei un-

⁵Die Leistungsabhängigkeit der Linienform wird in Abschnitt 5.1.2 eingehend diskutiert. Hier sei nur festgestellt, dass zur Extraktion der Hyperfeinfelder das Anregungsfeld B_1 deutlich geringer als die zu untersuchende Linienbreite sein sollte.

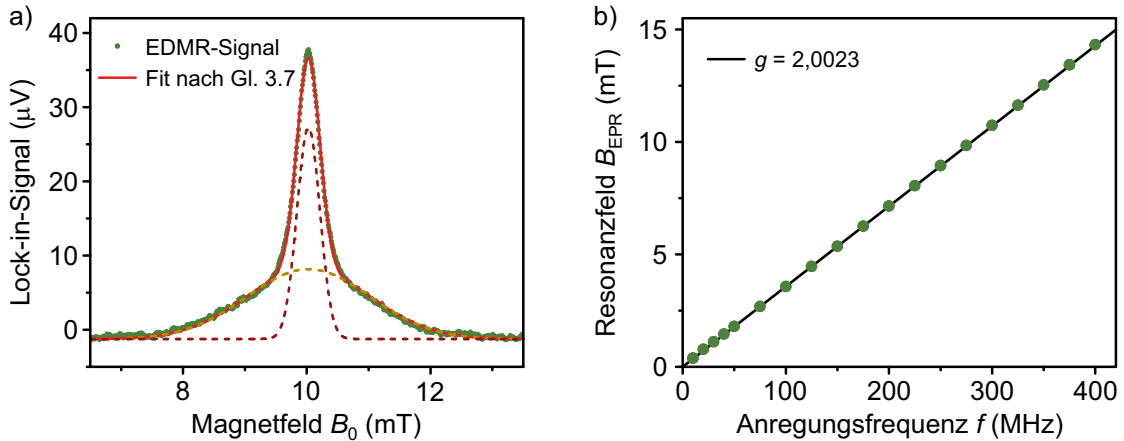


Abbildung 3.17: Charakterisierung von SyPPV durch elektrisch detektierte Magnetresonanz. a) EDMR-Spektrum, aufgenommen bei $f = 280$ MHz und $P = 20$ mW (grün) mit Doppelgaußfit nach Gl. 3.7 (rot). Die einzelnen Gaußfunktionen sind als gestrichelte Linien dargestellt. b) Frequenzabhängigkeit des Resonanzfeldes in SyPPV, gemessen bei $P = 8$ W. Die Daten werden gut durch die Resonanzbedingung Gl. 3.4 mit dem g -Faktor für das freie Elektron $g_0 \approx 2,0023$ beschrieben. Die Fehlerbalken aufgrund statistischer Fehler in b) sind kleiner als die Symbole.

verschiedenen Anregungsleistungen extrahiert wurden. Dabei ist zu beachten, dass die Definitionen der relevanten Parameter in [210] von den oben verwendeten abweichen. Die Frequenzabhängigkeit des Resonanzfeldes B_{EPR} ist durch Gl. 3.4 gegeben. Dieses kann entweder durch einen Fit mit Gl. 3.7 oder in guter Näherung durch Ablesen bestimmt werden. In Abb. 3.17b) ist das Resonanzfeld für Frequenzen von 10 MHz bis 400 MHz aufgetragen. Die Fehlerbalken sind deutlich kleiner als die Datenpunkte, der relative Fehler ist stets kleiner als 1 %. Man erkennt den erwarteten linearen Anstieg des Resonanzfeldes mit f gemäß Gl. 3.4, der mit einem g -Faktor nahe dem Wert für das freie Elektron ($g_0 \approx 2,0023$) vereinbar ist. Auf eine genauere Bestimmung des g -Faktors wird hier verzichtet, da der systematische Fehler in der Magnetfeldkalibration größer als die zu erwartenden Abweichungen von g_0 ist. Die Resonanzfeldstärke B_{EPR} ist in erster Näherung unabhängig von B_1 . Abweichungen davon werden in Abschnitt 5.2.4 diskutiert.

3.3.3 Bestimmung der Hyperfeinfelder in h-MEHPV und d-MEHPV

Es bietet sich an, die oben für SyPPV beschriebene Methode zur Ermittlung der Hyperfeinfelder auch für das Materialsystem h-/d-MEHPV anzuwenden. Da in d-MEHPV 97 % der Wasserstoffkerne durch Deuteronen ersetzt sind, ist eine deutliche Reduzierung der Breite der Hyperfeinfeldverteilungen zu erwarten. Genauer sollte die Standardabweichung der gaußförmigen Verteilung jeder Komponente des Hyperfeinfeldes im Vergleich

zu h-MEHPPV um den Faktor 3,26 abnehmen, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Für den mittleren Betrag der Hyperfeinfelder sollte dagegen eine Änderung um den Faktor 4 resultieren [94].

Ähnliche Vergleiche der Magnetresonanz-Linienbreite für verschiedene Isotopologe von OLED-Emittern wurden bereits in der Vergangenheit durchgeführt, wie etwa an teilweise deuteriertem DOO-PPV [55] und an vollständig deuteriertem Alq₃ [198]. In [162] wurde bereits h-MEHPPV mit teildeuteriertem MEHPPV verglichen. Allerdings beobachtete man stets eine deutlich geringere Änderung der Linienbreite als erwartet, was an der unvollständigen Deuterierung und an anderen Verbreiterungsmechanismen wie der Spin-Bahn-Wechselwirkung [198] oder hohen Anregungsfeldern B_1 [162] liegen mag. Mit dem nun vorliegenden d-MEHPPV ist nun erstmals ein Vergleich der Magnetresonanz zwischen einem protonierten und einem vollständig deuterierten Polymer möglich, bei dem die Form und Breite der Resonanzlinie tatsächlich durch die Hyperfeinwechselwirkung dominiert ist.

Abbildung 3.18 zeigt links EDMR- und ODMR-Spektren von h-MEHPPV (a) sowie von d-MEHPPV (c), die bei $f = 280$ MHz und $P = 10$ W durch Lock-in-Detektion mit $f_{\text{mod}} = 232$ Hz aufgenommen wurden. Hier ist bereits eine deutliche Verringerung der Linienbreite für d-MEHPPV zu erkennen. Zudem spiegelt sich die im Allgemeinen kleinere Leuchtkraft von d-MEHPPV-OLEDs im vergleichsweise schwachen ODMR-Signal wider. Zur quantitativen Analyse der Linienform wird wiederum die Anregungsleistung so minimiert, dass noch eine zuverlässige Anpassung der EDMR-Spektren mittels der Superposition zweier Gaußfunktionen möglich ist (Abb. 3.18b, d).

Für h-MEHPPV wurde eine Anregungsleistung von $P = 63$ mW gewählt, was einem Anregungsfeld von etwa $B_1 = 11$ μ T entspricht. Aus der Anpassung der Resonanzlinie mit Gl. 3.7 ergibt sich dann $\Delta B_1 = 0,862(42)$ mT und $\Delta B_2 = 0,186(10)$ mT sowie ein Flächenverhältnis von $R = 2,5 \pm 0,3$. Aufgrund der geringeren Linienbreite in d-MEHPPV wurde hier die Stärke der Anregung noch weiter auf $P = 3$ mW bzw. $B_1 = 2,5$ μ T reduziert. Hier erhält man $\Delta B_1 = 0,288(10)$ mT sowie $\Delta B_2 = 0,091(11)$ mT. Der R -Wert beträgt $6,3 \pm 1,5$. Diese Ergebnisse sind in [212] veröffentlicht und stimmen sehr gut mit unabhängig davon erzielten Resultaten in [100, 155, 178] überein. In Tabelle 3.1 sind die Werte für SyPPV, h-MEHPPV und d-MEHPPV zusammengefasst.

Damit ergibt sich eine Reduzierung von ΔB_1 um den Faktor $\frac{\Delta B_{1,h}}{\Delta B_{1,d}} = 2,99$ bzw. von ΔB_2 um den Faktor 2,04. Besonders für die breitere Linie ist dieses Verhältnis nahe dem Wert von 3,26, der aufgrund des Verhältnisses der nuklearen magnetischen Momente von Wasserstoff und Deuterium zu erwarten wäre. Die Tatsache, dass besonders bei der schmalen Linie noch eine signifikante Abweichung von diesem Wert besteht, lässt darauf schließen, dass noch weitere, von der Hyperfeinkopplung unabhängige Linienverbreiterungsmechanismen zu berücksichtigen sind. Systematische Beiträge sind vor allem aufgrund von Inhomogenitäten des externen Magnetfeldes auf der Größenskala des OLED-Pixels zu erwarten – für $B_0 = 10$ mT liefert eine Simulation der Spulengeometrie eine Inhomogenität von der Größenordnung 10 μ T über die Fläche des Pixels – sowie durch verbleibende Leistungsverbreiterung von etwa 11 μ T für h-MEHPPV bzw. 2,5 μ T für d-MEHPPV. Zudem sollten auch die Verteilung der Intrapaar-Abstände der Ladungsträger und die

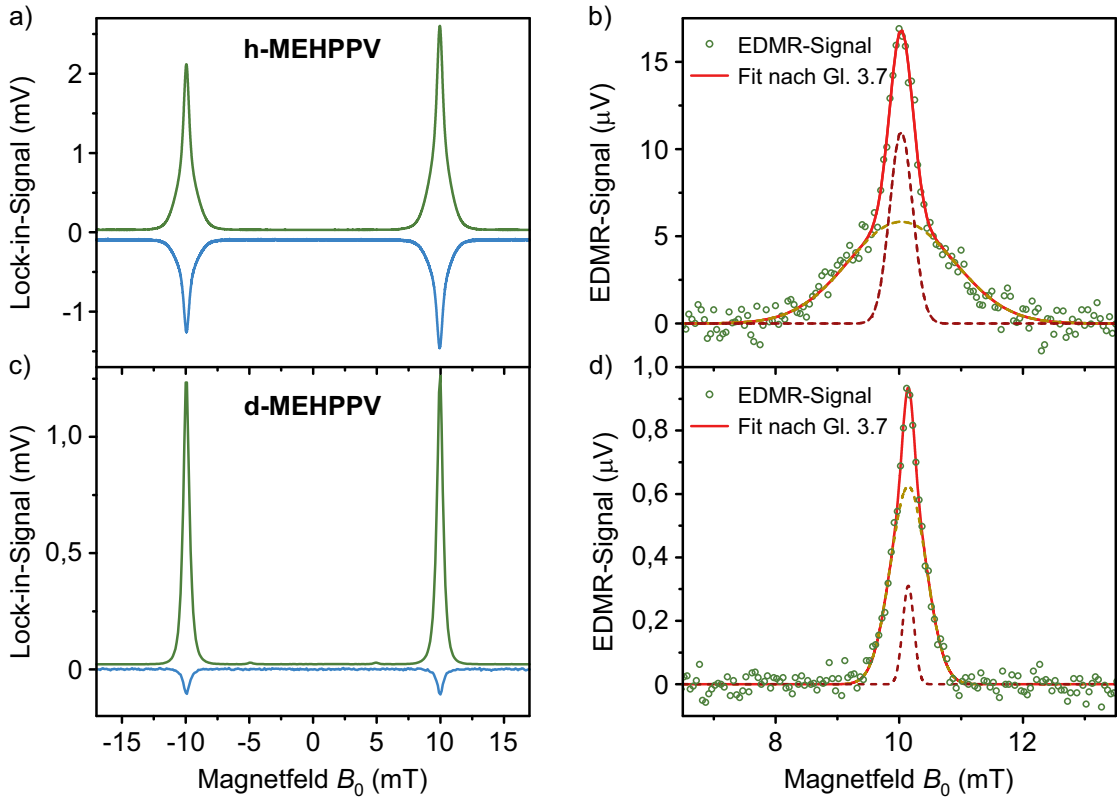


Abbildung 3.18: Lock-in-detektierte Magnetresonanz in MEHPPV. Alle Messungen wurden bei $f = 280$ MHz und $I = 100$ μ A durchgeführt. a) EDMR (grün) und ODMR (blau) in h-MEHPPV bei $P = 10$ W. b) EDMR-Spektrum bei 63 mW (grün) mit Anpassung durch eine Doppelgaußfunktion (rot). Die einzelnen Gaußkurven sind als gestrichelte Linien dargestellt. c) EDMR und ODMR von d-MEHPPV bei 10 W. d) EDMR-Spektrum mit Doppelgaußfit, aufgenommen bei $P = 3$ mW.

damit einhergehende Verteilung der Stärke von Dipol-Dipol- und Austauschwechselwirkung einen Beitrag zur Linienbreite verursachen [86, 100]. Da all diese Mechanismen ΔB_1 und ΔB_2 von h-MEHPPV und d-MEHPPV im gleichen absoluten Maße betreffen, wird besonders das Verhältnis der beiden schmalen Linienbreiten davon beeinflusst.

Darüber hinaus gelang in [155] durch die Kombination von Dichtefunktionaltheorie mit EDMR-Experimenten bei statischen Magnetfeldern bis zu 12 T für das Materialsystem MEHPPV die Zuweisung der breiten Gaußkurve des Resonanzspektrums zum Elektron und der schmalen Linie zum Loch. Daraus ergibt sich, dass die Wellenfunktionen von Löchern stärker delokalisiert sind als diejenigen von Elektronen, da so aufgrund der größeren Anzahl von Kernspins, deren Hyperfeinkopplung berücksichtigt werden muss, ein geringerer Wert für die Standardabweichung ΔB resultiert [153, 155]. Dieses Resultat ist im Einklang mit Ergebnissen in [154] für die Polymere P3HT, MEHPPV und PFO, die die Autoren durch die Analyse von statischen Magnetfeldeffekten erhielten.

Tabelle 3.1: Übersicht über die Linienform der EDMR-Spektren für die verwendeten fluoreszierenden Emitttermaterialien.

Material	ΔB_1 (mT)	ΔB_2 (mT)	R
SyPPV	$0,996 \pm 0,005$	$0,1859 \pm 0,0006$	$1,77 \pm 0,02$
h-MEHPPV	$0,862 \pm 0,042$	$0,186 \pm 0,010$	$2,5 \pm 0,3$
d-MEHPPV	$0,288 \pm 0,010$	$0,091 \pm 0,011$	$6,3 \pm 1,5$

3.3.4 Magnetfeldsensitivität

Die hohe Signalqualität der Lock-in-detektierten Magnetresonanz, besonders der EDMR, in Verbindung mit der inhärenten Kalibration von B_0 durch die EPR-Bedingung Gl. 3.4 motiviert auch für die resonanten Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden die Frage nach einer möglichen Eignung als Magnetfeldsensor. Im Gegensatz zu den statischen Effekten liegt der Vorteil darin, dass das Auftreten der Magnetresonanz nicht von den genauen Materialeigenschaften oder zeitlich veränderlichen Effekten wie der Degradation abhängt, sondern lediglich von der Anregungsfrequenz f bei gegebenem äußeren Magnetfeld B_0 . Bereits in [174] konnte durch die Messung der magnetfeldmodulierten EDMR an einer h-MEHPPV-OLED eine spektrale Sensitivität von $50 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ demonstriert werden. Von den in dieser Arbeit untersuchten Emitttermaterialien bietet sich d-MEHPPV aufgrund der schmalen Resonanzspektren besonders als Benchmark an.

In Abbildung 3.19a) ist ein EDMR-Spektrum von d-MEHPPV gezeigt, welches bei einer Anregungsfrequenz von $f = 200 \text{ MHz}$ und einer Leistung von $P = 10 \text{ W}$ aufgenommen wurde. Die Sweepgeschwindigkeit, mit der während der Messung das externe Magnetfeld verändert wurde, betrug $r_B = 0,2 \text{ mT s}^{-1}$. Ein linearer Fit an die Hochfeldflanke der Resonanzlinie ergibt eine Steigung von etwa $3,1 \text{ mV mT}^{-1}$. Mithilfe von Abb. 3.19b) kann das Rauschniveau abgeschätzt werden. Gezeigt ist ein Bereich der Messung aus a), in dem das Signal fernab der Resonanz flach verläuft. Man erkennt an den diskreten Signalwerten, dass die Auflösungsgrenze des Lock-in-Verstärkers erreicht wird, wenn gleichzeitig auch die Magnetresonanz mit ihrer hohen Signalamplitude erfasst werden soll. Anhand der Daten lässt sich für das Rauschniveau eine Obergrenze von $1 \text{ } \mu\text{V}$ abschätzen. Somit können im Bereich der Resonanz Magnetfeldunterschiede von 325 nT aufgelöst werden, was unter Einbeziehung der Sweepgeschwindigkeit eine spektrale Magnetfeldsensitivität von $13 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ ergibt. Gegenüber dem Ergebnis aus [174] stellt dies eine Verbesserung um etwa den Faktor 4 dar.

Mit der beschriebenen Vorgehensweise lässt sich für die EDMR in SyPPV-OLEDs eine spektrale Sensitivität von $48 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ ermitteln. Damit ist die Magnetfeldsensitivität durch Messung der Magnetresonanz gegenüber derjenigen auf Grundlage des statischen Magnetowiderstandes um den Faktor 50 erhöht (vgl. Abschnitt 3.2.4). Berücksichtigt man nur die Kennzahl der spektralen Magnetfeldsensitivität, bleibt jedoch auch die Lock-in-detektierte Messung der EDMR hinter etablierten Konzepten für Magnetfeldsensoren zurück.

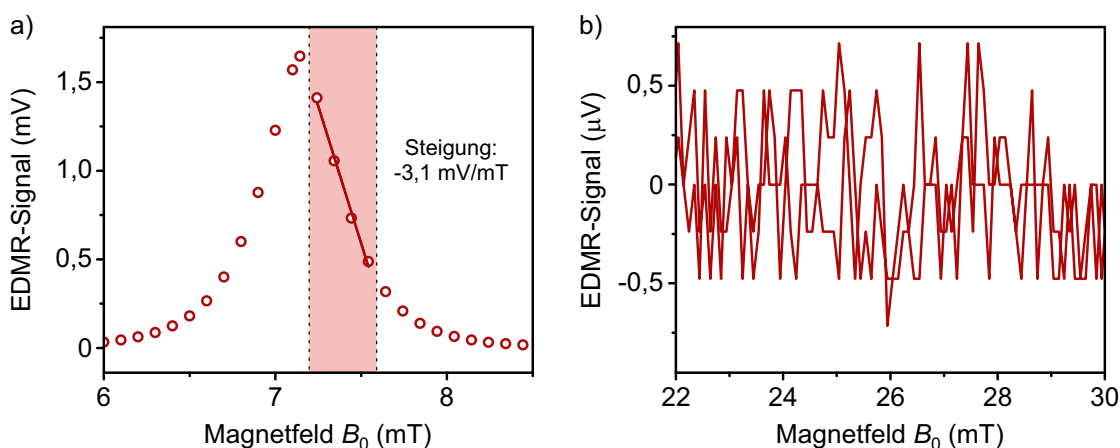


Abbildung 3.19: Bestimmung der Magnetfeldsensitivität der EDMR in einer d-MEHPPV-OLED. a) Resonanzlinie für $f = 200 \text{ MHz}$ und $P = 10 \text{ W}$. Eine lineare Anpassung der vier Punkte innerhalb des markierten Bereichs liefert eine Steigung von $-3,1 \text{ mV mT}^{-1}$. b) Ausschnitt desselben EDMR-Spektrums bei höheren externen Magnetfeldern zur Abschätzung des Rauschniveaus.

Auch durch Magnetresonanzexperimente werden also die Vorhersagen des Radikalpaarmodells bestätigt. Insbesondere veranschaulicht die Antikorrelation von statischen und resonanten Magnetfeldeffekten, dass mittels der Magnetresonanz die durch externe Felder unterdrückte Mischung zwischen Singulett- und Triplett-Paarzuständen teilweise wieder ermöglicht wird. Durch die gleichzeitige Beobachtung der ODMR in der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz dualer Emitter wird ersichtlich, wie durch resonante Anregung effektiv Singulett- in Triplett-Ladungsträgerpaare umgewandelt werden. Zuletzt stellt die Analyse der Resonanzlinienform ein wichtiges Mittel dar, um die Hyperfeinfeldverteilungen für unterschiedliche Emitttermaterialien quantitativ zu charakterisieren.

3.4 Weiterführende Fragen

Am Ende dieses Kapitels sollen noch einige experimentelle Befunde behandelt werden, die im Rahmen der bisher vorgestellten Konzepte nicht vollständig erklärbar sind. Ihre genauere Untersuchung könnte zu einem detaillierteren Verständnis des Radikalpaarmechanismus in organischen Halbleitern im Allgemeinen und in OLEDs im Besonderen führen.

3.4.1 Unterschiede zwischen elektrisch und optisch detektierten Magnetfeldeffekten

Die bisherigen Betrachtungen konzentrierten sich auf die elektrisch detektierte Magnetresonanz, da EDMR und ODMR in guter Näherung gleiche Ergebnisse liefern. Nun sollen allerdings einige Aspekte gezeigt werden, bei denen die Magnetfeldeffekte im Bauteilwiderstand und in der Elektrolumineszenz Unterschiede aufweisen. Nach dem Wissen des Autors liegen gegenwärtig noch keine Studien vor, welche explizit die Unterschiede zwischen elektrisch und optisch detektierten Magnetfeldeffekten in organischen Leuchtdioden behandeln.

Bereits in Abb. 3.9b) war die unterschiedlich starke Ausprägung des statischen USMFE im Widerstand und in der Elektrolumineszenz einer OLED erkennbar. Für alle untersuchten fluoreszierenden Emitttermaterialien ist der relative Beitrag des USMFE im Widerstand größer als in der Elektrolumineszenz (vgl. hierzu auch Abb. 3.11).

Eine mögliche Erklärung ist, dass sich die Ladungsträgerensembles, die zum Magnetowiderstand bzw. zur Magnetoelektrolumineszenz beitragen, geringfügig unterscheiden. So wäre vorstellbar, dass die zur MEL beitragenden Ladungsträgerpaare im Durchschnitt stärker gebunden sind bzw. geringeren Abstand zwischen Elektron und Loch aufweisen als ihre Gegenstücke im Magnetowiderstand. Grund für diese Annahme ist die Tatsache, dass die Elektrolumineszenz durch den strahlenden Zerfall von Exzitonen entsteht und entsprechend stärker gebundene Ladungsträgerpaare häufiger durch Rekombination zur MEL beitragen als Paare mit schwacher Bindung, welche zur Dissoziation in freie Ladungsträger neigen. Somit lägen für die verschiedenen Ensembles von Ladungsträgerpaaren unterschiedliche effektive Stärken der Dipol-Dipol- bzw. der Austauschwechselwirkung vor, was die Mischung von Spinzuständen und damit auch den Effekt von äußeren Magnetfeldern auf die Beobachtungsgrößen beträfe.

Eine vielversprechende Möglichkeit zur Überprüfung derartiger Fragestellungen und Hypothesen ist die theoretische Modellierung des Radikalpaarmechanismus in organischen Leuchtdioden mithilfe der stochastischen Liouville-Gleichung [59, 94, 119], welche im nächsten Kapitel behandelt wird.

Auch in der Magnetresonanz kann ein subtiler Unterschied zwischen EDMR- und ODMR-Spektren ausgemacht werden: Wie Abbildung 3.20a) zeigt, sind für SyPPV bei gegebener Frequenz die Resonanzfelder für den optischen Kanal geringfügig höher als für die elektrische Detektion. Diese Differenz scheint linear mit der Anregungsfrequenz f bzw. dem äußeren Magnetfeld B_0 zuzunehmen und beträgt im für diese Arbeit experimentell zugänglichen Bereich lediglich wenige μT . Anhand der Resonanzbedingung Gl. 3.3 schließt man, dass in Abwesenheit des äußeren Magnetfeldes $\vec{B}_0$ die Energieaufspaltung zwischen den Spinzuständen in Ladungsträgerpaaren, welche zur ODMR beitragen, leicht vermindert ist im Vergleich zu derjenigen von EDMR-Paaren. Daher ist im Falle der ODMR ein höheres äußeres Magnetfeld nötig, um bei gegebener Frequenz die Resonanzbedingung zu erfüllen.

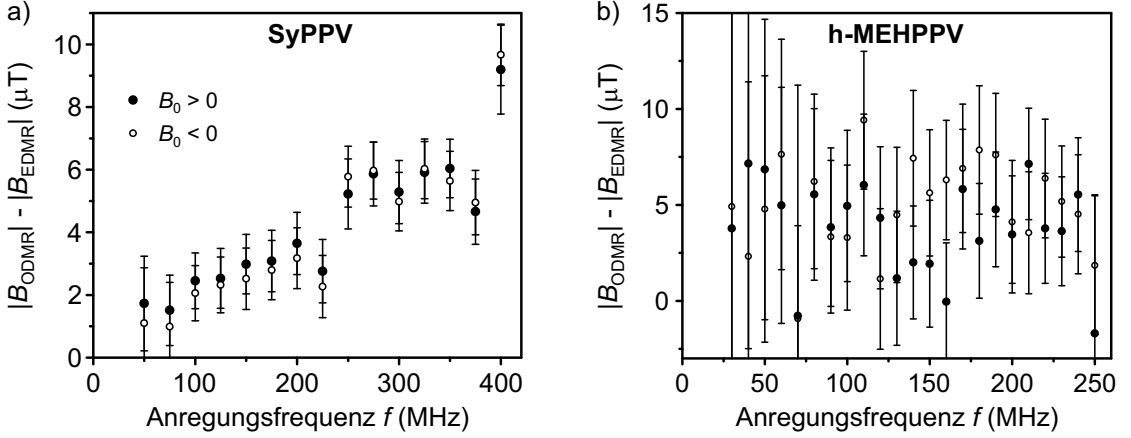


Abbildung 3.20: Differenz des Betrags der Resonanzfelder für optisch und elektrisch detektierte Magnetresonanz in SyPPV (a) und h-MEHPPV (b). Während für SyPPV ein linearer Anstieg der Differenz mit der Frequenz beobachtet wird, zeigt h-MEHPPV lediglich eine frequenzunabhängige Erhöhung des ODMR-Resonanzfeldes.

Auch dieser Effekt könnte durch unterschiedlich starke Spin-Spin-Wechselwirkungen für die Ladungsträgerpaar-Ensembles in EDMR und ODMR verursacht werden. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung kommt als Ursache wohl nicht infrage, da andernfalls bei höheren Anregungsfrequenzen deutliche Diskrepanzen zwischen EDMR und ODMR sichtbar sein müssten, was nicht beobachtet wird [138]. Auch stark unterschiedliche Hyperfeinfeldverteilungen für EDMR und ODMR scheiden als Ursache aus, da die Linienform der Magnetresonanz äußerst ähnlich ist (vgl. Abb. 3.16). In der Tat liefert auch die Anpassung mit Gl. 3.7 nahezu identische Linienbreiten für EDMR- und ODMR-Spektren (nicht gezeigt). Zu beachten ist, dass Inhomogenitäten des externen Feldes B_0 zu scheinbar unterschiedlichen g -Faktoren und Resonanzlinienformen im Allgemeinen führen können, da die Detektionsflächen für EDMR und ODMR nicht identisch sind – der Bauteilstrom fließt durch die Oberfläche des gesamten Pixels, während der Lichtwellenleiter nur einen etwa kreisförmigen Ausschnitt bedeckt. Eventuelle räumlichen Variationen von $\vec{B}_0$ können beispielsweise von schwach magnetisierten Komponenten in der Nähe der Probe oder durch die Geometrie der Spulen zur Erzeugung von $\vec{B}_0$ hervorgerufen werden. Bis jetzt konnte jedoch noch keine eindeutige Ursache für das Auftreten dieser Diskrepanz identifiziert werden.

Der Vergleich der Effekte in SyPPV und h-MEHPPV in Abb. 3.20a, b) zeigt überdies, dass die Ausprägung sich von Material zu Material unterscheidet. Obwohl die Unsicherheiten der Messwerte deutlich größer als für SyPPV sind, scheinen die Daten eine frequenzunabhängige Differenz der Resonanzfelder von ca. 5 μT zu zeigen. Für d-MEHPPV ist dagegen bei wiederum erhöhter Unsicherheit kein systematischer Unterschied der Resonanzfelder auszumachen. Daher sind genauere Untersuchungen zur Erklärung der Verschiebung zwischen EDMR- und ODMR-Resonanzfeldern erforderlich, vorzugsweise an einem Aufbau, der jegliche Inhomogenitäten in $\vec{B}_0$ minimiert.

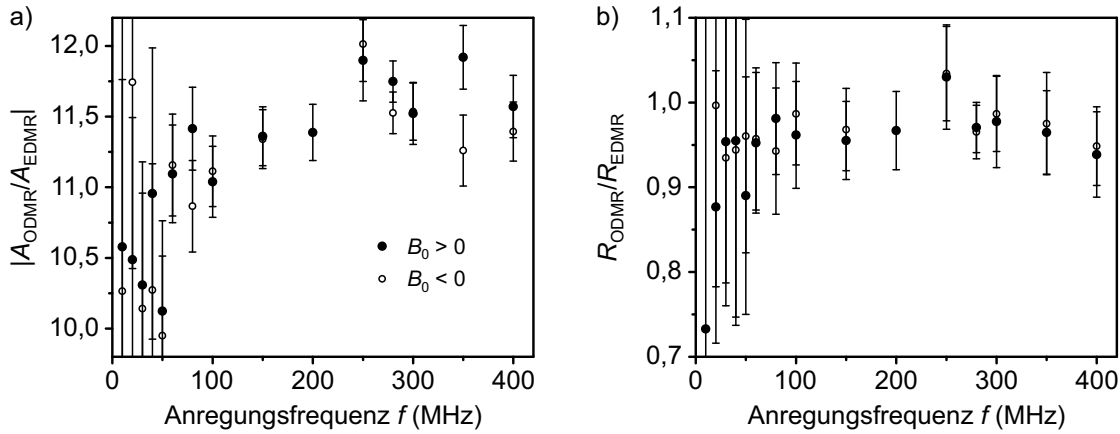


Abbildung 3.21: Frequenzabhängigkeit der Verhältnisse $|A_{\text{ODMR}}/A_{\text{EDMR}}|$ (a) und $R_{\text{ODMR}}/R_{\text{EDMR}}$ (b). Die Rohdaten wurden an SyPPV-OLEDs mit einer Anregungsleistung von 20 W aufgenommen. Die Werte für die Flächen und die Flächenverhältnisse resultieren aus Fits mit Gl. 3.7.

Zuletzt zeigen die Flächen A von elektrisch und optisch detektierter Magnetresonanz leicht unterschiedliche Frequenzabhängigkeiten. Die ODMR nimmt zu niedrigeren Anregungsfrequenzen hin schneller ab als die EDMR, was sich in einem abnehmenden Verhältnis $|A_{\text{ODMR}}/A_{\text{EDMR}}|$ äußert, wie in Abbildung 3.21 für SyPPV gezeigt ist. Im untersuchten Frequenzbereich sinkt $|A_{\text{ODMR}}/A_{\text{EDMR}}|$ mit abnehmender Anregungsfrequenz um etwa 10 %. Auch für h-MEHPPV und d-MEHPPV ist diese Tendenz erkennbar. Die Flächen für den jeweiligen Detektionskanal werden dabei durch die Anpassung der Resonanzspektren mit der Doppelgaußfunktion Gl. 3.7 extrahiert. Nach Gl. 3.7 ist A die Fläche der breiteren Gaußfunktion, die des schmalen Anteils beträgt $\frac{A}{R}$. Prinzipiell könnte $|A_{\text{ODMR}}/A_{\text{EDMR}}|$ daher auch von einer Frequenzabhängigkeit von $\frac{R_{\text{ODMR}}}{R_{\text{EDMR}}}$ betroffen sein. Dieses Verhältnis erweist sich jedoch im Experiment als frequenzunabhängig. Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, dass $\frac{R_{\text{ODMR}}}{R_{\text{EDMR}}}$ durchgehend mit dem Wert eins vereinbar ist, im Mittelwert aber etwas darunter zu liegen scheint.

Vorgreifend auf Abschnitt 6.1.1 könnten für das Abnehmen von $|A_{\text{ODMR}}/A_{\text{EDMR}}|$ die leicht unterschiedlichen Linienformen des Magnetowiderstandes und der MEL, wie in Abb. 3.9b) für den Bereich des USMFE gezeigt, verantwortlich sein. Dies wird gestützt durch die Tatsache, dass $|A_{\text{ODMR}}/A_{\text{EDMR}}|$ bereits bei Frequenzen von über 50 MHz zu sinken beginnt, wie auch die Amplitude der Magnetresonanz selbst (vgl. Abschnitt 6.1.1). Der Grund dafür könnten gemäß dem in Anhang B ausgearbeiteten Modell geringfügig unterschiedliche Standardabweichungen der Hyperfeinfeldverteilungen von EDMR- und ODMR-Ladungsträgerpaaren sein. Auch Unterschiede in den charakteristischen Zeiten für Spinrelaxation bzw. Dephasierung und deren Magnetfeldabhängigkeit sollten zur Erklärung in Betracht gezogen werden.

Die Überprüfung der Hypothesen zu unterschiedlichen Spinkohärenzzeiten oder Spin-Spin-Wechselwirkungen wäre möglich durch den Vergleich gepulster Magnetresonanzex-

perimente mit elektrischer bzw. optischer Detektion. Anhand der zeitaufgelösten Messung von Rabioszillationen und Spin-Echos [105] sowie durch den Einsatz von Analyseverfahren zum *spin beating*, wie sie in [86, 100] demonstriert wurden, könnte man auf die jeweiligen Kohärenzzeiten sowie die Stärke der Spin-Spin-Wechselwirkungen schließen. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass auch weitere aus dem Doppelgaußfit extrahierte Parameter systematisches frequenzabhängiges Verhalten zeigen, welches in EDMR und ODMR identisch ist, so die Linienbreiten ΔB_i oder auch der R -Parameter. Es ist jedoch schwer einzuschätzen, ob dies physikalische Relevanz hat oder auf Artefakte der Kurvenanpassung, etwa durch den Überlapp der Resonanzspektren für positive und negative Magnetfelder bei niedrigen Anregungsfrequenzen zurückzuführen ist.

3.4.2 Magnetresonanz in dual emittierenden Matrix-Emitter-Systemen

Auch für dual emittierende Moleküle lässt sich die Magnetresonanz mit der Lock-in-Technik detektieren, sodass die Linienform analysiert werden kann. Abbildung 3.22 zeigt Magnetresonanzspektren, die an einer mCP:DMDB-PZ-OLED bei Hochfrequenzanregung mit $f = 440$ MHz und $P = 20$ W aufgenommen wurden. Die Stromstärke betrug $500 \mu\text{A}$. Da die Zerfallszeit von Triplett-Exzitonen in DMDB-PZ auf der Zeitskala von 100 ms liegt [169], wurde die Modulationsfrequenz zu 23 Hz gewählt. So können RF-induzierte Änderungen im Singulett-Triplett-Verhältnis tatsächlich in der Phosphoreszenz abgebildet werden, während f_{mod} gleichzeitig noch hoch genug ist, dass Rauschen nahe $f = 0$ effektiv unterdrückt wird.

Sowohl im Bauteilwiderstand als auch in der Fluoreszenz sowie der Phosphoreszenz treten klar definierte Resonanzpeaks auf, welche mit Gl. 3.7 angepasst werden können. Da mit bloßem Auge keine klare Trennung der Spektren in zwei Gaußkurven möglich ist,

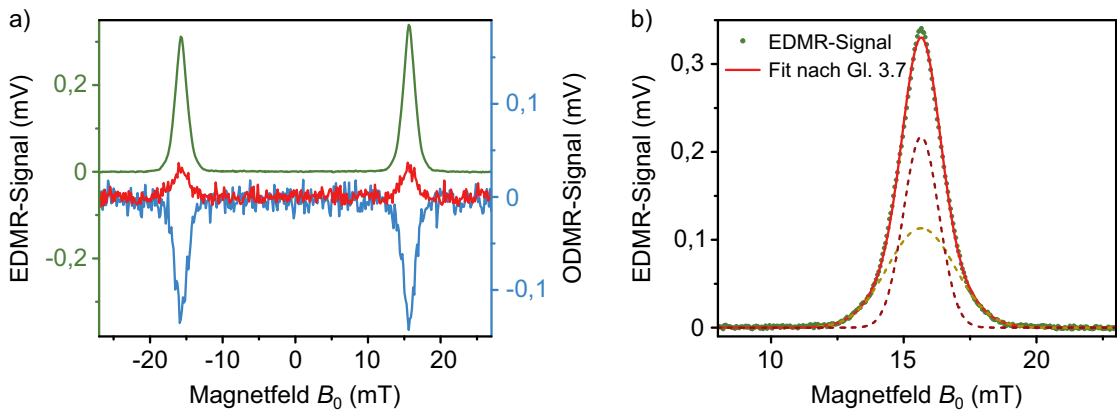


Abbildung 3.22: Lock-in-detektierte Magnetresonanz an mCP:DMDB-PZ. a) Simultane Detektion von EDMR, Singulett-ODMR und Triplett-ODMR bei $I = 500 \mu\text{A}$, $f = 440$ MHz, $P = 20$ W und $f_{\text{mod}} = 23$ Hz. b) EDMR-Resonanzlinie mit Doppelgaußfit. Die einzelnen Gaußkurven sind als gestrichelte Linien dargestellt.

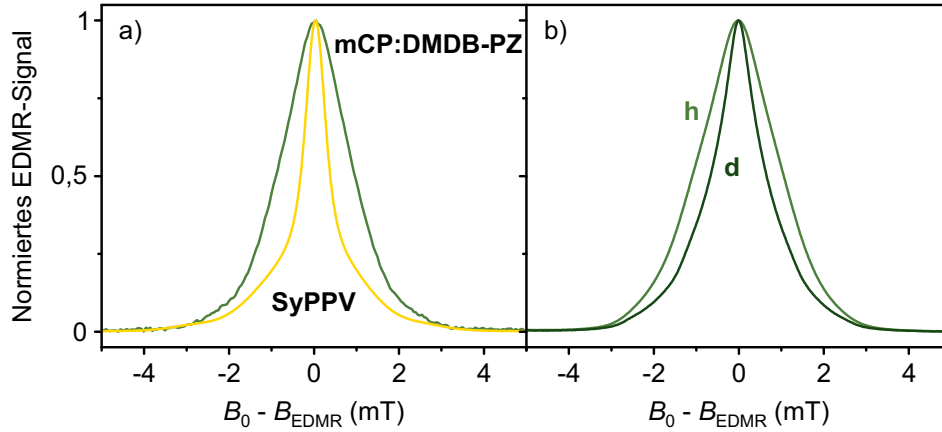


Abbildung 3.23: Linienform der EDMR in dualen Emittern. a) Vergleich der normierten EDMR-Spektren von SyPPV (gelb) und mCP:DMDB-PZ (grün) bei einer Anregungsleistung von $P = 20$ W. b) Isotopeneffekt im System CBP:DMDB-PZ. Gezeigt sind normierte Spektren bei $P = 10$ W für protoniertes CBP:DMDB-PZ (grün) und die deuterierte Variante davon, d-CBP:d-DMDB-PZ (dunkelgrün).

wurde $R = 1$ angenommen. Aufgrund der hohen Anregungsleistung von 20 W, was in etwa $B_1 = 200 \mu\text{T}$ entspricht, zeigen die Resonanzlinien zudem eine signifikante Leistungsverbreiterung. Daher sind die Ergebnisse, zusammengefasst in Tabelle 3.2, lediglich als Vergleichswerte anzusehen ohne den Anspruch repräsentativ für die tatsächliche Standardabweichung der Hyperfeinfeldverteilungen im System mCP:DMDB-PZ zu sein. Sowohl die Zahlen in Tab. 3.2 als auch der direkte Vergleich der normierten EDMR-Messdaten mit SyPPV in Abbildung 3.23a) weisen eine deutliche Verbreiterung der Resonanzspektren in mCP:DMDB-PZ auf. In Anbetracht der Tatsache, dass die Linienform der statischen Magnetfeldeffekte, welche ebenfalls von der Hyperfeinwechselwirkung dominiert sind, für beide Materialien fast identisch ist (vgl. Abb. 3.13), ist dies zunächst ein überraschendes Ergebnis. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Spin-Bahn-Kopplung in DMDB-PZ ebenfalls zur Linienbreite der Magnetresonanz beiträgt, während sie in SyPPV vernachlässigbar ist. Diese ist um die Stickstoffatome in DMDB-PZ lokalisiert, sodass Ladungsträger auf verschiedenen Plätzen im Molekül unterschiedliche effektive g -Faktoren aufweisen, was in einer inhomogenen Verbreiterung der Resonanzlinie resultiert.

Tabelle 3.2: Übersicht über die Linienform der Magnetresonanz in mCP:DMDB-PZ-OLEDs. In die Analyse gingen 28 EDMR-Spektren, 27 Singulett-ODMR-Spektren und 18 Triplett-ODMR-Spektren ein.

Detektkanal	ΔB_1 (mT)	ΔB_2 (mT)
EDMR	$1,278 \pm 0,007$	$0,667 \pm 0,002$
Singulett-ODMR	$1,3 \pm 0,2$	$0,66 \pm 0,03$
Triplett-ODMR	$1,5 \pm 0,3$	$0,80 \pm 0,07$

Um beurteilen zu können, welche Rolle die einzelnen Mechanismen in mCP:DMDB-PZ spielen, müssen weitere Experimente durchgeführt werden. So ist die Signatur der Spin-Bahn-Wechselwirkung eine magnetfeldabhängige Verbreiterung der Resonanzlinie [155, 178] im Gegensatz zum näherungsweise konstanten Beitrag durch die Hyperfeinfelder. Frequenzabhängige Messungen der Magnetresonanz sollten also anhand der Linienbreite Aufschluss über die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung geben, wie in [178] für PEDOT:PSS und in [100, 155] für MEHPPV demonstriert. Auch der Einfluss der Hyperfeinkopplung kann analog zum oben an MEHPPV demonstrierten Vorgehen durch Deuterierung des Emitttermoleküls DMDB-PZ beurteilt werden. Allerdings liegt, im Gegensatz zum System MEHPPV, in DMDB-PZ auch ein Beitrag der Hyperfeinfelder der Stickstoffatome vor, welcher von der Deuterierung nicht betroffen ist. So wurde in einem analogen Experiment an dem ebenfalls aus mehreren Atomsorten bestehenden Emitter Alq₃ bei vollständiger Deuterierung des Moleküls eine Verringerung der EDMR-Linienbreite um lediglich etwa 12 % beobachtet [198].

In Matrix-Emitter-Systemen tritt zusätzlich die Komplikation auf, dass Ladungsträgerpaare nicht zwingend auf dem Emitttermolekül lokalisiert sein müssen. So können auch Paare mit je einem Ladungsträger auf Emitter oder Matrix bzw. beiden Ladungen auf der Matrix zur Magnetresonanz beitragen. Es ist zu erwarten, dass die Untersuchung der Magnetresonanzspektren verschiedener Kombinationen aus der protonierten und der deuterierten Variante von Matrix und Emitter Hinweise auf die Lokalisierung der Ladungsträgerpaare liefern wird.

Die hier aufgeführten Fragestellungen wurden von Felix Braun im Rahmen einer Masterarbeit im Hause an den Systemen CBP:DMDB-PZ sowie CBP:DB-PZ und ihrer teil- und volldeuterierten Varianten behandelt (CBP: 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl, DB-PZ: Dibenzo(a,c)phenazin) [211]. Dabei konnte eine signifikante Änderung der Breite der Resonanzspektren sowohl durch Deuterierung von Matrix oder Emitter, dargestellt in Abb. 3.23b), als auch durch Variation der Anregungsfrequenz nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass sowohl die Hyperfeinwechselwirkung als auch die Spin-Bahn-Kopplung maßgeblich zur Linienbreite der Magnetresonanz in Matrix-Emitter-Systemen beitragen.

Hier drängt sich die Frage auf, ob die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht auch durch ihren Einfluss auf den effektiven mittleren g -Faktor und damit auf die Resonanzposition quantifiziert werden könnte. Die resultierende Verschiebung der Resonanzspektren ist allerdings proportional zum externen Feld B_0 und für MEHPPV kleiner als $0.001 \cdot B_0$ [100, 155]. Damit ist sie nicht von einem geringfügigen systematischen Fehler in der Spulenkaliibration zu unterscheiden und daher mit dem verwendeten Aufbau nicht zuverlässig detektierbar. Die Bestimmung der Verschiebung von B_{EPR} in dualen Emittern wie DMDB-PZ bezogen auf MEHPPV wird erschwert durch die materialabhängigen Hyperfeinfeldverteilungen und ihren Einfluss auf die Resonanzposition (vgl. Anhang B).

Eine letzte Besonderheit der Magnetfeldeffekte in dualen Emittern ist die Absenz des USMFE im Triplett-Kanal. Diese wurde bereits in PhLPPP (engl. *phenylene-substituted ladder-type poly(para-phenylene)*) [168] sowie in d-CBP:d-DB-PZ beobachtet und ist in Abbildung 3.24 am Beispiel von d-CBP:d-DMDB-PZ demonstriert. Während sowohl im

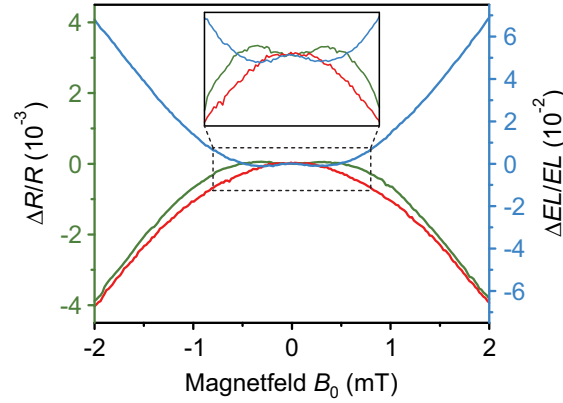


Abbildung 3.24: *Ultra-small magnetic-field effect* in d-CBP:d-DMDB-PZ. Während Magnetowiderstand (grün) und Singulett-MEL (blau) im Bereich um $B_0 = 0$ mT nicht-monoton verlaufen, ist in der Triplett-MEL (rot) kein Anzeichen des USMFE zu erkennen. Die gezeigten Messungen wurden von Felix Braun durchgeführt.

Bauteilwiderstand als auch in der Fluoreszenz eine schwache Inversion des Signals (ähnlich zur Abflachung in Abb. 3.12b) zu erkennen ist, weist die Phosphoreszenz lediglich ein Maximum bei $B_0 = 0$ mT ohne Anzeichen eines weiteren, gegenläufigen Effektes auf. In [168] wurde dies unterschiedlichen Zerfallsraten der drei Triplettzustände zugeschrieben, einem Effekt der auch in phenazinbasierten Molekülen wie DMDB-PZ auftritt. Im Emitter Alq₃ wurde zwar eine Inversion der durch Phosphoreszenz beeinflussten MEL bei kleinen Feldern nachgewiesen. Diese fiel jedoch deutlich schwächer als im Magnetowiderstand aus [198]. In der MEL zeigte sich hier ein Einfluss der Deuterierung, während die Linienform im Widerstand nahezu unverändert blieb. Dieses Phänomen wird in [198] im Rahmen des Triplett-Exziton-Polaron-Modells erklärt. Die gezielte Untersuchung des Isotopeneffekts im Bereich kleinster Magnetfelder in den präsentierten Matrix-Emitter-Systemen sollte also Aufschluss darüber geben, welcher Mechanismus in phenazinbasierten dualen Emittern dominiert.

Insgesamt zeigt sich, dass die Analyse der Magnetfeldeffekte in dualen Emittern aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren aufwendig sein kann. Daher sollen sie in dieser Arbeit nur zur Veranschaulichung des Radikalpaarmechanismus dienen. Die weitere Analyse der Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden fokussiert sich somit auf rein fluoreszierende Emittmaterialien.

4 Anisotrope Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden

Wie bereits in der Einführung angesprochen, ist heute bekannt, dass sich Zugvögel wie viele andere Tierarten am Erdmagnetfeld orientieren [8, 9, 13]. Dies erfolgt allerdings nicht anhand der Polarität, sondern über die Inklination des Erdmagnetfeldes, also die Neigung der Feldlinien in Bezug auf die Erdoberfläche [10]. In Verbindung mit der Lichtabhängigkeit der Orientierungsfähigkeit von Zugvögeln [17, 213, 214] führte dies, neben verschiedenen anderen Modellen, zu der Vermutung, dass magnetisch beeinflussbare photochemische Prozesse den Magnetsinn bedingen. Eine der vorgeschlagenen Hypothesen, die auf Photorezeptoren basieren, besagt, dass der Radikalpaarmechanismus in Verbindung mit einer anisotropen Hyperfeinwechselwirkung die Orientierungsfähigkeit von Zugvögeln ermöglicht [12, 22–24]. Cryptochrome als einzige in Wirbeltieren vorkommende Biomoleküle, welche *in vivo* unter Lichteinstrahlung Radikalpaare ausbilden, gelten als vielversprechende Kandidaten für den Ursprung des Magnetsinns [21, 23, 43, 215–217]. Um einen biologisch relevanten Effekt hervorzurufen, muss ein Mechanismus das Ergebnis chemischer Reaktionen aufgrund von Orientierungsänderungen von Magnetfeldern der Größenordnung des Erdmagnetfeldes $B_{\text{Erde}} \approx 50 \mu\text{T}$ beeinflussen, obwohl die thermische Energie bei Umgebungstemperatur $k_{\text{B}}T \approx 25 \text{ meV}$ mehr als sieben Größenordnungen höher ist als die entsprechende Zeeman-Aufspaltung. Eine weitere Voraussetzung ist eine Anisotropie des verantwortlichen Mechanismus in Bezug auf die Richtung des Magnetfeldes. In vielfältigen Experimenten, unter anderem auch durch die Betrachtungen im vorstehenden Kapitel, wurde die außergewöhnliche Magnetfeldempfindlichkeit des Radikalpaarmechanismus bereits gezeigt [89, 165]. Auch eine Richtungsabhängigkeit bis hinab zur Größenordnung von B_{Erde} konnte in der jüngeren Vergangenheit durch Experimente an Molekülen in Lösung demonstriert werden [41, 42].

Ein experimenteller Befund, der die Hypothese zum Radikalpaarmechanismus besonders in den Vordergrund rückte, war der Nachweis, dass Zugvögel ihre Orientierungsfähigkeit einbüßen, wenn sie oszillierenden Magnetfeldern im Bereich weniger MHz ausgesetzt sind [18, 218–220]. Im Gegensatz zum Fall statischer Magnetfelder tritt hier kein Gewöhnungseffekt auf, der die Orientierungsfähigkeit nach einiger Zeit ($\sim 1 \text{ h}$) wiederherstellt [44, 221, 222]. In besonderem Maße faszinierend ist die Tatsache, dass breitbandige elektromagnetische Strahlung im MHz-Bereich mit Amplituden der Größenordnung 1 nT bereits einen vollständigen Verlust der Orientierungsfähigkeit von Zugvögeln verursacht, während diese durch eine Abschwächung der Strahlungsleistung um beinahe fünf Größenordnungen wiederhergestellt wird [20, 223].

Neben der theoretischen und numerischen Modellierung [111, 224–228] ist die experimentelle Reproduktion der Ergebnisse dieser *in-vivo*-Studien in Bedingungen, welche die genaue Kontrolle der Eigenschaften des untersuchten Systems erlauben, erstrebenswert, auch um die Rolle von quantenmechanischen Phänomenen wie Kohärenz und Verschränkung in biologischen Systemen zu beleuchten [112, 229]. Da die Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden auf der relevanten Feldskala vom Radikalpaarmechanismus dominiert sind, wie das vorangegangene Kapitel und zahlreiche der darin erwähnten Arbeiten gezeigt haben, bieten sich OLEDs als Modellsystem an. Ihre ausgeprägte Magnetfeldsensitivität auch bei geomagnetischen Feldern in Verbindung mit bereits vorliegenden Beobachtungen anisotroper Magnetfeldeffekte bei höheren Magnetfeldern [103, 180] führt zu der Hypothese, dass in organischen Leuchtdioden eine Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte bis hinab zu Magnetfeldern in der Größenordnung des Erdmagnetfeldes nachzuweisen sein sollte. Es ist zu hoffen, dass sodann durch deren Untersuchung Analogien zur Magnetorezeption bei Zugvögeln gezogen und möglicherweise neue Erkenntnisse diesbezüglich gewonnen werden können.

Im vorliegenden Kapitel werden die Magnetfeldeffekte organischer Leuchtdioden auf ihre Anisotropie untersucht und erstmals richtungsabhängige Messungen bei geomagnetischen Feldern präsentiert, welche eine Anisotropie der Magnetfeldeffekte von OLEDs zeigen. Durch Variation der experimentellen Parameter in Kombination mit theoretischer Modellierung der beobachteten Effekte können Schlüsse bezüglich der zugrundeliegenden Mechanismen gezogen werden. Zuletzt werden erste Experimente zur Randomisierung der Anisotropie in organischen Leuchtdioden durch Hochfrequenzanregung vorgestellt – eine Art Desorientierungsexperiment für OLEDs.

4.1 Anisotropie der statischen Magnetfeldeffekte in OLEDs

Es existieren bisher nur wenige Arbeiten zur Anisotropie der Magnetfeldeffekte in OLEDs. Während man zunächst davon ausging, dass keine beobachtbare Richtungsabhängigkeit vorliege [101, 173], konnte in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. Koopmans im Magnetfeldbereich von 200 μT bis 500 mT eine Anisotropie der Leitfähigkeit von Alq₃- und SyPPV-OLEDs nachgewiesen werden [103, 180]. Sowohl Ausprägung und Symmetrie als auch der vermutete Mechanismus hängen von der Stärke des äußeren Magnetfeldes ab. Auch der theoretische Ansatz in [230] ergibt eine winkelabhängige Besetzung der Spinpaar-Basiszustände. In anderen Systemen basierend auf organischen Halbleitern stand die Winkelabhängigkeit der Magnetfeldeffekte nur selten im Fokus [188, 231].

Für den biologisch relevanten Magnetfeldbereich wurden zwei mögliche Ursachen für die beobachtete Anisotropie identifiziert: anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgrund einer anisotropen Verteilung der Abstandsvektoren zwischen den Ladungsträgern eines Paares oder anisotrope Hyperfeinwechselwirkung [103]. In beiden Szenarien ist der Grad der Spinmischung durch Hyperfeinfelder abhängig von der Orientierung von $\vec{B}_0$, was zu einem Effekt auf den Bauteilwiderstand führt. Anhand der bisherigen Experimente

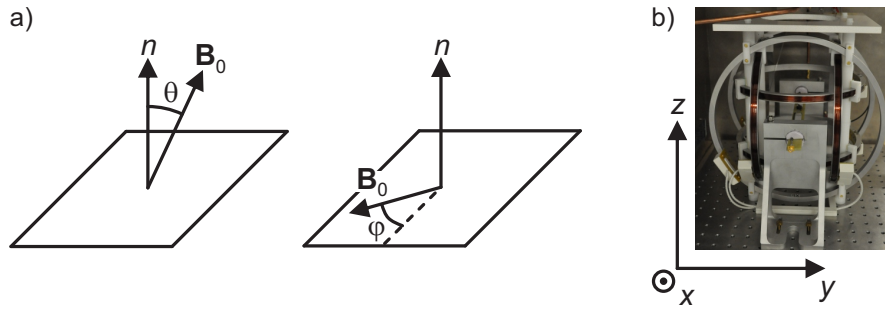


Abbildung 4.1: Definition der probenbezogenen Winkel und des Laborkoordinatensystems zur Beschreibung der Magnetfeldrichtung. a) θ bezeichnet den Winkel zur Probennormalen $\hat{n}$, während φ gegen die lange Achse des OLED-Pixels, angedeutet durch die gestrichelte Linie, gemessen wird. b) Relativ zu den Helmholtzspulen wird das Laborkoordinatensystem mit den Achsen (x, y, z) festgelegt.

konnte zwischen diesen beiden Möglichkeiten noch nicht unterschieden werden. Auch der Mechanismus für die Anisotropie bei höheren Magnetfeldern blieb ungeklärt [180].

Während in [103, 180] zum Nachweis der Anisotropie die Probe in einem festen Magnetfeld gedreht wurde, erlaubt der für diese Arbeit konstruierte experimentelle Aufbau eine konstante Probenorientierung, da die Ausrichtung des externen Magnetfeldes frei eingestellt werden kann. Die Richtung von $\vec{B}_0$ wird dabei beschrieben durch den Winkel θ zur Probennormalen $\hat{n}$ und den Winkel in der Probenebene gegen die lange Achse des OLED-Pixels φ , wie in Abbildung 4.1a) veranschaulicht ist. Der Fall $\theta = 0^\circ$ wird mit „oop“ (von engl. *out of plane*), alle Orientierungen mit $\theta = 90^\circ$ mit „ip“ (*in plane*) abgekürzt. Mithilfe des 3D-Arrays von separat angesteuerten Helmholtzspulen (Serviciencia Ferronato BH300-3-A) können Magnetfelder beliebiger Orientierung mit Beträgen bis zu $B_0 = 2 \text{ mT}$ erzeugt werden. Es ist hilfreich, zusätzlich ein kartesisches Koordinatensystem (x, y, z) bezogen auf die drei Magnetspulenpaare zu definieren, wie in Abb. 4.1b) dargestellt. Sofern nicht anders angegeben, entspricht $\theta = 0^\circ$ der z -Richtung und $\varphi = 0^\circ$ der x -Richtung.

Mit diesen Möglichkeiten ergeben sich zwei unterschiedliche Messverfahren zur Charakterisierung der Anisotropie in organischen Leuchtdioden: Zunächst liegt es nahe, die bereits eingeführte Prozedur zur Messung des Magnetowiderstandes und der Magnetoelektrolumineszenz beizubehalten und schlicht für unterschiedliche Richtungen von $\vec{B}_0$ zu wiederholen. Dies liefert einen breiten Überblick über die Phänomenologie der Anisotropie, benötigt aber viel Zeit und ist daher anfällig für zeitliche Variationen der Magnetfeldeffekte aufgrund von Temperaturschwankungen, Stabilisierungsprozessen oder Degradation. Daher wird zur genaueren Charakterisierung von Stärke und Symmetrie der Anisotropie der Magnetfeldbetrag B_0 konstant gehalten und die Feldrichtung (θ, φ) kontinuierlich verändert.

Unabhängig von der genauen mikroskopischen Ursache der Anisotropie ist zur Beobachtung der Richtungsabhängigkeit einer makroskopischen Größe ein gewisser Grad von molekularer Ordnung notwendig, was auch im Falle des Orientierungssinns von Zugvögeln relevant ist [12, 25–27]. Aufgrund der Bauteilform und des Aufbringens der Emit-

terschicht durch Spincoating ist eine bevorzugte Orientierung der Polymerketten in der Probenebene, womöglich mit radialer Ausrichtung, zu erwarten. Dies wurde durch ellipsometrische Messungen und Untersuchungen der Emissionscharakteristik an dünnen Polymerfilmen, darunter MEHPPV, bestätigt [232–235]. Damit ist die Probennormale $\hat{n}$ die geometrisch ausgezeichnete Achse und eine Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden bei Variation von θ zu erwarten. Diese wurde für die im Folgenden präsentierten Messungen so ausgeführt, dass $\varphi = 0$ galt, sofern nicht anders angegeben.

Die Datenaufnahme und -auswertung im Magnetfeldbereich bis 2 mT erfolgte zu großen Teilen in Zusammenarbeit mit Eva Schmid.

4.1.1 Nachweis und Charakterisierung der Anisotropie in SyPPV

Aufgrund der hohen Bauteilstabilität wurden zunächst Experimente an SyPPV-OLEDs durchgeführt. Abbildung 4.2 zeigt Messungen des Magnetowiderstandes sowie der MEL für $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$, welche bei einer Stromstärke von $I = 80 \mu\text{A}$ vorgenommen wurden. Man erkennt einen geringen, aber signifikanten Unterschied in der Ausprägung der Magnetfeldeffekte für die beiden verschiedenen Orientierungen von $\vec{B}_0$. So ist der Magnetowiderstand (und damit per Definition auch der Widerstand selbst) für oop-Orientierung ($\theta = 0^\circ$) stets höher als für ip-Ausrichtung von $\vec{B}_0$, was im Einklang mit den Beobachtungen in [103], aber im Widerspruch zu den Ergebnissen in [180] steht. Erstmals kann auch eine Anisotropie im Lumineszenzkanal nachgewiesen werden: Die Singulett-MEL (wie auch die Fluoreszenzintensität) ist für $\theta = 90^\circ$ stets geringfügig höher als für $\theta = 0^\circ$, weist also ein zum Magnetowiderstand entgegengesetztes Verhalten auf. Lediglich in einem Magnetfeldbereich um $B_0 = 800 \mu\text{T}$ nähern sich die beiden Kurven an, sodass keine Anisotropie mehr vorzuliegen scheint. Zu beachten ist, dass sich die Kurven nur berühren, jedoch nicht kreuzen.

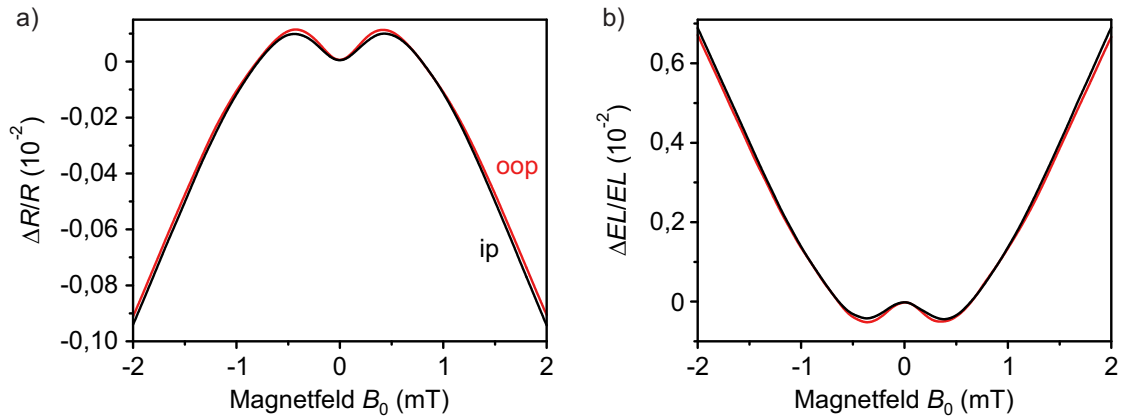


Abbildung 4.2: Anisotropie der Magnetfeldeffekte in SyPPV-OLEDs. Gezeigt sind der Magnetowiderstand (a) und die Magnetoelektrolumineszenz (b) für $\theta = 0^\circ$ (rot) und $\theta = 90^\circ$ (schwarz). Die Stromstärke betrug $I = 80 \mu\text{A}$.

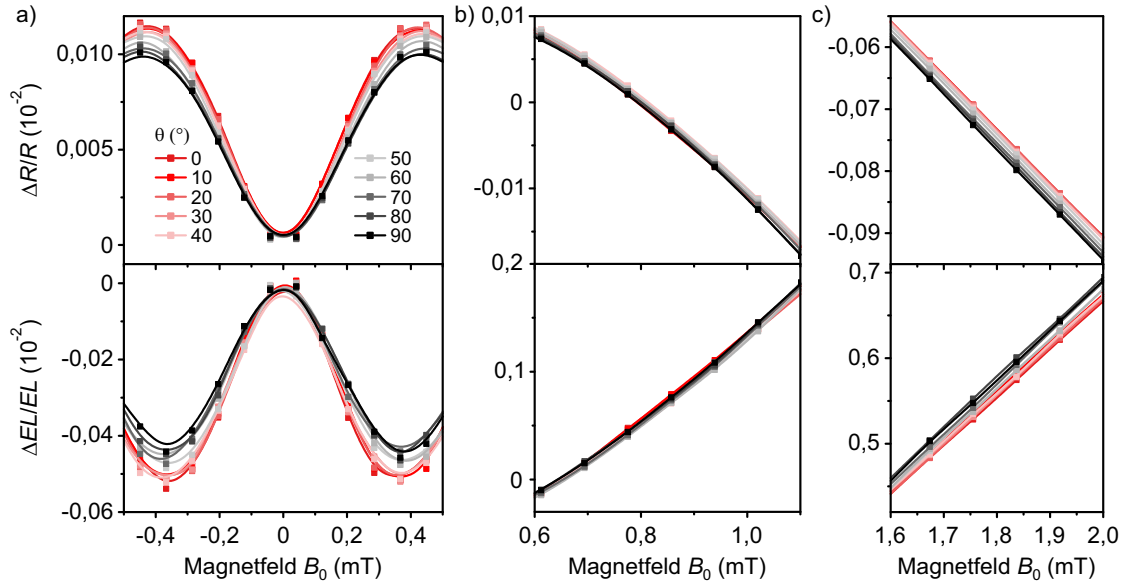


Abbildung 4.3: Anisotropie von Magnetowiderstand (oben) und MEL (unten) in SyPPV im Regime des USMFE (a), um $B_0 = 800 \mu\text{T}$ (b) und im Bereich von $B_0 = 2 \text{ mT}$ (c). Der Farbverlauf von Rot nach Schwarz kennzeichnet die Verkippung von $\vec{B}_0$ aus der Probenebene ($\theta = 90^\circ$) heraus in Richtung der Probennormalen ($\theta = 0^\circ$). Im Bereich um $B_0 = 800 \mu\text{T}$ ist die Abhängigkeit der Beobachtungsgrößen von θ nicht mehr monoton.

Messungen dieser Art wurden für $\theta \in [0^\circ, 360^\circ]$ in Schritten von 10° vorgenommen. Aufgrund der geringen Amplitude der Anisotropie würde eine komplette Darstellung zu eingeschränkter Sichtbarkeit führen. Daher sind in Abbildung 4.3a, c) Messkurven für $\theta \in [0^\circ, 90^\circ]$ in den Bereichen mit der stärksten absoluten Anisotropie gezeigt. Die Punkte bezeichnen die tatsächlichen Messpunkte, zwischen denen eine Interpolation mittels einem B-Spline erfolgte. Sowohl im Bereich von $B_0 = 2 \text{ mT}$ als auch in der Umgebung der Extrema des USMFE steigt der Magnetowiderstand an, je kleiner θ wird. Für die MEL beobachtet man das entgegengesetzte Verhalten. Bei $B_0 = 2 \text{ mT}$ beträgt die Anisotropie in beiden Kanälen etwa 3,5 %, während man an den Extrema des USMFE einen Wert von 15–20 % abschätzen kann. Aus dem geordneten Übergang der Farben von Rot zu Schwarz, welcher sowohl für den Magnetowiderstand als auch für die MEL erkennbar ist, ersieht man, dass die Amplitude der Magnetfeldeffekte in diesen Magnetfeldbereichen eine monotone Funktion von $\theta \in [0^\circ, 90^\circ]$ ist.

Dagegen ist die Anordnung der Messkurven im Bereich um $B_0 = 800 \mu\text{T}$ verändert, wie Abbildung 4.3b) aufzeigt. Während die Kurven für ip- und oop-Orientierung nahezu aufeinander liegen, weichen die Ergebnisse für dazwischen liegende Werte von θ signifikant davon ab. Dies weist auf eine veränderte Symmetrie der Anisotropie hin. Außerhalb dieses Bereichs ist die Reihenfolge zu beiden Seiten gleich (vgl. Abb. 4.3a, c).

Insgesamt lässt sich vorerst festhalten, dass die Anisotropie der statischen Magnetfeldeffekte in Amplitude und Symmetrie vom Betrag des äußeren Feldes abhängt. Daher ist

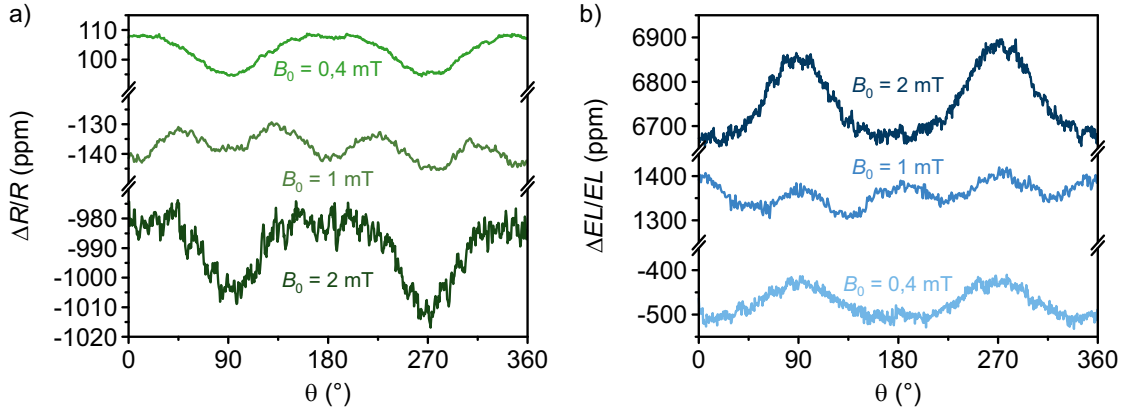


Abbildung 4.4: Winkelabhängigkeit von Magnetowiderstand (a, grün) und MEL (b, blau) in SyPPV. Die gezeigten Daten wurden bei festen Werten von B_0 durch Variation von θ aufgenommen. Gezeigt sind Messungen für $B_0 = 2 \text{ mT}$, 1 mT und $400 \mu\text{T}$.

eine genauere Analyse der Magnetfeldabhängigkeit erstrebenswert. Dazu wird für verschiedene, konstante Werte von B_0 die Abhängigkeit des Magnetowiderstandes und der MEL von θ in Schritten von $0,5^\circ$ gemessen. Die Hintergrundkorrektur erfolgt ganz analog zu dem bei Magnetfeldsweeps verwendeten Verfahren. Ausgewählte Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 dargestellt, wobei Magnetowiderstand und MEL nahezu identisches Verhalten zeigen. Jede gezeigte Kurve ist durch Mittelung von vier Messungen entstanden. Für $B_0 = 2 \text{ mT}$ findet man in beiden Kanälen eine zweizählige Anisotropie mit ausgeprägten Extrema bei 90° und 270° sowie plateauartigem Verlauf im Zwischenbereich. Auch bei $B_0 = 400 \mu\text{T}$ zeigt sich dieses Verhalten. Aufgrund des USMFE hat ein Vorzeichenwechsel des Magnetowiderstandes und der MEL stattgefunden, was aber weder die Darstellung noch die Interpretation der Messdaten beeinflusst. Im Bereich um $B_0 = 1 \text{ mT}$ jedoch ergibt sich eine vierzählige Anisotropie. Minima im Magnetowiderstand bzw. Maxima in der MEL treten jetzt bei 0° , 90° , 180° und 270° auf.

Über die bloße Form der Anisotropie hinaus ist auch die Entwicklung ihrer Stärke mit dem Magnetfeld von Interesse. Um diese zu analysieren, wird die Stromstärke auf $I = 5 \mu\text{A}$ reduziert, was die Signalqualität im Magnetowiderstand erhöht. Die Lumineszenzintensität nimmt dabei deutlich ab, weswegen die entsprechenden Daten hier nicht aufgeführt sind. In Abbildung 4.5a) sind ausgewählte Datensätze mit einer Winkelauflösung von 4° gezeigt, welche wiederum aus der Mittelung von vier Messkurven entstanden sind. Entlang der Ordinate wurden die Kurven so verschoben, dass sie nach dem Wert von B_0 geordnet erscheinen. Auf diese Weise ist die Entwicklung der Symmetrie und der absoluten Stärke der Anisotropie gut zu verfolgen: Während für hohe Magnetfelder ausgeprägte Plateaus bei $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 180^\circ$ auszumachen sind, ist die Winkelabhängigkeit für geringe Werte von B_0 in besserer Näherung proportional zu $\cos(2\theta)$. Für sinkende B_0 nimmt die absolute Anisotropie von 30 ppm ab, bis sie im Bereich der vierzähligen Anisotropie ein Minimum von etwa 6 ppm annimmt. Für noch geringere externe Felder steigt sie zunächst bis 11 ppm bei $B_0 = 300 \mu\text{T}$ an, bevor sie mit der Amplitude des Magnetowiderstandes verschwindet.

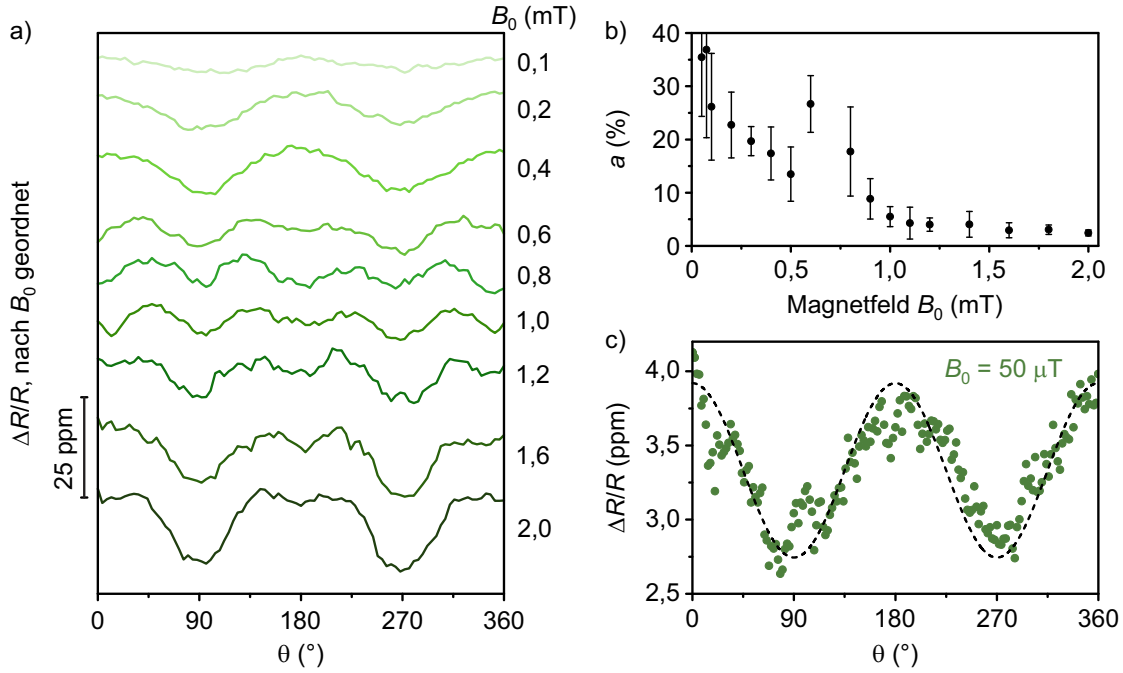


Abbildung 4.5: Magnetfeldabhängigkeit der Anisotropie in SyPPV. a) Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes für verschiedene Werte von B_0 . Die Kurven wurden zur besseren Sichtbarkeit entlang der y -Achse verschoben. b) Grad der relativen Anisotropie a als Funktion des statischen Magnetfeldes B_0 . c) Nachweis einer Anisotropie von $a \approx 35\%$ im Magnetowiderstand beim Erdmagnetfeld $B_0 = 50 \mu\text{T}$. Die schwarze gestrichelte Kurve folgt der Funktionalität $\cos(2\theta)$. Alle Messungen wurden bei $I = 5 \mu\text{A}$ durchgeführt.

Interpretiert man die beobachtete Anisotropie als eine winkelabhängige Modulation der Magnetfeldeffekte, ist es zweckmäßig, den relativen Grad der Anisotropie des Magnetowiderstandes a folgendermaßen zu definieren:

$$a = \frac{\text{MR}_{>} - \text{MR}_{<}}{\left| \frac{\text{MR}_{>} + \text{MR}_{<}}{2} \right|}. \quad (4.1)$$

Dabei sind $\text{MR}_{>}$ und $\text{MR}_{<}$ die Maxima und Minima der Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes bei festem B_0 . Anhand dieser Definition kann auch im Bereich der vierzähligen Anisotropie ein sinnvoller Wert für a angegeben werden. Die Betragsstriche im Nenner sorgen dafür, dass a stets positiv bleibt. Abbildung 4.5b) zeigt, dass a für sinkende B_0 von etwa 3 % bis auf 35 % ansteigt. Beim Nulldurchgang des Magnetowiderstandes divergiert a notwendigerweise, was keine physikalische Relevanz hat.

Im Lichte dieser Ergebnisse und der eingangs formulierten Hypothese stellt sich die Frage, ob auch bei Magnetfeldern in der Größenordnung des Erdmagnetfeldes eine Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes detektierbar ist. Für die Bestimmung der Anisotropie bei $B_0 = 50 \mu\text{T} \approx B_{\text{Erde}}$ wurden 40 Messungen gemittelt. Dadurch konnte eine vierzählige Anisotropie der Stärke $a \approx 35\%$ nachgewiesen werden, wie Abb. 4.5c) zeigt. Die

Winkelabhängigkeit lässt sich gut als proportional zu $\cos(2\theta)$ beschreiben. Dies stellt das Experiment mit dem niedrigsten Wert für B_0 dar, bei dem bisher eine Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden gezeigt wurde. Das Ergebnis zeigt, dass eine effektive Anisotropie auf der Grundlage des Radikalpaarmechanismus in makroskopischen Systemen auch bei biologisch relevanten Magnetfeldern existieren kann. Es kann als Ausgangspunkt dienen für weitere Experimente zur Vertiefung der Analogie zwischen dem Magnetsinn von Zugvögeln und der Anisotropie der Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern.

Um einen Anschluss an die Experimente in [103] und [180] herzustellen und die Anisotropie der Magnetfeldeffekte von SyPPV-OLEDs auch bei höheren Magnetfeldern zu untersuchen, wurde der experimentelle Aufbau modifiziert. Zur Bereitstellung des externen Magnetfeldes $\vec{B}_0$ bei gleichzeitiger Kompensation des Erdmagnetfeldes werden die Spulen für Magnetfelder bis zu 32 mT in Kombination mit zwei Helmholtz-Spulenpaaren verwendet. Die Variation von θ erfolgt hier durch eine Drehung des Probenhalters anstelle der Änderung der Feldrichtung. Dazu muss der Abstand der Kupferspulen vergrößert werden, sodass eine erneute Magnetfeldkalibration vonnöten ist. Diese erfolgt *in situ* auf Grundlage der EPR-Resonanzbedingung: Zunächst wird für $\hat{n} \parallel \hat{x} \parallel \vec{B}_0$ (entsprechend $\theta = 0^\circ$) per Lock-in-Detektion ein EDMR-Spektrum bei $f = 280$ MHz sowie anschließend eine Magnetowiderstandskurve aufgenommen. Unmittelbar danach wird eine Drehung des Probenhalters um 90° vorgenommen, sodass $\vec{B}_0$ nun in der Probenebene liegt ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$) und $\hat{n} \parallel \hat{z}$ gilt. Diesem Schritt folgt eine erneute Magnetowiderstandsmessung sowie ein weiteres EDMR-Spektrum bei ebenfalls $f = 280$ MHz. Insbesondere ist zu beachten, dass zwischen der Aufnahme des EDMR-Spektrums und der dazugehörigen Magnetowiderstandskurve keinerlei Manipulation an der Probe und ihrer Halterung erfolgt. Anhand des experimentell bestimmten Ergebnisses für B_{EPR} und des nach Gl. 3.3 erwarteten Wertes von 10 mT erhält man so für jeden Probeneinbau eine zuverlässige Magnetfeldkalibration. Das Signal der Elektrolumineszenz steht bei diesem Verfahren nicht zur Verfügung.

Da bei dieser Messmethode lediglich die beiden Orientierungen $\theta = 0^\circ$ (oop) und $\theta = 90^\circ$ (ip) eingestellt werden können, bietet sich zur Quantifizierung der Anisotropie eine leichte Abwandlung der Definition von a an. Dies hat insbesondere Vorteile für den Vergleich verschiedener Materialien im Hinblick auf die Orientierung der Anisotropie (siehe Abschnitt 4.1.2). So wird die oop-Anisotropie a' definiert als

$$a' = \frac{\text{MR}_{\text{oop}} - \text{MR}_{\text{ip}}}{\left| \frac{\text{MR}_{\text{oop}} + \text{MR}_{\text{ip}}}{2} \right|}. \quad (4.2)$$

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Für hohe externe Magnetfelder sind nur geringfügige Unterschiede zwischen der ip- und der oop-Orientierung zu erkennen, siehe das Inset in Abb. 4.6a). Dementsprechend sinkt auch der Grad der oop-Anisotropie a' für zunehmende Werte von B_0 auf null ab, dargestellt in Abb. 4.6b). Weder in [103] noch in [180] wurde ein Verschwinden der Anisotropie auf dieser Magnetfeldskala beobachtet. Im Bereich niedriger äußerer Magnetfelder können die zuvor erhaltenen Ergebnisse qualitativ reproduziert werden: a' nimmt bei $B_0 = 1,3$ mT ein

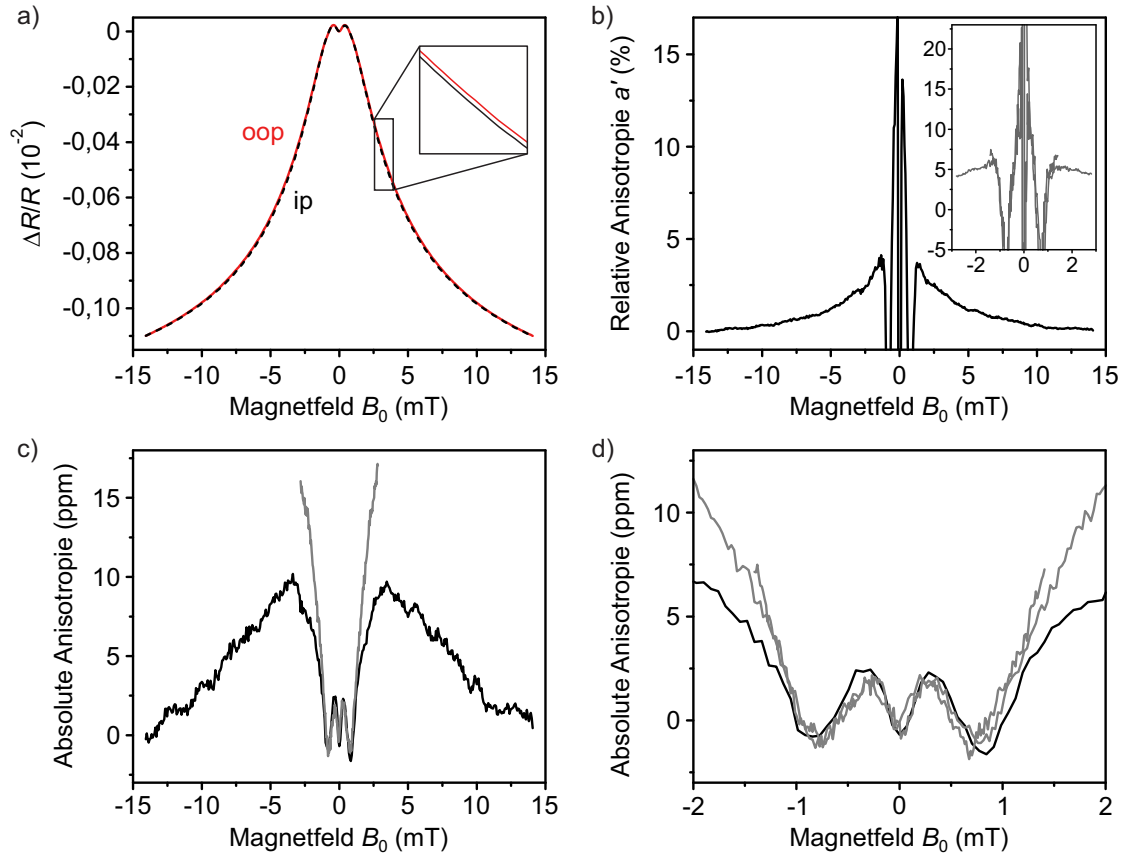


Abbildung 4.6: Hochfeldanisotropie von SyPPV. a) Vergleich von Magnetowiderstandskurven für ip- und oop-Ausrichtung von $\vec{B}_0$. Die Magnetfeldachse wurde für beide Messungen anhand der EDMR-Resonanzposition kalibriert. b) Magnetfeldabhängigkeit der relativen oop-Anisotropie a' . c, d) Verlauf der absoluten Anisotropie als Funktion von B_0 . Schwarze und graue Kurven wurden mit unterschiedlichen Magnetfeldbereichen und Schrittweiten aufgenommen. Alle Messungen erfolgten bei $I = 100 \mu\text{A}$.

Maximum von etwa 5 % an, sinkt dann bei $B_0 = 0,95 \text{ mT}$ auf null ab und divergiert um $B_0 = 0,75 \text{ mT}$. Das Absinken von a' bzw. die anschließende Divergenz sind dem Eintritt in den vierzähligen Bereich bzw. dem Nulldurchgang des Magnetowiderstandes beim Übergang zum Regime des USMFE geschuldet. Bei noch geringeren äußeren Feldern nimmt a' Werte bis etwa 20 % an.

Da nun ein größerer Magnetfeldbereich zur Verfügung steht, lohnt es sich auch die absolute Anisotropie $\text{MR}_{\text{oop}} - \text{MR}_{\text{ip}}$ zu betrachten. Die Abbildungen 4.6c, d) zeigen, dass diese ein nicht-monotones Verhalten aufweist. In Übereinstimmung mit den bisherigen Betrachtungen bleibt die absolute Anisotropie für geringe Magnetfelder stets positiv und berührt die Nulllinie im Bereich der vierzähligen Anisotropie. Sie erreicht ein Maximum bei $B_0 \approx 3,5 \text{ mT}$ und fällt zu höheren Feldern hin ab. Aufgrund des begrenzten Magnetfeldbereichs, der für diese experimentelle Anordnung zur Verfügung steht, kann nicht mit Sicherheit beurteilt werden, ob für $B_0 > 15 \text{ mT}$ ein Vorzeichenwechsel erfolgt.

Der Umstand, dass in Abb. 4.6b–d) die einzelnen Messkurven über verschiedene Magnetfeldbereiche nicht perfekt aneinander anschließen, ist vermutlich der Zeitdifferenz zwischen den Messungen zuzuschreiben. In Abb. 4.6a) wären diese Abweichungen aufgrund ihrer Geringfügigkeit nicht zu erkennen.

Bei derart schwach ausgeprägten Effekten – nur wenige Prozent relative Anisotropie bei $B_0 = 2\text{ mT}$ und etwa 1 ppm winkelabhängige Widerstandsänderung bei $B_0 = 50\text{ }\mu\text{T}$ – muss die Frage nach der Plausibilität der Ergebnisse und möglichen Störfaktoren, die Artefakte und Fehlinterpretationen verursachen können, gestellt werden.

Der naheliegendste systematische Fehler, der in Betracht gezogen werden muss, ist ein möglicher Unterschied der Spulenkonstanten der Helmholtzspulen. Wäre dies der Fall, so würden bei gleichen Werten für den Spulenstrom für $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ unterschiedliche Magnetfelder an der Probe anliegen, was zu verschieden stark ausgeprägten Magnetfeldeffekten und damit zu einer scheinbaren Anisotropie führen würde. Schon bei Betrachtung von Abb. 4.2 wird klar, dass ein derartiger Effekt nicht für alle experimentellen Beobachtungen verantwortlich sein kann: Die Messkurven für $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ lassen sich nicht durch Skalierung der Magnetfeldachse zur Deckung bringen. Zudem wird im Bereich der Extrema des USMFE eine Anisotropie der Größenordnung 10 % beobachtet, obwohl $\frac{dMR}{dB_0} = 0$. Daher konzentriert sich die Analyse auf den Bereich höherer Magnetfelder. Vom Hersteller werden die Spulenkonstanten zu $500\text{ }\mu\text{T A}^{-1} \pm 1\%$ angegeben. Tatsächlich ist die gemessene Abweichung geringer als 0,5 % und auch der Unterschied zwischen den Spulenkonstanten zweier Spulenpaare beträgt maximal 0,5 %. Bezieht man die Steigung der Magnetfeldeffekte mit ein, so kann ein systematischer Fehler dieser Größenordnung im Bereich $B_0 = 2\text{ mT}$ maximal eine scheinbare Anisotropie von 1 % beitragen. Zudem schließt die zuverlässige, reproduzierbare Beobachtung der Hochfeldanisotropie unter Variation der Probenausrichtung, welche die gleichen Kennzeichen aufweist wie die unter Änderung der Richtung von $\vec{B}_0$ erhaltene Anisotropie bei niedrigeren Magnetfeldern, einen starken Einfluss unterschiedlicher Spulenkonstanten aus.

Zur experimentellen Demonstration wurde für die drei charakteristischen Magnetfeldwerte $B_0 = 400\text{ }\mu\text{T}$, 1 mT und 2 mT die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes für zwei unterschiedliche Ausrichtungen der Probennormalen $\hat{n}$ in Bezug auf die Helmholtzspulenpaare gemessen: Eine Messung wurde für $\hat{n} \parallel \hat{z}$ durchgeführt, eine weitere mit $\hat{n} \parallel \hat{y}$. Bei $B_0 = 1\text{ mT}$ liefert eine Drehung der Probe um 90° aufgrund der vierzähligen Anisotropie keine Änderung der Beobachtungsgrößen, sodass für diesen Fall eine Messung mit 45° -Ausrichtung von $\hat{n}$ hinzugefügt wurde. Die Magnetfeldrichtung wurde für diese Experimente wieder bei konstantem B_0 in der zy -Ebene verändert. Besonders anschaulich wird der Einfluss der Probenorientierung in einem Polarplot. Wie Abbildung 4.7 verdeutlicht, rotiert die Form der Anisotropie bei einer Drehung der Probe mit, was eindeutig zeigt, dass die Orientierung der Probe zum Magnetfeld entscheidend ist, nicht etwa diejenige in Bezug auf ein bestimmtes Spulenpaar.

Zusammenfassend lässt sich schließen, dass die beobachtete Anisotropie nicht durch verschiedene Spulenkonstanten oder ortsfeste magnetische Streufelder am experimentellen Aufbau verursacht ist. Zusätzlich wurden alle Komponenten des Probenhalters auf eine

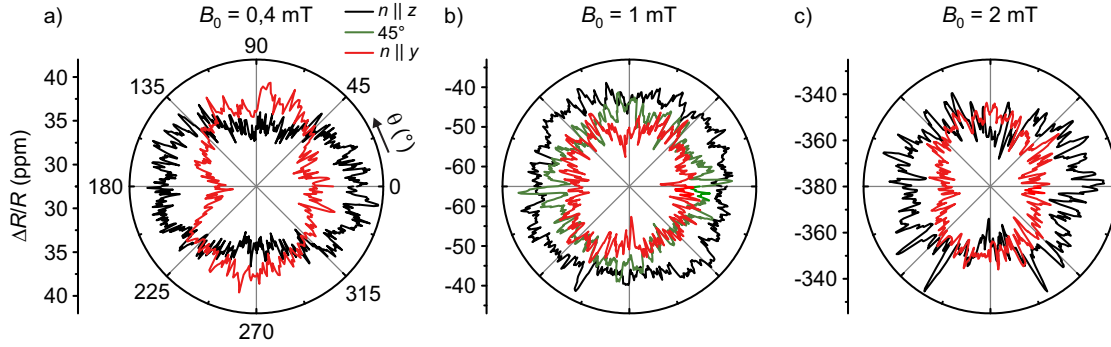


Abbildung 4.7: Kontrollmessungen zur oop-Anisotropie. Für die konstanten Magnetfeldwerte $B_0 = 400 \mu\text{T}$, 1 mT und 2 mT wurde die Anisotropie für $\hat{n} \parallel \hat{z}$ (schwarz) und $\hat{n} \parallel \hat{y}$ (rot) untersucht. Für $B_0 = 1 \text{ mT}$ ist zudem eine Messung mit 45° -Ausrichtung (grün) gezeigt.

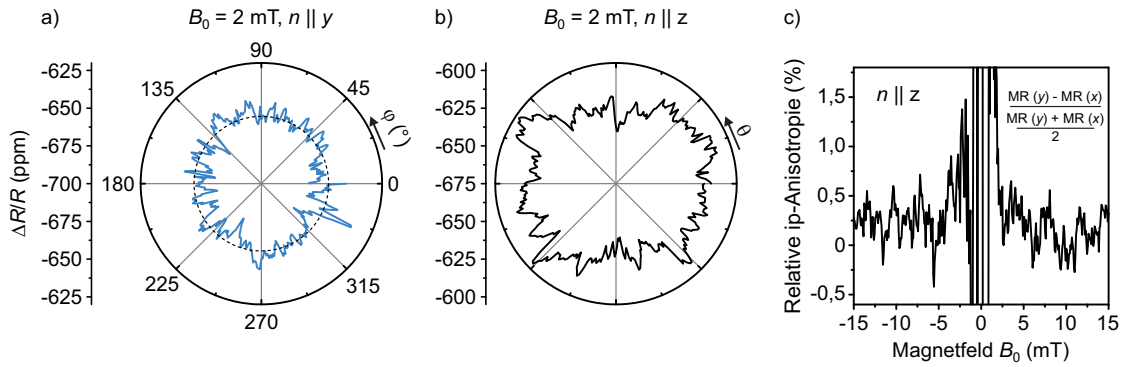


Abbildung 4.8: Kontrollmessungen zur ip-Anisotropie. a) Messung der Winkelabhängigkeit in der Probenebene bei $B_0 = 2 \text{ mT}$. Es ist keine signifikante Variation des Magnetowiderstandes mit dem Winkel φ erkennbar. b) Dreht man die Probe für dieselbe Messung um 90° , ist die gewohnte oop-Anisotropie zu beobachten. Die Stromstärke betrug $200 \mu\text{A}$. c) Messung der in-plane-Hochfeldanisotropie, definiert analog zur oop-Anisotropie a' , bei $I = 100 \mu\text{A}$.

mögliche Magnetisierbarkeit und Streufelder überprüft, da dieser naturgemäß bei den Kontrollmessungen mit der Probe rotiert wurde. Auch nach dem Kontakt mit einem Permanentmagnet konnten keinerlei nennenswerte Streufelder detektiert werden, sodass auch die Aufmagnetisierung von Komponenten des Probenhalters durch $\vec{B}_0$ ausgeschlossen werden kann.

Durch Verkipfung von $\vec{B}_0$ in der zx -Ebene kann analog zu den Kontrolleexperimenten für die oop-Anisotropie auch das Vorliegen einer in-plane-Anisotropie überprüft werden. Für $\hat{n} \parallel \hat{y}$ befindet sich das Magnetfeld dann für die gesamte Messung in der Probenebene. Dagegen wechselt man im Falle von $\hat{n} \parallel \hat{z}$ graduell von der oop- in die ip-Konfiguration. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Während für $\hat{n} \parallel \hat{z}$ die gewohnte Anisotropie sichtbar ist (b), erhält man für einen in-plane-Sweep ein fast isotropes Muster (a). Lediglich geringfügige Abweichungen – wohl aufgrund der unterschiedlichen Spulenkonstanten – sind zu erkennen. Somit ist eine in-plane-Anisotropie der Magnetfeldeffekte,

berechnet gemäß Gl. 4.1, mit $a > 1,5\%$ auszuschließen. Durch Messung der Hochfeld-anisotropie in der in-plane-Konfiguration, gezeigt in Abb. 4.8c), kann diese Abschätzung weiter zu $a < 0,5\%$ präzisiert werden.

4.1.2 Einfluss der Hyperfeinfelder

Da nun die Phänomenologie der Anisotropie von Magnetowiderstand und Magnetoelektrolumineszenz in organischen Leuchtdioden hinreichend charakterisiert ist, soll der zugrundeliegende Mechanismus näher untersucht werden. Genauer gilt es den Einfluss der Hyperfeinfelder sowie der Dipol-Dipol-Kopplung experimentell nachzuvollziehen. Diese beiden Wechselwirkungen wurden in [103] als mögliche Ursachen der Winkelabhängigkeit der Magnetfeldeffekte identifiziert: Entweder ist der energetische Abstand zwischen Singulett- und Triplett-Spinzuständen von Ladungsträgerpaaren aufgrund anisotroper Wechselwirkungen der Elektronenspins winkelabhängig oder die Mischung dieser Zustände infolge anisotroper Hyperfeinkopplung.

Mit dem System h-/d-MEHPPV steht die Möglichkeit der kontrollierten Änderung der Hyperfeinfelder bei sonst ähnlichen Eigenschaften zur Verfügung, sodass bei einer Veränderung in den Charakteristika der beobachteten Anisotropie ein Einfluss der Hyperfeinfelder nahe liegt. Daher wurden OLEDs aus h-MEHPPV und d-MEHPPV mit den an SyPPV erprobten Messverfahren untersucht. In Abbildung 4.9 sind Magnetowiderstandsmessungen für $\theta = 0^\circ$ sowie $\theta = 90^\circ$ für h-MEHPPV (a) und d-MEHPPV (b) gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse für Winkel im Zwischenbereich nicht aufgeführt. Die Messungen an h-MEHPPV wurden bei einer Stromstärke von $10\mu\text{A}$ vorgenommen, bei d-MEHPPV war die Signalqualität für $I = 50\mu\text{A}$ maximal. h-MEHPPV zeigt ein Verhalten, welches dem von SyPPV sehr ähnelt: Der Magnetowiderstand ist für $\theta = 0^\circ$ stets leicht erhöht. In d-MEHPPV ist dagegen die Anisotropie – auch aufgrund des schwach ausgeprägten USMFE – nur schwer zu erkennen. Daher sind Messungen bei konstantem Betrag B_0 und Variation der Magnetfeldorientierung besser für einen Vergleich beider Materialien geeignet.

Die entsprechenden Experimente wurden bei den oben angegebenen Stromstärken durchgeführt. In Abbildung 4.10 ist ein Vergleich der Magnetfeldabhängigkeit der Anisotropie zwischen h-MEHPPV und d-MEHPPV gegeben. Für h-MEHPPV beobachtet man wie für SyPPV durchgehend höhere Magnetowiderstandswerte in der oop-Orientierung mit einem Grad der Anisotropie von $a \approx 3\%$ für $B_0 = 2\text{mT}$. Im Feldbereich zwischen 900 und $600\mu\text{T}$ liegt eine vierzählige Anisotropie vor, bevor bei niedrigeren B_0 wieder eine uniaxiale Richtungsabhängigkeit mit $a > 10\%$ beobachtet wird. Das Verhalten von d-MEHPPV jedoch weist deutliche Unterschiede zu SyPPV und h-MEHPPV auf. Zunächst ist die Anisotropie bei $B_0 = 2\text{mT}$ mit $a \approx 1\%$ verhältnismäßig gering. Im Vergleich zu h-MEHPPV ist der vierzählige Bereich ($800\text{--}500\mu\text{T}$) zu etwas niedrigeren Feldstärken hin verschoben. Für noch geringere äußere Magnetfelder beobachtet man eine umgekehrte Orientierung der Anisotropie: Während für $B_0 > 800\mu\text{T}$ der Widerstand für $\theta = 0^\circ$ erhöht ist, ist er für $B_0 < 500\mu\text{T}$ gegenüber $\theta = 90^\circ$ verringert, wobei a in diesem Ma-

gnettfeldregime wiederum Werte über 10 % annehmen kann. Es ist anzunehmen, dass die Vorzeichenumkehr der Anisotropie beim Durchlaufen des vierzähligen Bereichs erfolgt.

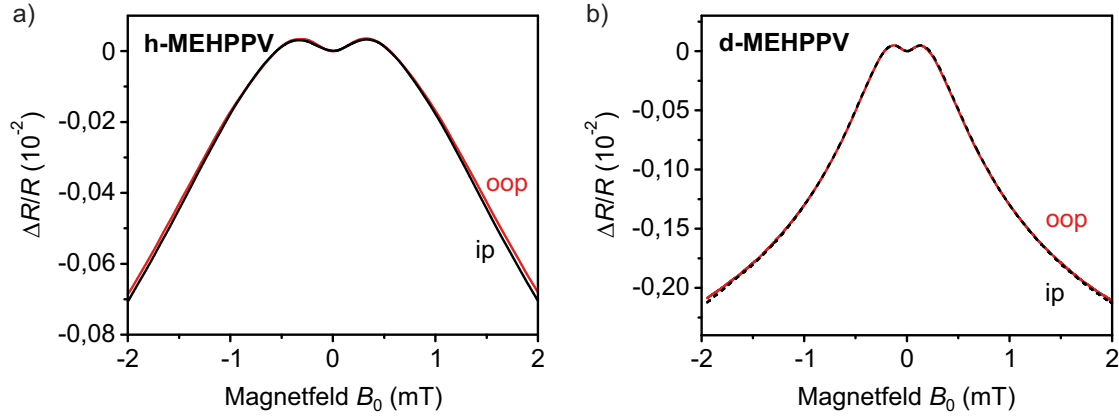


Abbildung 4.9: Anisotropie des Magnetowiderstandes in MEHPPV-OLEDs. Rote Kurven kennzeichnen oop-Orientierung von $\vec{B}_0$, schwarze Kurven ip-Orientierung. a) h-MEHPPV, aufgenommen bei $I = 10 \mu\text{A}$. b) d-MEHPPV für $I = 50 \mu\text{A}$.

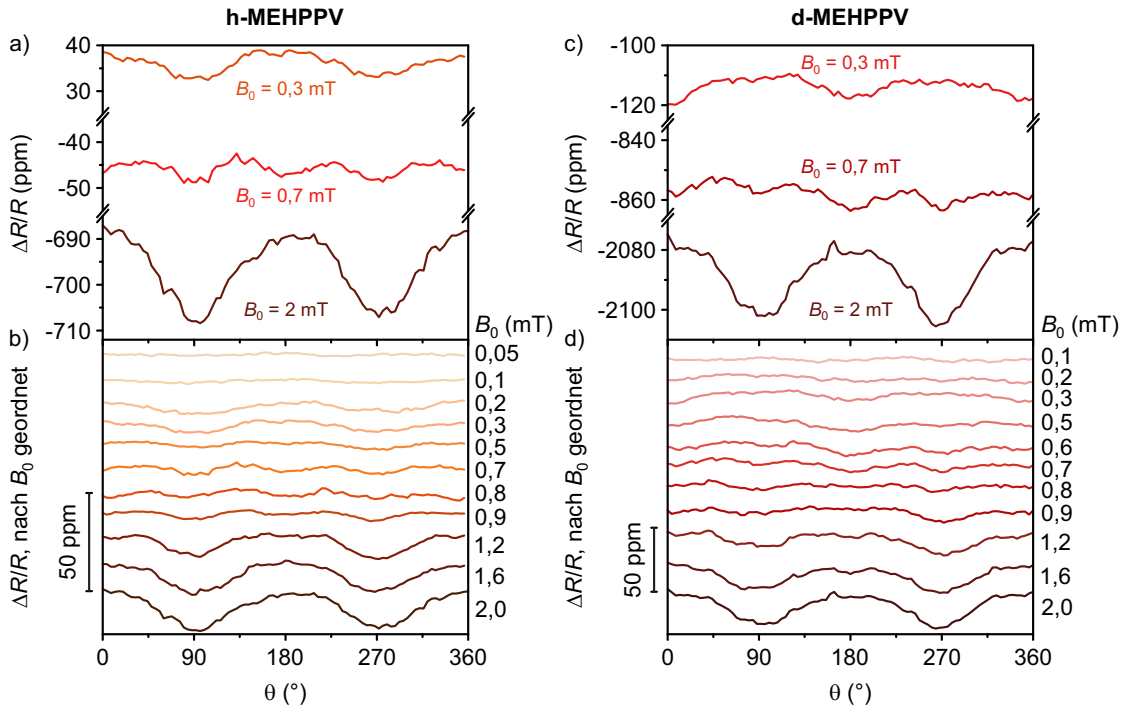


Abbildung 4.10: Vergleich der Magnetfeldabhängigkeit der Anisotropie in h-MEHPPV (links) und d-MEHPPV (rechts). a, b) h-MEHPPV weist ähnlich zu SyPPV einen Übergang von einer zweizähligen über eine vierzählige zu einer zweizähligen Anisotropie gleicher Orientierung auf. Dagegen kehrt sich in d-MEHPPV (c, d) das Vorzeichen der uniaxialen Anisotropie beim Durchschreiten des vierzähligen Bereichs um.

Auch in der Hochfeldanisotropie offenbaren sich Unterschiede, welche in Abbildung 4.11 zusammengefasst sind: Für h-MEHPPV verschwindet, analog zu SyPPV, die Anisotropie für hohe Magnetfelder der Größenordnung 10 mT. Dagegen nimmt die Anisotropie für d-MEHPPV einen konstanten Wert von $a' \approx 2\%$ an. Dieses Verhalten ähnelt den experimentellen Ergebnissen und Berechnungen für Alq₃ in [103]. Dementsprechend ist für h-MEHPPV in Abb. 4.11a) kaum ein Unterschied der Magnetowiderstandskurven für $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ auszumachen, während in d-MEHPPV der Widerstand für oop-Orientierung von $\vec{B}_0$ erhöht ist, siehe Abb. 4.11d).

Bei beiden Materialien schließen die vorliegenden Ergebnisse an die Messungen bei niedrigen Magnetfeldern an: Die relative Anisotropie von h-MEHPPV, gezeigt in Abb. 4.11b) weist ein Maximum bei $B_0 \approx 1,2$ mT auf, sinkt bei $B_0 \approx 0,75$ mT (also im Bereich der vierzähligen Anisotropie) auf null ab und divergiert beim Nulldurchgang des Magnetowiderstandes ($B_0 \approx 0,6$ mT, vgl. Abb. 4.9). Bei niedrigen Feldern erreicht a' Werte von mehr als 15 %. Dagegen nimmt a' für d-MEHPPV kontinuierlich ab, wie Abb. 4.11e) zeigt. Zu beachten ist, dass bei d-MEHPPV im Gegensatz zu h-MEHPPV ein Vorzeichenwechsel von a' bei $B_0 \approx 0,5$ mT auftritt. Dies ist Ausdruck der Tatsache, dass sich die Orientierung der Anisotropie in d-MEHPPV beim Durchgang durch den vierzähligen Bereich umkehrt. Die Divergenz aufgrund des Nulldurchgangs des Magnetowiderstandes erfolgt schließlich bei $B_0 \approx 0,25$ mT.

Auch bezüglich der absoluten Anisotropie verhält sich h-MEHPPV ähnlich wie SyPPV. Für d-MEHPPV hingegen beobachtet man eine Magnetfeldabhängigkeit, deren Linienform mit der des Magnetowiderstandes vergleichbar ist. Für geringe Felder ist die absolute Anisotropie negativ, im vierzähligen Bereich um 600 μ T kommt es zu einem Vorzeichenwechsel und für große B_0 scheint eine Sättigung einzutreten. Dies kann in gewisser Weise so interpretiert werden, dass der Magnetowiderstandseffekt von d-MEHPPV-OLEDs bei Orientierung des externen Magnetfeldes in der Probenebene stärker ausfällt als bei senkrechter Orientierung von $\vec{B}_0$. Hier sei bemerkt, dass dies nicht gleichzusetzen ist mit einem höheren effektiven Magnetfeld für $\theta = 90^\circ$, sei es durch anisotrope Verteilungen der Hyperfeinfelder oder aufgrund systematischer Fehler am experimentellen Aufbau. Der Verlauf der absoluten Anisotropie in SyPPV und h-MEHPPV ist dagegen deutlich schwieriger zu interpretieren und deutet auf das Vorhandensein mehrerer Beiträge zur gesamten Phänomenologie der Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte hin.

In den Magnetowiderstandsmessungen und deutlicher noch im Verlauf von $a'(B_0)$ in Abb. 4.11 treten periodische Störungen auf. Diese sind dem fortgeschrittenen Alter der Proben in Verbindung mit dem Prozedere der Hintergrundkorrektur zuzuschreiben: Mit zunehmender Lebenszeit des Bauteils nimmt auch die Zeit zu, in der sich ein stabiler Spannungswert nach Veränderung des Magnetfeldes einstellt. Daher kommt es bei jedem Messpunkt, der direkt nach der Aufzeichnung eines Datenpunktes für die Hintergrundkorrektur aufgenommen wurde, zu einer geringfügigen Störung des Widerstandes. Die obige Analyse der Ergebnisse bleibt davon jedoch gänzlich unbeeinflusst.

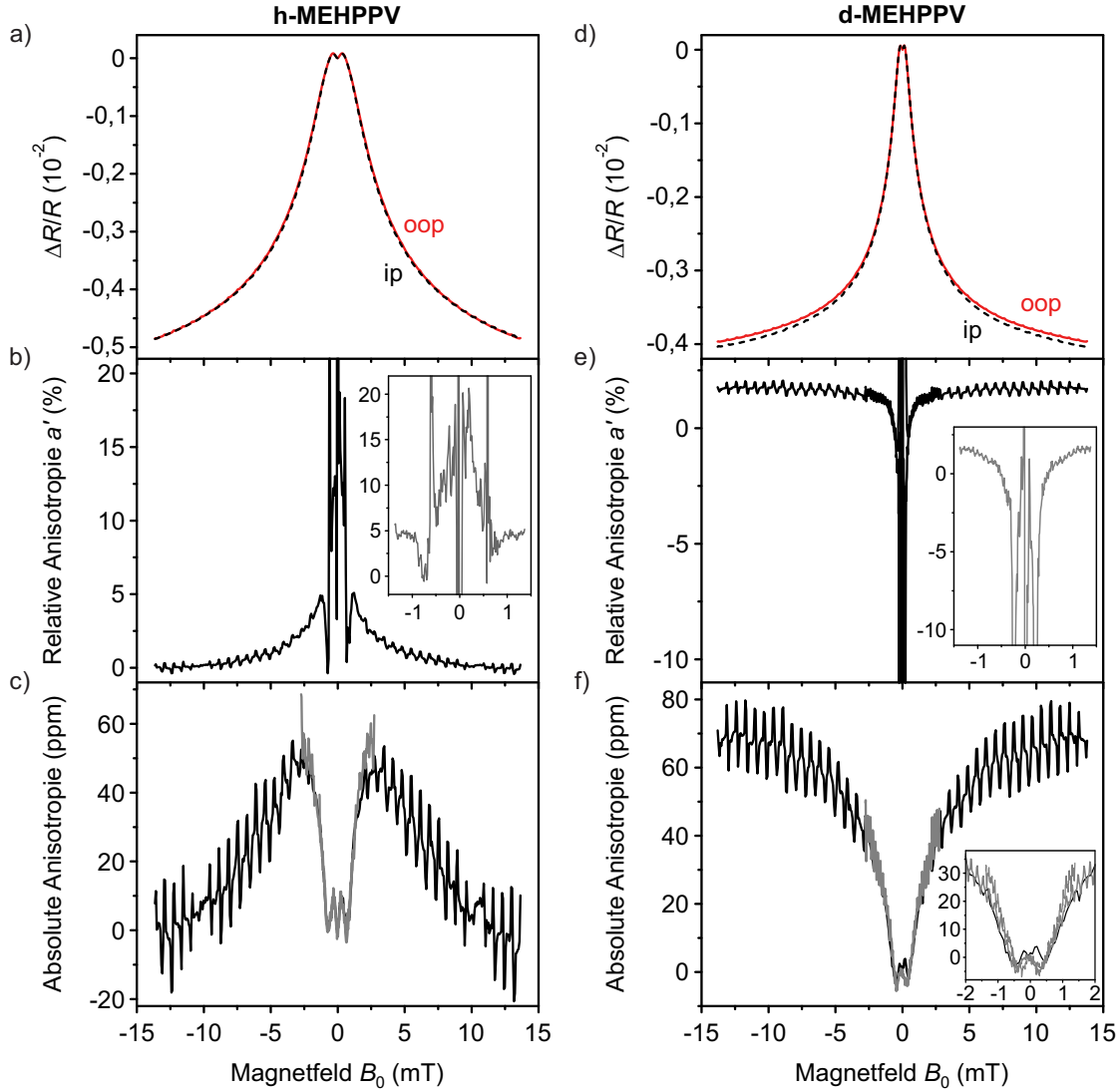


Abbildung 4.11: Hochfeldanisotropie im System MEHPPV. Dargestellt sind für h-MEHPPV (a – c) und d-MEHPPV (d – f) Magnetowiderstandskurven für $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ sowie die relative oop-Anisotropie a' und die absolute Anisotropie als Funktion von B_0 . Die Messungen erfolgten bei $I = 100 \mu\text{A}$.

Die Tatsache, dass die Deuterierung von MEHPPV zu einem fundamental anderen Erscheinungsbild der Anisotropie der Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden führt, könnte letztendlich auf die Symmetrieeigenschaften der Kernspin-Wellenfunktionen zurückzuführen sein. Im Gegensatz zur isotropen Dublett-Wellenfunktion beim Proton ($I = \frac{1}{2}$) sollte beim Deuteron die Wellenfunktion des $I = 1$ -Triplets – und damit auch die Kopplung an die elektronische Spin-Wellenfunktion – eine axiale Anisotropie aufweisen. Insgesamt legen die experimentellen Beobachtungen nahe, dass die Hyperfeinfelder eine wichtige Rolle für die Entstehung dieser Winkelabhängigkeit spielen.

4.1.3 Stromabhängigkeit

Andererseits ist auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung nach Gl. 2.15 inhärent anisotrop. Damit hängt die Aufspaltung zwischen den Singulett- und Triplett-Spinzuständen eines Ladungsträgerpaares von der relativen Ausrichtung der beteiligten Elektronenspins ab. Ist die Verteilung der Intrapaar-Abstandsvektoren $\vec{r}$ nicht isotrop, so resultiert auch auf makroskopischer Ebene eine Richtungsabhängigkeit des effektiven Singulett-Triplett-Energieabstandes und damit der statischen Magnetfeldeffekte.

Diese Verteilung wiederum sollte durch die Änderung der Stromstärke I beeinflussbar sein: Da die Driftkomponente des Stromflusses zwischen Anode und Kathode parallel zur Probennormalen gerichtet ist, ist auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Ladungsträgerpaaren mit Verbindungsvektoren entlang dieser Richtung erhöht [77]. Der Grund dafür ist, wie in Abbildung 4.12a) skizziert, dass Ladungsträger mit $\vec{r} \parallel \hat{n}$ auf ihrem Weg durch das Bauteil einander zwangsweise sehr nahe kommen müssen, was die Wahrscheinlichkeit der Paarbildung erhöht. Für $\vec{r} \perp \hat{n}$ muss dies nicht notwendig der Fall sein, sodass die Ladungsträger einander im Extremfall ohne Wechselwirkung passieren können. Diese Effekte nehmen mit dem Bauteilstrom bzw. der Driftgeschwindigkeit zu. Dementsprechend sind bei steigender Stromstärke vorwiegend Ladungsträgerpaare zu erwarten, deren Verbindungsvektor parallel zu $\hat{n}$ ist. Nach dieser Argumentation resultiert eine Verstärkung der Anisotropie bei einer Zunahme der Stromstärke I .

Für die drei behandelten Emitttermaterialien SyPPV, h-MEHPPV und d-MEHPPV wurde die Stromabhängigkeit der oop-Anisotropie des OLED-Widerstandes durch Variation von θ bei einer konstanten Feldstärke von $B_0 = 2 \text{ mT}$ (h-MEHPPV: $1,8 \text{ mT}$) experimen-

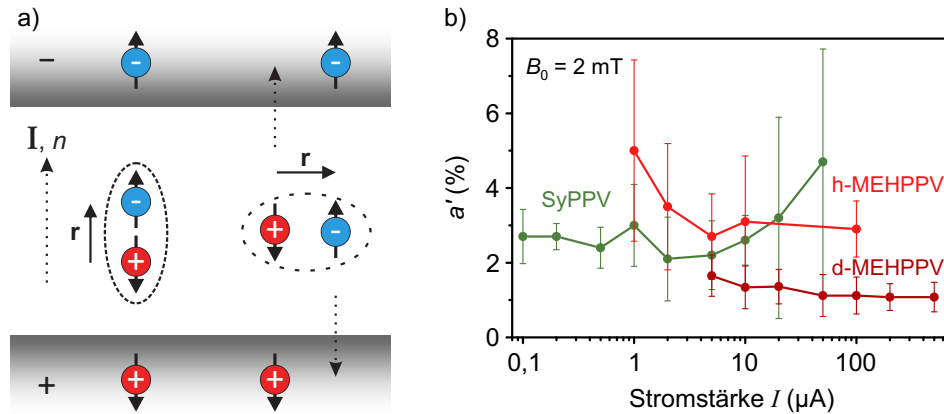


Abbildung 4.12: Stromabhängigkeit der Anisotropie des Magnetowiderstandes. a) Möglicher Mechanismus für eine richtungsabhängige Verteilung der Intrapaar-Verbindungsvektoren. Die Paarbildungswahrscheinlichkeit ist für $\vec{r} \parallel \hat{n}$ erhöht, während Ladungsträger mit $\vec{r} \perp \hat{n}$ vorwiegend einander passieren. b) Experimentelle Ergebnisse für SyPPV (grün), h-MEHPPV (hellrot) und d-MEHPPV (dunkelrot) bei $B_0 = 2 \text{ mT}$. Trotz der Variation von I um mindestens zwei Größenordnungen kann bei keinem Material eine signifikante Änderung der relativen Anisotropie a' festgestellt werden. Messung durchgeführt von Fabian Dallinger.

tell untersucht. Dabei wurde I von 100 nA bis 500 μ A variiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.12b) zusammengefasst, wo der Grad der relativen oop-Anisotropie a' gegen die Stromstärke I aufgetragen ist. Man sieht, dass die Anisotropie kaum von der Stromstärke abhängt. Für kein Material ändert sich a' um mehr als den Faktor 2 bei der Variation von I um zwei Größenordnungen. Auch in [103] bewirkte eine Änderung des Bauteilstroms um den Faktor 250 lediglich eine Halbierung der Anisotropie. Diese schwache Stromabhängigkeit spricht für einen untergeordneten Einfluss der Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder aber des makroskopisch gerichteten Ladungsträgertransports auf das Zustandekommen der Anisotropie in Magnetowiderstand und MEL von organischen Leuchtdioden.

4.2 Modellierung der Anisotropie im Dichtematrixformalismus

Um die Auswirkungen anisotroper Verteilungen der Hyperfeinfelder oder der Intrapaar-Abstandsvektoren auf die Magnetfeldeffekte in OLEDs theoretisch fassbar zu machen, wird die beobachtete Anisotropie im Rahmen des Dichtematrixformalismus modelliert. Dieser ermöglicht eine quantitative Behandlung der Population der Spin-Basiszustände (S, T_0, T_+, T_-) unter Berücksichtigung von Generation, Rekombination, Dissoziation und Relaxation aus der Perspektive der Quantenstatistik. In vielen Arbeiten zu den Magnetfeldeffekten organischer Leuchtdioden wurden bereits derartige Ansätze verwendet [38, 59, 94, 164, 236], im Speziellen wurde auch die Anisotropie der Magnetfeldeffekte in [103] im Dichtematrixformalismus behandelt.

Die hier präsentierten Ergebnisse sind Resultat einer Kollaboration mit Dr. Vagharsh V. Mkhitarian (Ames Laboratory, Iowa State University, USA).

4.2.1 Dichtematrix und Stochastische Liouville-Gleichung

Der quantenmechanische Zustand eines Ensembles von Teilchen kann durch den Dichteoperator („die Dichtematrix“) $\hat{\rho}$ beschrieben werden. Im Vergleich zur Beschreibung über die Wellenfunktion $|\psi\rangle$ ist dies besonders vorteilhaft, wenn sich nicht alle Elemente des Ensembles im gleichen Zustand befinden, d. h. wenn kein reiner, sondern ein gemischter Zustand vorliegt.

Mit den reinen Zuständen $|\psi_i\rangle$ als Basis und deren Wahrscheinlichkeiten p_i , ein Ensemblemitglied bei einer Messung im Zustand $|\psi_i\rangle$ zu finden, ist der Dichteoperator gegeben durch [64]

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|. \quad (4.3)$$

Dies resultiert in einer Matrix, deren Diagonalelemente die Besetzungen der reinen Zustände und deren Außerdiagonalelemente die quantenmechanischen Kohärenzen zwischen diesen Zuständen beschreiben.

Erwartungswerte von Observablen A , beschrieben durch den zugehörigen quantenmechanischen Operator $\hat{A}$, lassen sich durch Spurbildung aus der Dichtematrix gewinnen: $\langle A \rangle = \text{tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\}$. Insbesondere erhält man die Population eines Basiszustandes $|\psi_i\rangle$ durch $\text{tr}\{\hat{\rho}\hat{\Pi}_i\}$ mit dem Projektor $\hat{\Pi}_i = |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ auf diesen Zustand sowie die Gesamtpopulation des Ensembles durch $\text{tr}\{\hat{\rho}\}$.

Die Zeitentwicklung der Dichtematrix unter der Wirkung eines Hamiltonoperators $\hat{H}$ ist durch die Liouville-von Neumann-Gleichung gegeben [64]:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]. \quad (4.4)$$

Dabei ist $[\cdot, \cdot]$ der Kommutator zweier Operatoren.

Ein weiterer, für die folgende Anwendung entscheidender, Vorzug des Dichtmatrixformalismus ist, dass er es erlaubt, den Zufluss bzw. Abfluss von Population des zu beschreibenden Ensembles miteinzubeziehen, also die nicht-unitäre Zeitdynamik eines offenen Quantensystems zu erfassen. Dies geschieht mithilfe der Lindblad-Mastergleichung oder spezieller der stochastischen Liouville-Gleichung [58, 59, 135, 237]:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] - \frac{1}{2}\{\hat{\Lambda}, \hat{\rho}(t)\} + \hat{\Gamma}. \quad (4.5)$$

Über $\hat{\Gamma}$ und $\hat{\Lambda}$ werden die Generation und den Verlust von Ensemblepopulation berücksichtigt, $\{\cdot, \cdot\}$ ist der Antikommutator zweier Operatoren.

4.2.2 Anwendung auf den Radikalpaarmechanismus in OLEDs

Dieser Formalismus ist geeignet, um das Spinensemble von schwach gebundenen Ladungsträgerpaaren in organischen Halbleitern zu beschreiben, dessen Population durch Generation von Ladungsträgerpaaren sowie Dissoziation und Rekombination derselben einer ständigen Dynamik unterworfen ist [59, 104]. Zu diesem Zweck ist es sinnvoll, als Basis der Dichtematrix die Zustände (S, T_0, T_+, T_-) zu wählen. Über die stochastische Liouville-Gleichung kann dann die kohärente Evolution zwischen den Basiszuständen unter dem Einfluss des Hamiltonoperators, der Abfluss von Population durch Dissoziation und Rekombination sowie die Generation neuer Ladungsträgerpaare beschrieben werden. Dies geschieht hier im Rahmen des Radikalpaarmodells für Magnetfeldeffekte in OLEDs, jedoch lassen sich auch die weiteren in Abschnitt 2.3.2 aufgeführten Mechanismen im Dichtematrixformalismus modellieren [34, 59, 135].

Während prinzipiell die vollständige Dynamik des Spinensembles durch Lösung der stochastischen Liouville-Gleichung zugänglich ist, genügt es zur Modellierung der statischen

Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden, Gl. 4.5 unter Einbeziehung der Spinrelaxation $\hat{\mathcal{R}}$ für den Gleichgewichtsfall zu lösen:

$$0 = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] - \frac{1}{2}\{\hat{\Lambda}, \hat{\rho}(t)\} + \hat{\Gamma} - \hat{\mathcal{R}}\{\hat{\rho}\}. \quad (4.6)$$

Der Hamiltonoperator des Spinensembles der Ladungsträgerpaare in einem organischen Halbleiter ist gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Zee}} + \hat{H}_{\text{hyp}} + \hat{H}_{\text{dip}} + \hat{H}_{\text{exc}}, \quad (4.7)$$

wobei die einzelnen Beiträge in der Singulett-Triplett-Basis in Anhang A motiviert und aufgeführt sind.

$\hat{\Lambda}$ beschreibt die Dissoziation von Ladungsträgerpaaren zu freien Ladungsträgern mit der Rate d sowie die Rekombination zu Exzitonen mit der Rate k . Da beide Prozesse, wie bereits eingehend behandelt, spinabhängig sind, besteht $\hat{\Lambda}$ aus zwei Termen, die jeweils ausschließlich auf den Singulett- bzw. den Triplettsektor von $\hat{\rho}$ wirken:

$$\hat{\Lambda} = (k_S + d_S)\hat{\Pi}_S + (k_T + d_T)\hat{\Pi}_T. \quad (4.8)$$

Dies wird sichergestellt durch die Projektoren auf den Singulettzustand bzw. auf die Triplettzustände $\hat{\Pi}_S = |S\rangle\langle S|$ und $\hat{\Pi}_T = \sum_m |T_m\rangle\langle T_m|$. Die Generation von Ladungsträgerpaaren dagegen erfolgt in organischen Leuchtdioden unter elektrischer Ladungsinjektion spinunabhängig mit der Rate g :

$$\hat{\Gamma} = \frac{g}{4}\mathbb{1}. \quad (4.9)$$

Die Spinrelaxation findet in der Form

$$\hat{\mathcal{R}}\{\hat{\rho}\} = \frac{\hat{\rho} - \mathbb{1}\text{tr}\{\frac{\hat{\rho}}{4}\}}{T_{\text{rel}}} \quad (4.10)$$

als zusätzlicher Term auf der rechten Seite von Gl. 4.6 Eingang. Diese Konstruktion führt zur Angleichung der Diagonalelemente der Dichtematrix sowie zum Abklingen der Kohärenzen auf der charakteristischen Zeitskala T_{rel} [119, 236, 238], was effektiv bedeutet, dass T_1 und T_2 als identisch angenommen werden.

Um der Verteilung verschiedener Konfigurationen von Ladungsträgerpaaren Rechnung zu tragen, wird Monte-Carlo-Sampling durchgeführt: Die stochastische Liouville-Gleichung wird wiederholt für verschiedene Realisierungen von Ladungsträgerpaaren gelöst, deren lokale Hyperfeinfeldkomponenten $b_{\text{hyp},i,\mu}$ mit $i = x, y, z$ und $\mu = \text{e, h}$ zufällig und unabhängig aus Gaußverteilungen gezogen werden. Auf etwas andere Weise generiert man die r_i , die Komponenten des Abstandsvektors $\vec{r}$ zwischen den Ladungsträgern eines Paares: Der Betrag r wird für alle Konfigurationen als identisch festgesetzt, die Richtungen $\hat{r}$ sind isotrop verteilt. Schließlich wird das Ensemblemittel der Ergebnisse für alle Konfigurationen von Hyperfeinfeldern und Verbindungsvektoren bestimmt.

Die gemittelten Lösungen $\hat{\rho}_0$ der stochastischen Liouville-Gleichung können über die Dissoziation bzw. die Wahrscheinlichkeit für spinabhängige Rekombination mit den spinabhängigen Anteilen der Beobachtungsgrößen Leitfähigkeit C bzw. Widerstand R und Lumineszenzintensität EL in Verbindung gebracht werden [59, 103, 119]. Da der spinabhängige Beitrag zur Dichte der freien Ladungsträger von der Population der Ladungsträgerpaare bestimmt wird, lässt sich für die Leitfähigkeit unter der Annahme spinunabhängiger Dissoziation von Ladungsträgerpaaren ($d_S = d_T \equiv d$) schreiben:

$$C = \mathcal{C} \cdot d \cdot \text{tr}\{\hat{\rho}_0\}. \quad (4.11)$$

Die magnetfeldunabhängige Proportionalitätskonstante $\mathcal{C}$ wird dabei von den Details des Ladungstransports bestimmt [119, 239]. Die relative Magnetoleitfähigkeit MC und der Magnetowiderstand MR ergeben sich schließlich wie gehabt durch

$$\text{MC} = \frac{\Delta C}{C}(B_0) = \frac{C(B_0) - C(0)}{C(0)}, \quad (4.12)$$

$$\text{MR} = \frac{\Delta R}{R}(B_0) = \frac{R(B_0) - R(0)}{R(0)} = \frac{C(0)}{C(B_0)} - 1 = -\frac{C(0)}{C(B_0)} \cdot \text{MC} \approx -\text{MC}. \quad (4.13)$$

Da nach den Argumenten des Radikalpaarmechanismus sowohl die Anzahl freier Ladungsträger als auch die Zahl der Rekombinationsprozesse pro Zeit von einem äußeren Feld $\vec{B}_0$ beeinflusst werden, ermöglicht die Lösung der stochastischen Liouville-Gleichung im Gleichgewichtszustand für unterschiedliche Werte von B_0 die Modellierung der statischen Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden.

4.2.3 Modellierung der Anisotropie in d-MEHPPV

Mit diesen Werkzeugen soll nun die Winkelabhängigkeit in den Magnetfeldeffekten von OLEDs reproduziert werden. Zur Realisierung von anisotroper Hyperfeinkopplung bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkung werden entsprechende Verteilungen der lokalen Hyperfeinfelder $\vec{b}_{\text{hyp}}$ und der Intrapaar-Verbindungsvektoren $\vec{r}$ definiert, auf welchen dann das Monte-Carlo-Sampling zur Ensemblemittelung stattfindet. Weiterhin ist es notwendig, einen gewissen Grad molekularer Ordnung zu fordern, sodass die mikroskopische Anisotropie in eine makroskopisch beobachtbare Richtungsabhängigkeit transferiert wird. Neben der Erläuterung dieses Verfahrens enthält dieser Abschnitt die dazugehörigen Ergebnisse und den Vergleich zu den experimentell erhaltenen Daten.

Die Implementation der mikroskopischen Anisotropie der lokalen Hyperfeinfelder erfolgt über die Verteilungen der Komponenten von $\vec{b}_{\text{hyp}}$. Jede dieser Komponenten $b_{\text{hyp},i,\mu}$ folgt einer um null zentrierten Gaußverteilung:

$$\mathcal{N}(b_{\text{hyp},i,\mu}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi B_{\text{hyp},i,\mu}^2}} \exp\left(-\frac{b_{\text{hyp},i,\mu}^2}{2B_{\text{hyp},i,\mu}^2}\right), \quad (4.14)$$

wobei die $B_{\text{hyp},i,\mu}$ die Standardabweichungen der i -ten Komponente der lokalen Hyperfeinfelder sind. Im isotropen Fall gilt $B_{\text{hyp},x',\mu} = B_{\text{hyp},y',\mu} = B_{\text{hyp},z',\mu} = B_{\text{hyp},\mu}$, sodass die Verteilungen für jede Koordinatenachse identisch sind.

In PPV-artigen Materialien weist die Hyperfeinkopplung eines ungepaarten π -Elektrons am Ort eines C-Atoms mit dem jeweils benachbarten Wasserstoffatom jedoch eine deutliche Anisotropie auf: Die Hauptdiagonalelemente des Hyperfeinkopplungstensors $\underline{A}$ stehen in etwa im Verhältnis 1 : 3 : 2 [240–242]. Da die Hauptachsen (x'', y'', z'') von $\underline{A}$ für die C–H-Bindungen an verschiedenen Positionen im Molekül unterschiedlich ausgerichtet sind und sich die Spin-Wellenfunktion eines Polarons in PPV-artigen Polymeren, darunter MEHPPV, über etwa vier Wiederholeinheiten erstreckt [242–244], kommt es zur Mittelung der anisotropen Hyperfeinkopplungen über die Ausdehnung der Polaronwellenfunktion. Daraus resultiert eine effektive mikroskopische Anisotropie η der Hyperfeinwechselwirkung. Sie lässt sich in Bezug auf ein Koordinatensystem lokaler Achsen (x', y', z') , welches von der Geometrie des Moleküls bestimmt ist, definieren.

Im anisotropen Fall werden die Standardabweichungen der Hyperfeinfeldverteilungen entlang dieser Achsen gemäß der Vorschrift

$$B_{\text{hyp},x',\mu} = \frac{B_{\text{hyp},\mu}}{N_\eta}, \quad B_{\text{hyp},y',\mu} = \frac{B_{\text{hyp},\mu}}{N_\eta}, \quad B_{\text{hyp},z',\mu} = \eta \frac{B_{\text{hyp},\mu}}{N_\eta} \quad (4.15)$$

mit $N_\eta = \sqrt{\frac{2}{3} + \frac{\eta^2}{3}}$ reskaliert. Auf diese Weise wird der Vektorbetrag der Hyperfeinfelder jeder mikroskopischen Konfiguration, $\sqrt{b_{\text{hyp},x',\mu}^2 + b_{\text{hyp},y',\mu}^2 + b_{\text{hyp},z',\mu}^2}$, und auch die mittlere Hyperfeinfeldstärke des Ensembles $\sqrt{\langle B_{\text{hyp},x',\mu}^2 + B_{\text{hyp},y',\mu}^2 + B_{\text{hyp},z',\mu}^2 \rangle} = \sqrt{3}B_{\text{hyp},\mu}$ konstant gehalten. Die Anisotropie

$$\eta = \frac{B_{\text{hyp},z',\mu}}{B_{\text{hyp},x',\mu}} = \frac{B_{\text{hyp},z',\mu}}{B_{\text{hyp},y',\mu}} \quad (4.16)$$

hat demnach uniaxialen Charakter mit der molekularen z' -Achse als ausgezeichneter Richtung. Es ist nicht *a priori* klar, ob diese Achse mit durch die Molekülgeometrie vorgegebenen Richtungen, etwa der langen Achse einer Kohlenwasserstoffkette, übereinstimmt [241, 242]. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die hier beschriebene mikroskopische Anisotropie bei völlig regelloser Orientierung der Moleküle (und der damit verbundenen lokalen Koordinatensysteme) zu keinerlei makroskopisch beobachtbarer Orientierungsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte führen würde.

Die Richtungsabhängigkeit der intrinsisch anisotropen Dipol-Dipol-Wechselwirkung

$$E_{\text{dip}} = -\frac{\mu_0 \gamma^2}{4\pi |\vec{r}|^3} (3(\vec{s}_e \cdot \hat{r})(\vec{s}_h \cdot \hat{r}) - \vec{s}_e \cdot \vec{s}_h) \quad (4.17)$$

wird durch die Verteilung der Intrapaar-Verbindungsvektoren $\vec{r}$ und damit auf makroskopischen Skalen – neben dem Bauteilstrom [77] – wiederum durch die Orientierung der Moleküle bestimmt.

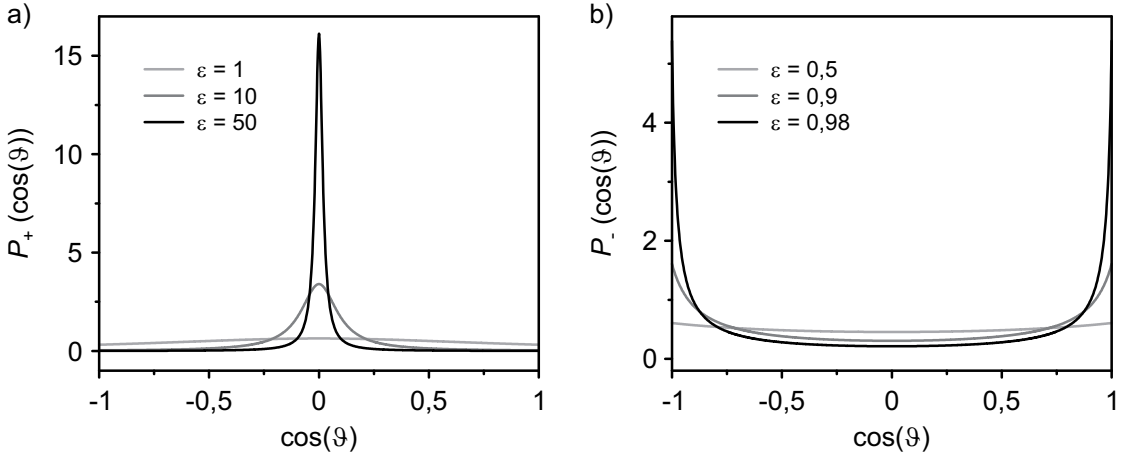


Abbildung 4.13: Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen nach Gl. 4.18. a) Für $\varepsilon \rightarrow \infty$ entwickelt $P_+(u)$ ein scharfes Maximum um $\cos(\vartheta) = 0$, bevorzugt also in-plane-Ausrichtung. b) $P_-(u)$ favorisiert dagegen für $\varepsilon \rightarrow 1$ oop-Ausrichtung.

Daher muss ein sinnvolles Modell für die Anisotropie der Magnetfeldeffekte auch die Anordnung der Moleküle bzw. der molekularen z' -Achsen in einer OLED berücksichtigen. Aufgrund des Herstellungsprozesses und der Probendimensionen ist eine radialsymmetrische Ausrichtung mit der Probennormalen $\hat{n} \parallel \hat{z}$ als ausgezeichneter Achse anzunehmen [232–234]. Ihre Beschreibung erfolgt in Kugelkoordinaten mit dem Polarwinkel ϑ , gemessen gegen $\hat{n}$, und dem Azimutalwinkel ϕ ¹. Im isotropen Fall sind $u = \cos(\vartheta)$ und ϕ gleichförmig über die Intervalle $[-1, 1]$ bzw. $[0, 2\pi]$ verteilt. Eine Anisotropie unter Beibehaltung der Radialsymmetrie wird durch eine Modifikation der Verteilung von u realisiert. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

$$P_{\pm}(u) = \mathcal{P}_{\varepsilon, \pm} \frac{1}{1 \pm \varepsilon^2 u^2} \quad (4.18)$$

mit den Normierungsfaktoren $\mathcal{P}_{\varepsilon, +} = \frac{\varepsilon}{2 \arctan(\varepsilon)}$ bzw. $\mathcal{P}_{\varepsilon, -} = \frac{\varepsilon}{2 \operatorname{artanh}(\varepsilon)}$ erzeugt Verteilungen, welche um $u = 0$ (+) bzw. $u = \pm 1$ (–) konzentriert sind. ε ist dabei ein Maß für die makroskopische Ordnung. $\varepsilon = 0$ entspricht einer isotropen Verteilung, während $\varepsilon \rightarrow \infty$ (+) bzw. $\varepsilon = 1$ (–) maximal gerichteten Verteilungen entsprechen. In Abbildung 4.13 sind $P_+(u)$ und $P_-(u)$ für verschiedene Werte des Parameters ε veranschaulicht.

Da die Verteilung der lokalen z' -Achsen und diejenige der Intrapaar-Verbindungsvektoren $\vec{r}$ nicht korreliert zu sein brauchen [241, 242], werden die beiden Parameter ε_{hyp} und ε_{dip} eingeführt, welche jeweils die Anisotropie der Hyperfeinfelder bzw. der Dipol-Dipol-Wechselwirkung betreffen. Insbesondere ist denkbar, dass sich in Gl. 4.18 die Vorzeichen für beide Mechanismen unterscheiden.

¹Das Problem der Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte in OLEDs wird durch zwei Sätze von Polar- und Azimutalwinkeln beschrieben: θ und φ beschreiben den Winkel, den das externe Magnetfeld $\vec{B}$ mit der Probennormalen $\hat{n}$ einschließt. Die Ausrichtung der molekularen z' -Achsen bzw. der Intrapaar-Verbindungsvektoren $\vec{r}$ in Bezug auf $\hat{n}$ ist durch ϑ und ϕ charakterisiert.

Um zu untersuchen, welche Charakteristika der richtungsabhängigen Magnetfeldeffekte aus den beiden möglichen Quellen der Anisotropie resultieren, wurden Simulationen für extreme Realisierungen von Ladungsträgerpaar-Ensembles durchgeführt. Zur Festlegung der rein hyperfeinfeldbedingten Anisotropie wurden vollständig gleichwertige lokale z' -Achsen verwendet, während die Intrapaar-Verbindungsvektoren als isotrop angenommen wurden. Die Anisotropie aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung wurde entsprechend mittels vollständig äquivalenter Verbindungsvektoren und einer isotropen Verteilung der z' -Achsen implementiert. Man beachte, dass diese Idealisierungen lediglich die makroskopische Richtungsabhängigkeit betreffen, welche durch Ordnung der $\vec{r}$ und $\hat{z}'$ resultiert, nicht aber die mikroskopische Anisotropie der $\vec{B}_{\text{hyp}}$ auf der Ebene eines Ladungsträgerpaares, welche weiterhin durch η gesteuert bleibt.

Die Berechnungen wurden mit den in Abschnitt 3.3.3 extrahierten Materialparametern von d-MEHPV ($B_{\text{hyp,e}} = 0,288 \text{ mT}$, $B_{\text{hyp,h}} = 0,091 \text{ mT}$) durchgeführt, da die Magnetfeldabhängigkeit der absoluten Anisotropie von d-MEHPV weniger komplexe Ursachen als für SyPPV und h-MEHPV nahelegt. Sehr gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Linienform des Magnetowiderstandes ergibt sich durch die Wahl der Parameter $D = 6,8 \text{ neV}$, $J = 9,8 \text{ neV}$, $T_{\text{rel}} = 100 \mu\text{s}$ sowie $\eta = 4^2$. Weiterhin wurde als Gesamtzerfallsrate jedes der Triplettzustände $w_T = d_T + k_T + \frac{1}{T_{\text{rel}}} = 1 \text{ MHz}$ angenommen. Die analog definierte Singulett-Zerfallsrate ergibt sich mit $k_S - k_T = -0,993 \text{ MHz}$ und $d_S = d_T$ zu $w_S = 0,067 \text{ MHz}$. Während vor allem der Wert von $k_S - k_T$ ungewöhnlich anmutet, so wird die Wahl der Parameter doch durch die präzise Reproduktion des experimentell beobachteten Magnetowiderstandes gerechtfertigt, wie im Anschluss demonstriert ist. Die Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen Simulationsergebnisse für verschiedene extreme Realisierungen der makroskopischen Anisotropie. Dargestellt ist jeweils die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes für verschiedene Werte von B_0 .

In Abb. 4.14 ist der Fall vollständiger Ordnung der $\hat{z}'$ und völlig ungeordneter $\vec{r}$ ($\varepsilon_{\text{dip}} = 0$) betrachtet. Eine uniform auf die Probenebene beschränkte Verteilung der $\hat{z}'$ wird durch $\varepsilon_{\text{hyp}} \gg 1$ und ein Pluszeichen in Gl. 4.18 realisiert (a, b); vollständige oop-Orientierung der $\hat{z}'$ durch $\varepsilon_{\text{hyp}} = 1$ und ein Minuszeichen (c, d). Die mikroskopische Anisotropie der Hyperfeinfelder wurde zu $\eta = 0,2$ (a, c) bzw. $\eta = 4$ (b, d) gewählt. Für alle genannten Konfigurationen ergibt sich ein Übergang von einer zweizähligen über eine vierzählige Anisotropie zu einer invertierten zweizähligen Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes. Dies entspricht qualitativ den experimentellen Beobachtungen für d-MEHPV. Der Übergang tritt für die gewählten Parameter stets bei etwa $B_0 = 0,31 \text{ mT}$ auf. Die Richtung der mikroskopischen ($\eta < 1$ oder $\eta > 1$) sowie der makroskopischen Anisotropie (Wahl von + oder – in Gl. 4.18) bestimmen, für welche Einstellung von θ der Magnetowiderstand maximal bzw. minimal wird. Die qualitativ beste Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Winkelabhängigkeit in Abb. 4.10c, d) liefern die Simulationen aus Abb. 4.14a) und d).

²Auch in Abwesenheit makroskopischer Ordnung der molekularen z' -Achsen beeinflusst die mikroskopische Anisotropie der Hyperfeinfelder die Spinpaardynamik und muss somit bei der Modellierung der Magnetfeldeffekte berücksichtigt werden. Neben $\eta = 4$, siehe Abb. 4.16, wurde auch für $\eta = 0,2$ (nicht gezeigt) eine exzellente Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Form der Magnetowiderstandskurve erzielt.

Simulationen zu einer idealisierten Version der dipolinduzierten Anisotropie finden sich in Abb. 4.15. Die lokale Anisotropie der Hyperfeinfelder beträgt hier $\eta = 0,2$, die z' -Achsen sind jedoch völlig ungeordnet ($\varepsilon_{\text{hyp}} = 0$). Dagegen liegen die Verbindungsvektoren in a) vollständig in der Probenebene ($\varepsilon_{\text{dip}} \gg 1$, + in Gl. 4.18). Für $\varepsilon_{\text{dip}} = 0$ und ein Minuszeichen in Gl. 4.18, dargestellt in b), weisen sie entlang der Probenormalen. Für beide Vorzugsrichtungen von $\vec{r}$ resultiert unabhängig von B_0 eine zweizählige Anisotropie, deren Vorzeichen für eine gegebene Wahl der Parameter unverändert bleibt.

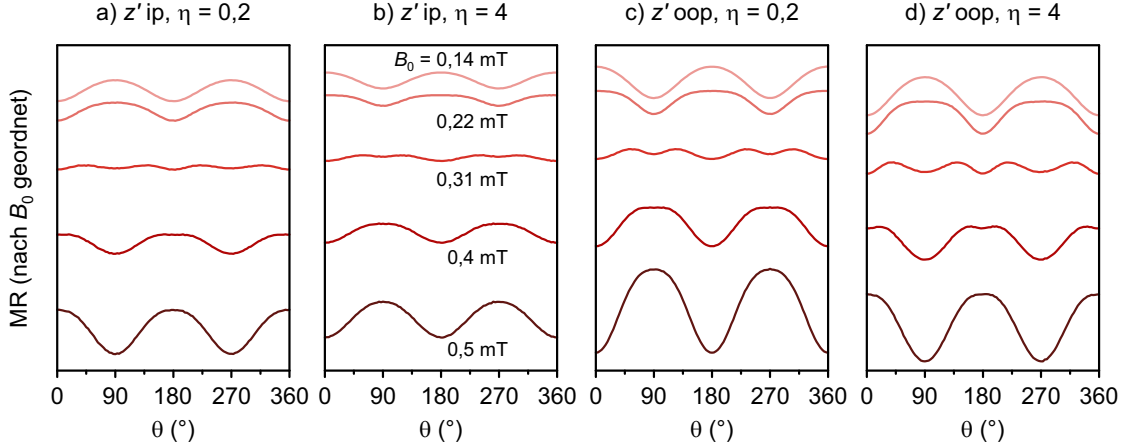


Abbildung 4.14: Simulationen zu idealisierten Varianten der hyperfeinfeldinduzierten Anisotropie. In a) und b) liegen die lokalen z' -Achsen gleichverteilt in der Probenebene, für c) und d) sind diese senkrecht zur Probe orientiert. Die mikroskopische Anisotropie η beträgt in a) und c) $\eta = 0,2$, in b) und d) $\eta = 4$.

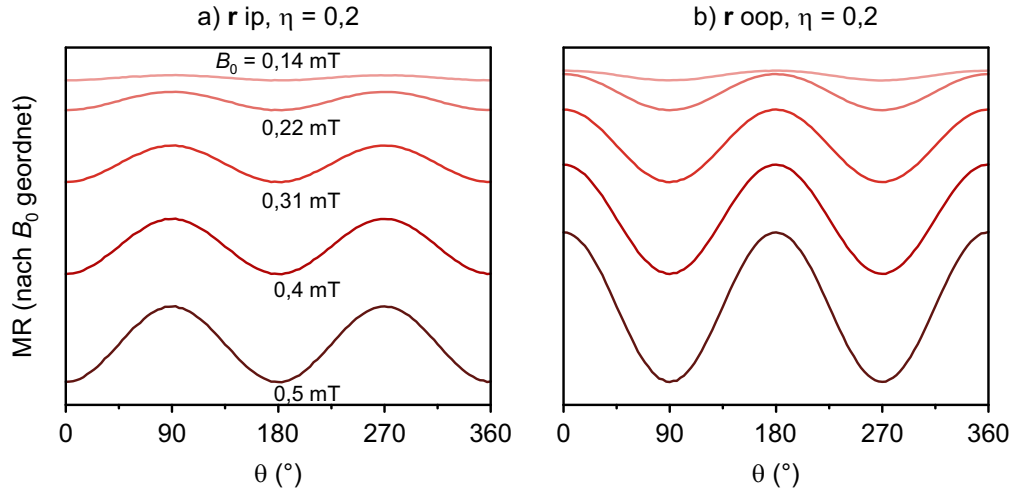


Abbildung 4.15: Extreme Realisierungen der dipolinduzierten Anisotropie. a) Simulationen für uniform in der Probenebene verteilte Verbindungsvektoren $\vec{r} \perp \hat{n}$. b) Ergebnisse für $\vec{r} \parallel \hat{n}$. Die lokale Anisotropie der Hyperfeinfelder wurde für alle Rechnungen auf $\eta = 0,2$ festgesetzt.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass eine Anisotropie der Hyperfeinfelder bzw. der z' -Achsen zu einer Magnetfeldabhängigkeit der Zähligkeit der Anisotropie führt, welche qualitativ mit dem Experiment übereinstimmt. Ist lediglich die Verteilung der Intrapaar-Verbindungsvektoren anisotrop, tritt – trotz $\eta \neq 1$ – kein derartiger Übergang auf. Dies ist ein starkes Indiz für die bereits aus den experimentellen Ergebnissen abgeleitete Hypothese, dass die beobachtete Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden vorwiegend auf die Anisotropie der Hyperfeinfelder zurückzuführen ist.

Basierend auf der so demonstrierten qualitativen Übereinstimmung des dargestellten Modells mit den an d-MEHPPV-OLEDs gewonnenen experimentellen Ergebnissen kann nun der Versuch unternommen werden, die Experimente quantitativ zu reproduzieren. Dazu werden die Parameter der makroskopischen Anisotropie derart angepasst, dass eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem Experiment resultiert. Die Modellierung der Spinpaarkinetik bleibt dabei im Vergleich zu den vorhin gezeigten Simulationen unverändert, zur Festsetzung der Anisotropie wurden folgende Werte verwendet: $\eta = 4$, $\varepsilon_{\text{hyp}} = 0,65$ und $\varepsilon_{\text{dip}} = 0,58$. Für die Verteilung der molekularen z' -Achsen wird in Gl. 4.18 das Minuszeichen benutzt. Dies bedeutet effektiv, dass die Hyperfeinfelder entlang der lokalen z' -Achsen erhöht sind, welche bevorzugt entlang der Probenormalen $\hat{n}$ ausgerichtet sind. Für die Verbindungsvektoren $\vec{r}$ hingegen wurde gemäß der Morphologie des dünnen Polymerfilms eine präferenzielle Orientierung in der Probenebene angenommen (Pluszeichen in Gl. 4.18).

Die erste Anforderung an ein quantitatives Modell ist die Reproduktion der Magnetfeldabhängigkeit des Bauteilwiderstandes. In Abbildung 4.16a, b) sind simulierte und experimentell bestimmte Magnetowiderstandskurven für die Magnetfeldorientierungen $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ verglichen. Die experimentellen Daten werden mit hoher Genauigkeit durch das Modell reproduziert, sodass der Betrag des in Abb. 4.16c) dargestellten Residuums 20 ppm nicht überschreitet. Für $B_0 > 250 \mu\text{T}$ bleibt die relative Abweichung stets unter 5 %, über weite Magnetfeldbereiche sogar unter 1 %. Bereits anhand dieser Daten kann eine erste Einschätzung zur Anisotropie erfolgen: Die Differenz der Magnetowiderstandskurven zu $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ ist für Experiment und Simulation in Abb. 4.16d) grafisch dargestellt. Wiederum ergibt sich eine qualitativ gute Übereinstimmung, für $B_0 < 1 \text{ mT}$ sogar in einem quantitativen Sinne. Zu höheren Magnetfeldern hin überschätzt die Simulation die experimentell erhaltene Anisotropie etwa um den Faktor 2. Wie bei den Hochfeldmessungen fällt die Feldabhängigkeit der absoluten Anisotropie ins Auge, welche einer verbreiterten Version der Magnetowiderstandskurve ähnelt.

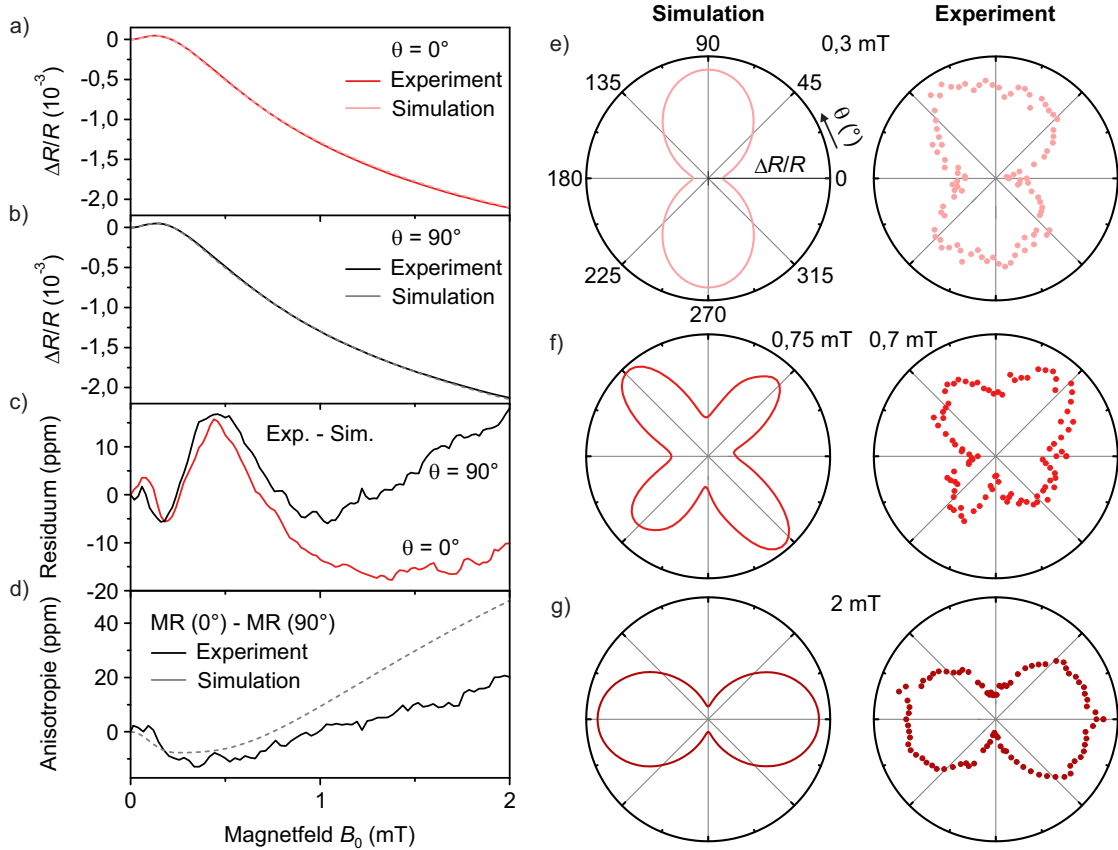


Abbildung 4.16: Simulation der Magnetfeldeffekte und ihrer Anisotropie in d-MEHPPV. a, b) Vergleich der Magnetowiderstandskurven für oop- bzw. ip-Orientierung von $\vec{B}_0$. Messkurven sind als durchgezogene, Simulationen als gestrichelte Linien dargestellt. c) Residuen für beide Orientierungen. d) Absolute Anisotropie, gewonnen aus den experimentellen und simulierten Magnetowiderstandskurven. e–g) Vergleich von simulierter und experimentell bestimmter Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes. Die Werte im Zentrum sowie am Umkreis der Polarplots sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Vergleich der Magnetowiderstandswerte im Zentrum bzw. am Umkreis der Polarplots aus Abb. 4.16 sowie der relativen Anisotropie a für Simulation und Experiment.

Graph	B_0 (mT)	MR _{Zentrum} (ppm)	MR _{Umkreis} (ppm)	a (%)
e), Sim.	0,3	−125	−115	6,3
e), Exp.	0,3	−121	−108	6,3
f), Sim.	0,75	−943,8	−943,5	0,02
f), Exp.	0,7	−866	−850	0,6
g), Sim.	2	−2150	−2090	2,3
g), Exp.	2	−2110	−2070	1,2

Zum Vergleich der Form und Zähligkeit der Anisotropie werden Experimente und Simulationen bei konstantem Magnetfeld B_0 herangezogen. Diese sind für die Werte $B_0 = 300 \mu\text{T}$, $700 \mu\text{T}$ (Experiment) bzw. $750 \mu\text{T}$ (Simulation) und 2 mT in Abb. 4.16e–g) in Polarplots gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber wurde bei der Darstellung auf eine radiale Achse verzichtet; die Magnetowiderstandswerte für den Mittelpunkt und den Umkreis sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Für alle gezeigten Magnetfeldwerte ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes zwischen Simulation und Experiment. Zudem stimmt die Position des 2-4-2-Übergangs der Symmetriezähligkeit mit den experimentellen Ergebnissen ($500\text{--}800 \mu\text{T}$, vgl. Abb. 4.10) gut überein. In den zweizähligen Bereichen wird auch der Grad der relativen Anisotropie in zufriedenstellendem Maße von der Simulation reproduziert: Für $B_0 = 0,3 \text{ mT}$ ergibt sich sowohl aus der Simulation als auch aus den experimentellen Daten $a = -6,3\%$; für $B_0 = 2 \text{ mT}$ wird a von der Simulation mit $2,3\%$ gegenüber dem experimentell bestimmten Wert von $1,2\%$ etwas überschätzt. Lediglich die Stärke der vierzähligen Anisotropie wird in der Simulation deutlich unterschätzt. Hier sei bemerkt, dass dies keine generelle Unzulänglichkeit des Modells darstellt: In Abb. 4.14d) ist die absolute Anisotropie im vierzähligen und im zweizähligen Bereich vergleichbar.

Während also die Modellierung der Anisotropie in d-MEHPPV durch das beschriebene Modell gut gelingt, können die experimentellen Ergebnisse für SyPPV und h-MEHPPV nicht vollständig reproduziert werden. Insbesondere war es bisher nicht möglich, den 2-4-2-Übergang zu erhalten und gleichzeitig den Vorzeichenwechsel der relativen Anisotropie a' in diesem Magnetfeldbereich, also das Kreuzen der Magnetowiderstandskurven bei $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ zu vermeiden. Diese Diskrepanz mag als Hinweis darauf dienen, dass im gegenwärtigen Modell die Wahl der Parameter noch unzureichend ist oder weitere Mechanismen berücksichtigt werden müssten.

Beispielsweise könnte ein weiterer Beitrag zum experimentell bestimmten Magnetowiderstand zu einem erhöhten Feldwert für den 2-4-2-Übergang führen, welcher von der Simulation nur durch eine von der Realität abweichende Wahl der Parameter reproduziert werden kann. Eine Schwachstelle der Simulation könnte in der Modellierung der Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung liegen: Es ist denkbar, dass die Beschreibung auf molekularer Ebene zu grob ist und tatsächlich die richtungsabhängige Hyperfeinkopplung an jeden einzelnen Wasserstoffkern berücksichtigt werden muss. Zudem beschränkte sich die bisherige Behandlung auf den Fall identischer Anisotropie für Elektronen und Löcher. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese Annahme aufgrund der unterschiedlichen Spin-Wellenfunktionen für Elektron- und Loch-Polaronen nicht gerechtfertigt ist.

Andererseits stellt sich die Frage, ob mit den anisotropen Verteilungen von $\vec{B}_{\text{hyp}}$ und $\vec{r}$ und deren Auswirkungen auf die Spinmischung bereits alle relevanten Quellen für eine Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte erfasst sind. In Anbetracht der komplexen Magnetfeldabhängigkeit der absoluten Anisotropie für SyPPV und h-MEHPPV wären weitere Einflüsse denkbar. Vorläufige Simulationsergebnisse weisen darauf hin, dass eine Orientierungsabhängigkeit der Raten, welche die Spinpaarkinetik bestimmen, zur besseren Reproduktion der experimentellen Beobachtungen für die protonierten Emittermaterialien beitragen könnte [245].

4.2.4 Magnetresonanz als zusätzlicher Informationskanal

Wie das vorangegangene Kapitel belegt, ist die Magnetresonanz ein leistungsfähiges Werkzeug zur Untersuchung der Hyperfeinkopplung in organischen Halbleitern. Anhand der Linienbreite ΔB der Resonanzspektren bietet sie Zugriff auf die effektive Stärke der Hyperfeinfelder entlang einer experimentell vorgegebenen Richtung: ΔB wird hauptsächlich von der Verteilung der Hyperfeinfeldkomponenten kollinear zum äußeren statischen Magnetfeld $\vec{B}_0$ bestimmt, sofern B_0 deutlich größer als die transversalen Komponenten von $\vec{B}_{\text{hyp}}$ ist. So wäre im Falle perfekter molekularer Ordnung die Ausrichtung und die Stärke der mikroskopischen Anisotropie η der Hyperfeinfelder direkt durch die Analyse der Resonanzlinienbreite für verschiedene Richtungen von $\vec{B}_0$ zugänglich. Die Messung der Magnetresonanz an einer realen Probe ist jedoch nur sensitiv auf den kombinierten Effekt von mikroskopischer Anisotropie und makroskopischer Ordnung. Dementsprechend wäre für $\varepsilon_{\text{hyp}} = 0$ unabhängig von η keine Richtungsabhängigkeit der Linienbreite detektierbar. Im Folgenden sollen anhand von Magnetresonanzexperimenten und begleitenden Simulationen weitere Erkenntnisse zur Anisotropie der Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden generiert werden.

Für die drei behandelten Emitttermaterialien wurden Messungen der elektrisch detektierten Magnetresonanz mit unterschiedlichen relativen Orientierungen von $\vec{B}_0$, $\vec{B}_1$ und $\hat{n}$ und damit auch verschiedenen Werten von θ und φ durchgeführt. Entscheidend ist dabei die Orientierung der Probe zum statischen externen Magnetfeld. Da dessen Ausrichtung für $|B_0| > 2 \text{ mT}$ nicht variiert werden kann, wurde der Aufbau so modifiziert wie auch bei der Messung der Anisotropie der statischen Magnetfeldeffekte für $|B_0| > 2 \text{ mT}$ (siehe Abschnitt 4.1.1). Dementsprechend war eine Verwendung des optischen Detektionskanals nicht möglich. Als Anregungsfrequenz wurde $f = 280 \text{ MHz}$ gewählt, sodass $B_0 \gg B_{\text{hyp}}$ in ausreichendem Maße erfüllt ist. Um die Linienverbreiterung aufgrund von B_1 zu minimieren und so die Sensitivität auf richtungsabhängige Änderungen der Linienbreite zu erhöhen, wurde die Anregungsleistung P niedrig gehalten: Für SyPPV und h-MEHPPV betrug $P = 1,26 \text{ W}$, was in etwa $B_1 = 49 \text{ }\mu\text{T}$ entspricht. Wegen der geringen Linienbreite wurde für d-MEHPPV die Stärke der Anregung noch weiter auf $P = 0,08 \text{ W}$, entsprechend $B_1 = 12 \text{ }\mu\text{T}$, reduziert.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.17 zusammengestellt, wo für jedes Material normierte EDMR-Spektren für drei unterschiedliche Orientierungen der Probe zu $\vec{B}_0$ verglichen sind. Die Messungen in der Konfiguration $(\vec{B}_0 \parallel \vec{B}_1) \perp \hat{n}$ weisen aufgrund der parallelen Anregung ein geringeres Signal-Rausch-Verhältnis auf, sodass eine korrekte Normierung der Daten schwer fällt. Es zeigt sich, dass in keinem Material eine starke Änderung der Linienbreite für die verschiedenen Ausrichtungen der Probe relativ zu $\vec{B}_0$ auftritt. Auch bei der Anpassung der Kurven mit der Doppelgaußfunktion Gl. 3.7 variieren die Parameter für die Linienbreiten ΔB_1 und ΔB_2 – aufgeführt in Tabelle 4.2 – nur in geringem Maße. Ob die dennoch sichtbaren leichten Unterschiede signifikant sind, bleibt durch weitere Messungen zu klären. Bereits an dieser Stelle lässt sich jedoch konstatieren, dass der kombinierte richtungsabhängige Effekt von mikroskopischer Anisotropie der Hyperfeinfelder und makroskopischer Ordnung der Moleküle sehr schwach ist.

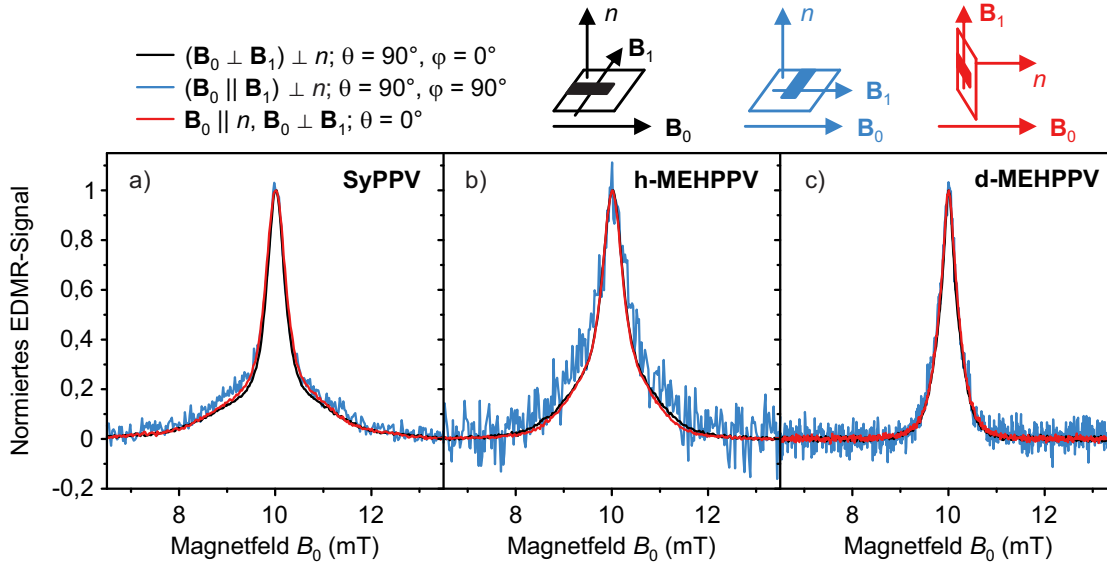


Abbildung 4.17: Richtungsabhängigkeit der EDMR-Spektren für SyPPV (a), h-MEHPPV (b), d-MEHPPV (c). Gezeigt sind jeweils normierte EDMR-Spektren für die Orientierungen $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ (schwarz), $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ (blau) und $\theta = 0^\circ$ (rot). Im zweiten Fall gilt $\vec{B}_1 \parallel \vec{B}_0$, sonst $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$. Alle Messungen wurden bei $f = 280$ MHz durchgeführt. Die Anregungsleistung betrug für SyPPV und h-MEHPPV 1,26 W, für d-MEHPPV 0,08 W.

Tabelle 4.2: Übersicht über die Linienform der in Abb. 4.17 gezeigten EDMR-Spektren für verschiedene Emitttermaterialien bzw. Konfigurationen von θ und φ .

Material	Konfiguration	ΔB_1 (mT)	ΔB_2 (mT)	R
SyPPV	$\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$	$1,011 \pm 0,008$	$0,176 \pm 0,001$	$1,78 \pm 0,02$
	$\theta = 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$	$1,05 \pm 0,02$	$0,174 \pm 0,003$	$2,3 \pm 0,07$
	$\theta = 0^\circ$	$0,972 \pm 0,007$	$0,194 \pm 0,001$	$1,77 \pm 0,02$
h-MEHPPV	$\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$	$0,781 \pm 0,004$	$0,189 \pm 0,001$	$2,27 \pm 0,03$
	$\theta = 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$	$0,80 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,02$	$3,3 \pm 0,5$
	$\theta = 0^\circ$	$0,708 \pm 0,004$	$0,182 \pm 0,001$	$2,37 \pm 0,03$
d-MEHPPV	$\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$	$0,292 \pm 0,002$	$0,091 \pm 0,001$	$3,94 \pm 0,08$
	$\theta = 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$	$0,306 \pm 0,008$	$0,100 \pm 0,006$	$4,0 \pm 0,5$
	$\theta = 0^\circ$	$0,322 \pm 0,003$	$0,122 \pm 0,002$	$2,43 \pm 0,08$

Auffällig ist, dass kaum ein konsistenter Trend in den Anpassungsergebnissen auszumachen ist. Das EDMR-Spektrum von d-MEHPPV scheint für $\theta = 0^\circ$ etwas verbreitert zu sein, während die protonierten Materialien tendenziell für $\theta = 90^\circ$ höhere Linienbreiten aufweisen. Diese Beurteilung stützt sich auf die Ergebnisse der Fits, da der Vergleich normierter Spektren auf vielfältige Weise zu Fehlinterpretationen führen kann [211]. Die Ergebnisse zu SyPPV stellen zudem infrage, ob – so wie bisher stillschweigend angenommen – die Anisotropie für Elektronen und Löcher von denselben Parametern beschrieben

ist. Genauere Analysen erfordern weitere experimentelle Evidenz. So wird gegenwärtig am Lehrstuhl untersucht, ob durch Verringerung der Schichtdicke des Emitttermaterials der Grad der molekularen Ordnung erhöht und damit eine stärkere Richtungsabhängigkeit der statischen und resonanten Magnetfeldeffekte erzielt werden kann.

Welcher Einfluss anisotroper Hyperfeinfeldverteilungen auf die Linienform von Magnetresonanzspektren ist aber im realen Fall unvollständiger Ordnung der z' -Achsen und der Intrapaar-Verbindungsvektoren $\vec{r}$ zu erwarten? Zur Beantwortung dieser Frage werden wiederum Simulationen im Dichtematrixformalismus herangezogen.

Dazu muss der in Abschnitt 4.2.2 vorgestellte Ansatz erweitert werden. Der Hamiltonoperator in der Singulett-Triplett-Basis für Spinpaare unter periodischer Anregung mit $B_1 = \frac{\omega_1}{\gamma}$ ist gegeben durch die Summe aus dem statischen Hamiltonoperator Gl. 4.7 und einem Beitrag aufgrund der Hochfrequenzanregung:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_{\text{zee}} + \hat{H}_{\text{hyp}} + \hat{H}_{\text{dip}} + \hat{H}_{\text{exc}} + \hat{H}_1 \quad (4.19)$$

mit $\hat{H}_1 = -\gamma \sum_{\mu} \vec{B}_1 \cdot \hat{s}_{\mu} = \omega_1 \cos(\omega t)(\hat{s}_{e,x} + \hat{s}_{h,x})$ für $\vec{B}_1 \parallel \hat{x}$ und $\vec{B}_0 \parallel \hat{z}$. Dabei ist $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz der Anregung [64, 119]. Auf dieser Basis werden EDMR-Spektren, wiederum mit den Parametern für d-MEHPPV simuliert.

In Übereinstimmung mit den Experimenten wurde $f = 280$ MHz gewählt, sodass die Resonanz bei $B_{\text{EPR}} \approx 10$ mT auftritt. Die Anregungsfeldstärke B_1 betrug $6 \mu\text{T}$. Zunächst soll der Fall isotroper Hyperfeinwechselwirkung ($\eta = 1$) und isotroper Verteilung der Intrapaar-Verbindungsvektoren $\vec{r}$ ($\varepsilon_{\text{dip}} = 0$) diskutiert werden. Abbildung 4.18 fasst die Ergebnisse für drei verschiedene Sätze von Parametern zusammen.

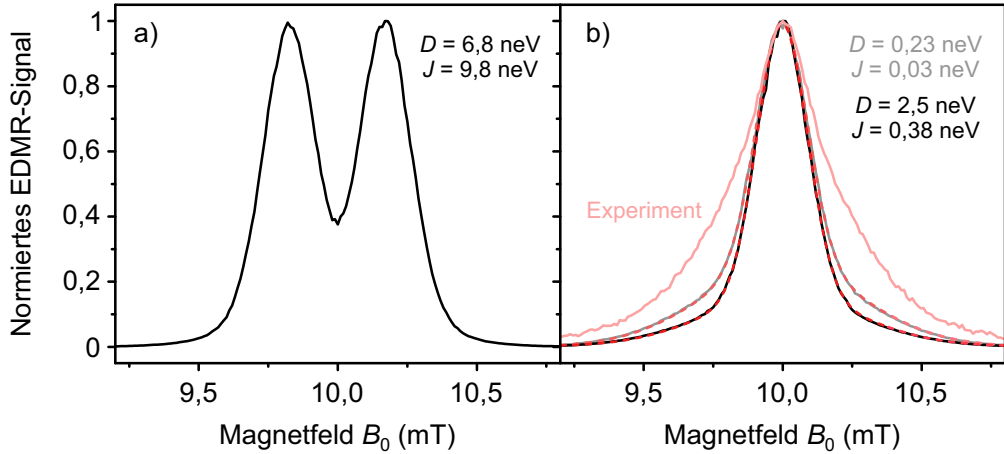


Abbildung 4.18: Simulation von EDMR-Linien für d-MEHPPV im isotropen Fall ($\eta = 1$, $\varepsilon_{\text{dip}} = 0$). a) Ergebnis für $D = 6,8$ neV und $J = 9,8$ neV. b) Simulierte Spektren für $D = 2,5$ neV und $J = 0,38$ neV (schwarz) bzw. $D = 0,23$ neV und $J = 0,03$ neV (grau) sowie das experimentell bestimmte EDMR-Signal aus Abb. 4.17c) (hellrot). Fits mit Gl. 3.7 sind als rote gestrichelte Linien dargestellt.

Das Spektrum in Abb. 4.18a) basiert auf denjenigen Werten, welche zur Anpassung des Magnetowiderstandes und seiner Richtungsabhängigkeit verwendet wurden; insbesondere betragen hier $D = 6,8 \text{ neV}$ und $J = 9,8 \text{ neV}$. Es muss jedoch konstatiert werden, dass mit dieser Wahl der Parameter keine Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden kann: Das Resonanzspektrum zeigt zwei Peaks, welche durch $340 \text{ } \mu\text{T} = \frac{4J}{g\mu_B}$ getrennt sind. Dies legt nahe, dass die Stärke der Spin-Spin-Wechselwirkungen zu hoch angesetzt wurde.

Daher wurden weitere Simulationen für geringere Werte von D und J bei ansonsten unveränderten Parametern durchgeführt, welche in Abb. 4.18b) gezeigt sind. Die Ergebnisse reproduzieren die funktionale Form der experimentell erhaltenen EDMR-Spektren deutlich besser.³ Daraus lassen sich einige wichtige Erkenntnisse ableiten. Hervorzuheben ist, dass die Anpassung der Spektren mit Gl. 3.7 sehr gut gelingt und als Linienbreiten die Input-Werte der Hyperfeinfeldverteilungen für d-MEHPPV liefert, siehe Tabelle 4.3. Dies impliziert, dass für d-MEHPPV bei $B_{\text{EPR}} = 10 \text{ mT}$ keine signifikante Verzerrung der Linienform durch transversale Hyperfeinfeldkomponenten auftritt, was entscheidend für die Interpretierbarkeit und Konsistenz vieler Ergebnisse dieser Arbeit ist. Weiterhin scheint es, dass die Wahl von D und J für ausreichend geringe Werte die Linienbreiten kaum beeinflusst, wohl aber den R -Wert und damit das Flächenverhältnis der Resonanzlinien für Elektronen und Löcher. Diese Beobachtung fordert weitere, systematische Untersuchungen, motiviert aber, dass experimentelle und simulierte EDMR-Spektren sich trotz beinahe identischer Werte für ΔB_1 und ΔB_2 in der normierten Darstellung in Abb. 4.18b) deutlich unterscheiden.

Tabelle 4.3: Übersicht über die Linienform der simulierten EDMR-Spektren für d-MEHPPV aus Abb. 4.18 und 4.20.

Parameter	ΔB_1 (mT)	ΔB_2 (mT)	R
Experiment	$0,292 \pm 0,002$	$0,091 \pm 0,001$	$3,94 \pm 0,08$
$\eta = 1, \varepsilon_{\text{hyp}} = 0,65, \varepsilon_{\text{dip}} = 0,$ $D = 0,23 \text{ neV}, J = 0,03 \text{ neV}$	$0,285 \pm 0,004$	$0,0911 \pm 0,0004$	$1,02 \pm 0,02$
$\eta = 1, \varepsilon_{\text{hyp}} = 0,65, \varepsilon_{\text{dip}} = 0,$ $D = 2,5 \text{ neV}, J = 0,38 \text{ neV}$	$0,277 \pm 0,007$	$0,0896 \pm 0,0004$	$0,56 \pm 0,02$
$\eta = 4, \varepsilon_{\text{hyp}} = 0,65, \varepsilon_{\text{dip}} = 0,$ $D = 2,5 \text{ neV}, J = 0,38 \text{ neV}, \vec{B}_0 \parallel \hat{z}$	$0,152 \pm 0,003$	$0,0569 \pm 0,0007$	$1,23 \pm 0,06$
$\eta = 4, \varepsilon_{\text{hyp}} = 0,65, \varepsilon_{\text{dip}} = 0,$ $D = 2,5 \text{ neV}, J = 0,38 \text{ neV}, \vec{B}_0 \parallel \hat{x}$	$0,145 \pm 0,003$	$0,0521 \pm 0,0006$	$1,20 \pm 0,05$
$\eta = 4, \varepsilon_{\text{hyp}} = 0,65, \varepsilon_{\text{dip}} = 0,58,$ $D = 2,5 \text{ neV}, J = 0,38 \text{ neV}, \vec{B}_0 \parallel \hat{z}$	$0,155 \pm 0,003$	$0,0574 \pm 0,0007$	$1,23 \pm 0,05$

³Durch zukünftige Simulationen muss überprüft werden, ob mit den nun verwendeten Parametern auch bei weniger akkurater Reproduktion der Linienform des Magnetowiderstandes die Charakteristika der Anisotropie aus den Abbildungen 4.14, 4.15 und 4.16 erhalten bleiben.

In einem nächsten Schritt wird die Anisotropie der Hyperfeinfelder sowie die Ordnung in den Ausrichtungen der z' -Achsen eingeführt. Dabei werden die im vorangegangenen Abschnitt verwendeten Werte benutzt: $\eta = 4$ und $\varepsilon_{\text{hyp}} = 0,65$. Abbildung 4.19 zeigt zur Veranschaulichung Histogramme der in der Simulation realisierten Hyperfeinfeldverteilungen für eine Ladungsträgerspezies. Panel a) stellt die Verteilungen im lokalen Koordinatensystem (x', y', z') dar, wo die Standardabweichung entlang der z' -Achse gegenüber derjenigen entlang der x' -Achse um den Faktor 4 erhöht ist. Werden sie dagegen im festen Bezugssystem der Probe bzw. des Labors ausgewertet (Abb. 4.19b), sind die Histogramme für die drei Koordinatenachsen (x, y, z) sehr ähnlich zueinander. Lediglich entlang der z -Richtung ist die Verteilung geringfügig verbreitert.

Abbildung 4.20 zeigt schließlich simulierte EDMR-Spektren unter Berücksichtigung der Anisotropie. Grundlage dafür sind die eben diskutierten anisotropen Hyperfeinfeldverteilungen, bei denen die z' -Achsen vorzugsweise entlang der Probennormalen $\hat{n} \parallel \hat{z}$ orientiert sind und die z' -Komponenten der Hyperfeinfelder gegenüber den x' - und y' -Komponenten erhöht sind. Die Verteilung der $\vec{r}$ wird zunächst isotrop belassen: $\varepsilon_{\text{dip}} = 0$. In Abb. 4.20a) sind neben der isotropen Linie aus Abb. 4.18b) EDMR-Spektren für die Fälle $\vec{B}_0 \parallel \hat{z}$ und $\vec{B}_0 \parallel \hat{x}$ dargestellt. Da $\vec{B}_1 \parallel \hat{y}$ gilt, erfolgte die Anregung immer senkrecht. Zunächst fällt auf, dass die EDMR-Spektren für den anisotropen Fall deutlich schmäler ausfallen als im Falle isotroper Hyperfeinfelder ($\eta = 1$). Dies wird durch Anpassung mit Gl. 3.7 bestätigt, siehe Tab. 4.3. Der Grund für dieses unerwartete Resultat dürfte wohl sein, dass für ein gegebenes Ladungsträgerpaar die lokale Wechselwirkung seiner Spins untereinander und mit ihrer Umgebung das Resonanzfeld bestimmt. Dennoch scheint auch die makroskopische Verteilung der z' -Achsen einen Einfluss zu haben: Für $\vec{B}_0 \parallel \hat{z}$, also für den Fall, dass $\vec{B}_0$ entlang der Richtung der größeren effektiven Hyperfeinfelder zeigt, erhält man eine etwas breitere Linie als für $\vec{B}_0 \parallel \hat{x}$. Abbildung 4.20b) zeigt schließlich noch, dass die Hinzunahme einer anisotropen Verteilung der $\vec{r}$ mit $\varepsilon_{\text{dip}} = 0,58$ keinen signifikanten Einfluss auf das EDMR-Signal hat.

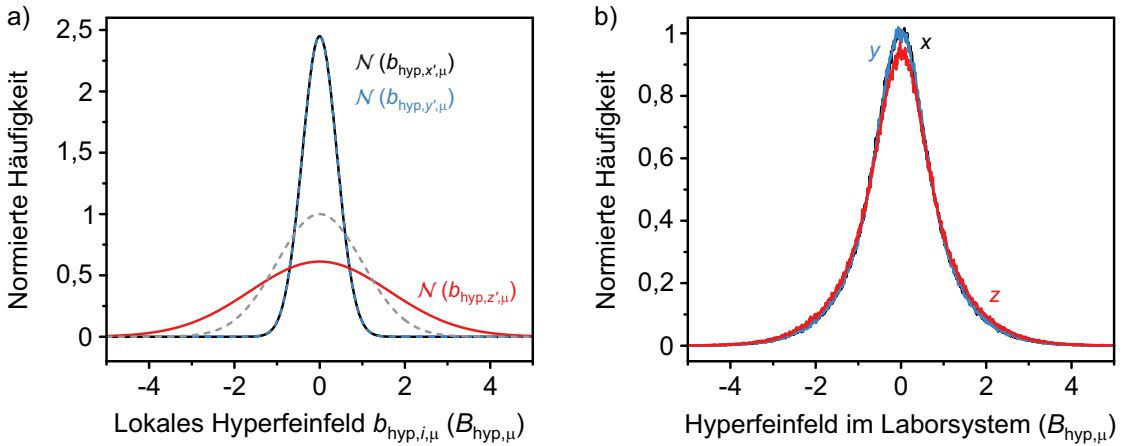


Abbildung 4.19: Histogramme der Hyperfeinfeldverteilungen im lokalen (a) und im Laborkoordinatensystem (b). In a) ist zusätzlich die Verteilung für den isotropen Fall als graue gestrichelte Linie aufgeführt, welche zur Normierung verwendet wurde.

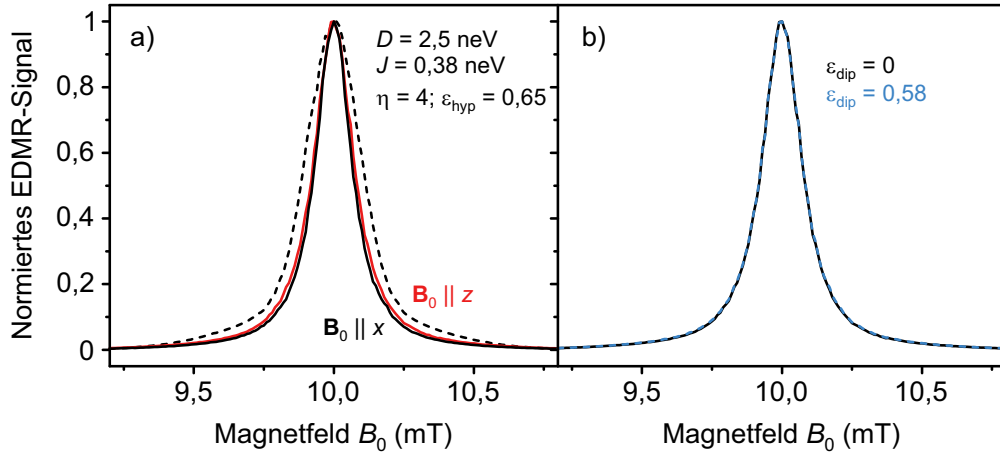


Abbildung 4.20: Simulierte EDMR-Spektren für anisotrope Hyperfeinfeldverteilungen. a) Vergleich der Ergebnisse für isotrope Hyperfeinfeldverteilung ($\eta = 1$, gestrichelt) und anisotrope Verteilungen mit $\eta = 4$, $\varepsilon_{\text{hyp}} = 0,65$ und $\varepsilon_{\text{dip}} = 0$. b) Vergleich der Spektren für $\varepsilon_{\text{dip}} = 0$ (schwarz) und $\varepsilon_{\text{dip}} = 0,58$ (blau) für $\vec{B}_0 \parallel \hat{z}$.

Die Ergebnisse bestätigen die Intuition, dass die nach Voraussetzung entlang $\hat{z}$ erhöhten effektiven Hyperfeinfeldverteilungen zu einer Verbreiterung des EDMR-Spektrums für $B_0 \parallel \hat{z}$ gegenüber $B_0 \parallel \hat{x}$ führen. Eine entsprechende Beobachtung lässt sich auch aus den EDMR-Experimenten für d-MEHPPV ableiten, vgl. Tab. 4.2. Zudem wird deutlich, dass die aus EDMR-Experimenten anhand der Linienbreiten extrahierten Werte für die Standardabweichungen der Hyperfeinfeldverteilungen durch den Effekt der mikroskopischen Anisotropie grob verfälscht sein könnten. Dies ist allerdings dem recht hohen Wert von η zuzuschreiben, welcher auf makroskopischer Ebene von der schwachen globalen Anisotropie kompensiert wird. Beträgt der mittlere Polarwinkel θ der z' -Achsen im isotropen Fall $54,7^\circ$, so resultiert für $\varepsilon_{\text{hyp}} = 0,65$ ein Mittelwert von $51,8^\circ$. Anhand von Ellipsometrie-Messungen wurden für dünne MEHPPV-Filme allerdings deutlich höhere mittlere Polarwinkel der Molekülorientierung von etwa 70° bestimmt [232, 234, 235]. Gleichzeitig deuten auch die bisherigen Ergebnisse zur Anisotropie der Hyperfeinkopplung auf der Ebene einzelner Wasserstoffkerne in Verbindung mit der typischen Ausdehnung der Polaron-Wellenfunktionen in PPV-artigen Polymeren [240–242] darauf hin, dass der Grad der effektiven mikroskopischen Anisotropie der Hyperfeinfeldverteilungen mit $\eta = 4$ deutlich überschätzt sein könnte. Dementsprechend sollte künftig untersucht werden, ob die experimentellen Ergebnisse auch mit einer stärkeren globalen Ordnung ε_{hyp} kombiniert mit einer schwächeren effektiven mikroskopischen Anisotropie η reproduziert werden können.

Diese Betrachtung wirft sofort die Frage auf, wie die ausgezeichnete Achse des lokalen Koordinatensystems z' mit der Molekülgeometrie in Verbindung steht. Die hier präsentierten Experimente lassen keinen eindeutigen Schluss zu, da die lokalen z' -Achsen nicht notwendigerweise mit der langen Achse des Polymers übereinstimmen müssen [241, 242]. Um die Untersuchung der Anisotropie in organischen Leuchtdioden auf ein sicheres Fundament zu stellen, wäre es erstrebenswert, im Sinne einer „Multimessenger-Spektroskopie“

Erkenntnisse aus vielen Informationskanälen miteinander in Einklang zu bringen: So könnten statische Magnetfeldeffekte als Maß für die Hyperfeinfelder transversal zu $\vec{B}_0$ dienen, EDMR-Messungen könnten über longitudinale Komponenten Auskunft geben, und über Ellipsometrie wäre die Molekülausrichtung zugänglich. Diese intuitiven Argumente werden jedoch durch die weiteren Spin-Spin-Wechselwirkungen verkompliziert, sodass theoretische Modellierung und Simulationen der experimentellen Signale ein unverzichtbares Werkzeug bleiben.

Die Zusammenschau aller Ergebnisse macht deutlich, dass die hier vorgestellten Ansätze zur Modellierung der orientierungsabhängigen Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden erst der Ausgangspunkt für eine wirklich konsistente Beschreibung sein können. Sie zeigen aber doch, dass der Großteil der Beobachtungen zumindest qualitativ verstanden und reproduziert werden kann. Zudem unterstreichen die kombinierten Untersuchungen zu statischen und resonanten Effekten, dass beide Zugänge zur Bestimmung von sinnvollen Werten für die Parameter der Spinpaardynamik in OLEDs essenziell sind.

4.3 Anisotropie der Magnetfeldeffekte unter Hochfrequenzanregung

Da die vorhandenen experimentellen und theoretischen Betrachtungen eine dominante Rolle der Kopplung von Kern- und Elektronenspins für das Auftreten der Anisotropie in den Magnetfeldeffekten von OLEDs nahelegen, stellt sich die Frage, ob die Anisotropie durch Hochfrequenzanregung gestört werden kann. Es ist denkbar, dass die periodische Änderung der Ausrichtung von Ladungsträgerspins unter resonanter Anregung zu einer Randomisierung der Anisotropie der Hyperfeinkopplung führt. Diese Hypothese soll nun experimentell durch die Messung der Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes unter kontinuierlicher Hochfrequenzanregung überprüft werden.

Um die im Folgenden gezeigten Ergebnisse richtig interpretieren zu können, ist es sinnvoll, zunächst den Effekt von Hochfrequenzanregung auf den Bauteilwiderstand im relevanten Parameterbereich zu veranschaulichen. Dazu wurde der Magnetowiderstand einer SyPPV-OLED für verschiedene Anregungsfrequenzen f bei $I = 100\ \mu\text{A}$ aufgenommen. Im Gegensatz zu der Mehrzahl der bisher gezeigten Resonanzexperimente erfolgte die Anregung kontinuierlich, also ohne Amplitudenmodulation, bei einer Leistung von $P = 10\ \text{W}$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.21 zusammengefasst. Wie aus den vorherigen Kapiteln bekannt, kommt es bei resonanter Anregung zu einer doppelgaußförmigen Erhöhung des Widerstandes. Dies ist in Abb. 4.21a) für $f = 28\ \text{MHz}$ und $f = 56\ \text{MHz}$, sowie in Abb. 4.21b) für $f = 11\ \text{MHz}$ gezeigt. Nichtresonante Hochfrequenzanregung hat dagegen, abgesehen von minimalen thermischen Effekten, keine Auswirkung auf die Beobachtungsgrößen. Für sehr geringe Anregungsfrequenzen dominiert der quasistatische Magnetfeldeffekt (siehe Abschnitt 6.2 und [246]), welcher vornehmlich zu einer Erhöhung des Widerstandes um $B_0 = 0\ \text{mT}$ und damit zu einer scheinbaren Reduktion des USMFE führt. Völlig analoge Ergebnisse erhält man bei Betrachtung der Elektrolumi-

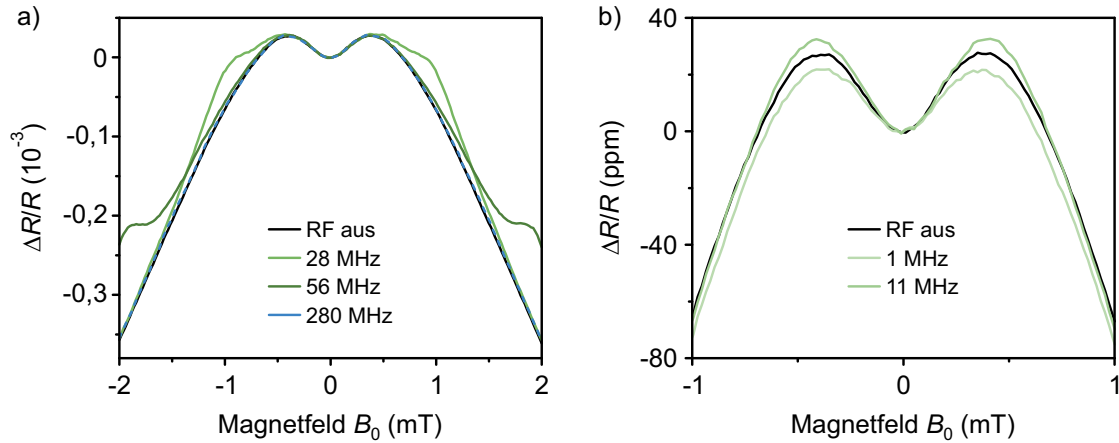


Abbildung 4.21: Effekt kontinuierlicher resonanter Hochfrequenzanregung einer SyPPV-OLED für niedrige Frequenzen. a) Im Magnetowiderstand sind für $f = 28$ MHz und $f = 56$ MHz Peaks bei den jeweiligen Resonanzfeldern zu erkennen. Anregung mit $f = 280$ MHz (blau, gestrichelt), d. h. weit außerhalb der Resonanz, führt dagegen zu keiner Änderung gegenüber der Magnetowiderstandskurve ohne RF-Einstrahlung (schwarz). b) Während bei Anregung mit $f = 11$ MHz noch eine resonante Erhöhung des Widerstandes zu erkennen ist, dominiert für noch geringere Frequenzen der quasistatische Magnetfeldeffekt. Die Anregungsleistung betrug stets $P = 10$ W.

neszenz. Zusammenfassend sei festgehalten, dass resonante Hochfrequenzanregung also ganz unabhängig von ihrer Auswirkung auf die Anisotropie eine Änderung des Bauteilwiderstandes zur Folge hat.

Zur Feststellung der Auswirkungen von Hochfrequenzanregung auf die Anisotropie bietet sich die Variation des Polarwinkels θ bei konstantem statischen Magnetfeld B_0 an. Diese Messung wurde an SyPPV für verschiedene Anregungsfrequenzen und -leistungen bei $B_0 = 400$ μ T durchgeführt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Effizienz der Hochfrequenzanregung bei Richtungsänderung von $\vec{B}_0$ erhalten bleibt, also $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$ gewährleistet ist. Da $\vec{B}_1$ stets entlang $\varphi = 90^\circ$ gerichtet ist, wurde für die Orientierung von $\vec{B}_0$ $\varphi = 0^\circ$ beibehalten. In Abbildung 4.22 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Während schwache resonante Hochfrequenzanregung mit $f = 11$ MHz und $P = 0,1$ W keinen erkennbaren Effekt auf die zweizählige Anisotropie hat, werden bei höheren Leistungen zwei Auswirkungen offenbar: Zum einen verschiebt sich die gesamte Messkurve hin zu höheren Werten von $\Delta R/R$. Dies ist völlig analog zur resonanten Erhöhung des Widerstandes in Abb. 4.21b) und somit zu erwarten. Zum anderen aber nimmt die Variation von $\Delta R/R$ mit dem Winkel θ für höhere Werte von P deutlich ab, sodass die absolute Anisotropie bei $P = 10$ W nurmehr etwa ein Drittel des ursprünglichen Wertes beträgt. Nichtresonante Anregung bei $f = 280$ MHz hat dagegen keinen Einfluss auf die beobachtete Anisotropie, lediglich das Rauschniveau ist leicht erhöht.

Dass die Messungen bei der Kombination $B_0 = 400$ μ T und $f = 11$ MHz vorgenommen wurden, hat mehrere Gründe. Zunächst ist hier die absolute Anisotropie recht groß, wie Abb. 4.2 entnommen werden kann. Bei noch niedrigeren Anregungsfrequenzen von

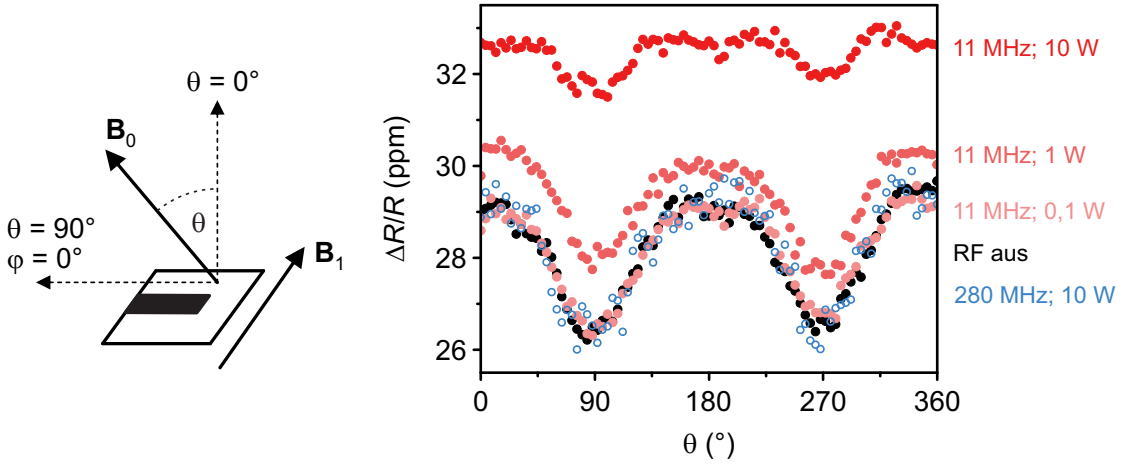


Abbildung 4.22: Randomisierung der Anisotropie unter Hochfrequenzanregung, demonstriert an einer SyPPV-OLED für $B_0 = 400 \mu\text{T}$. Starke resonante Hochfrequenzanregung mit $f = 11 \text{ MHz}$ führt zu einer Verminderung der zweizähligen Anisotropie. Dagegen hat schwache oder nichtresonante Anregung keinen signifikanten Effekt. Links ist die Orientierung der relevanten Magnetfelder in Bezug auf die Probe dargestellt.

$f \sim 1 \text{ MHz}$ erschwert der richtungsabhängige quasistatische Magnetfeldeffekt eine zuverlässige Interpretation der Ergebnisse. Zuletzt sind auch Messungen bei höheren Frequenzen nur bedingt geeignet, um die Randomisierung der Anisotropie zu belegen. Dies ist auf die räumliche Charakteristik des Anregungsfeldes $\vec{B}_1$ zurückzuführen: Da das OLED-Pixel eine endliche Ausdehnung besitzt, weist das Anregungsfeld auch Komponenten senkrecht zur Probenormalen $\hat{n}$ auf. Für $\theta = 90^\circ$ gilt dessen ungeachtet zwar $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$. Ist aber $\theta = 0^\circ$, so gibt es Komponenten des Anregungsfeldes mit $\vec{B}_1 \parallel \vec{B}_0$, die aufgrund der Auswahlregeln zur Polarisation nicht zu effektiver Anregung beitragen. Daher unterscheiden sich die Resonanzamplituden für $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$, veranschaulicht in Abbildung 4.23a). Dies führt zu einer scheinbaren Winkelabhängigkeit des Magneto-widerstandes auch bei hohen Anregungsleistungen, welche der tatsächlichen Anisotropie, beobachtbar bei $B_1 \rightarrow 0 \text{ mT}$, entgegen gerichtet ist. Erst bei geringen Werten von B_0 , bei denen das quantisierende Feld $\vec{B}_s$ maßgeblich durch die Hyperfeinfelder bestimmt wird, verschwindet dieser Effekt nahezu vollständig, wie Abb. 4.23b) zeigt. In Kombination mit der deutlich reduzierten Amplitude des Resonanzpeaks bei $f = 11 \text{ MHz}$ ist auszuschließen, dass die beobachtete Verringerung der Anisotropie unter Hochfrequenzanregung durch einen systematischen Fehler in der Anregungscharakteristik verursacht wird.

Bedauerlicherweise erschweren diese Umstände auch die endgültige Verifikation der Annahme, dass die Randomisierung der Anisotropie ein resonanter Effekt ist und nicht lediglich das Resultat niederfrequenter Anregung. Dazu müsste bei einer bestimmten Frequenz die Randomisierung zuverlässig gezeigt werden, während bei einer geringeren Frequenz kein oder nur ein deutlich verminderter Effekt beobachtbar sein darf. Aufgrund der endlichen Breite der Resonanzspektren müssten diese Frequenzen allerdings weit ge-

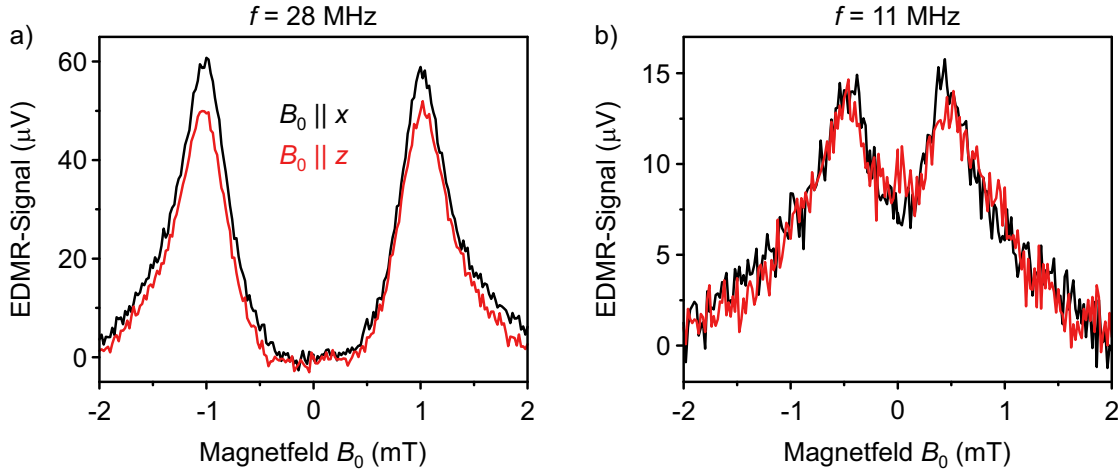


Abbildung 4.23: Vergleich der EDMR-Amplitude für $\vec{B}_0 \parallel \hat{x}$ und $\vec{B}_0 \parallel \hat{z}$ bei $P = 10 \text{ W}$. a) Bei $f = 28 \text{ MHz}$ erkennt man einen deutlichen Unterschied der Resonanzamplituden aufgrund der jeweiligen Anregungsgeometrie. b) Bei $f = 11 \text{ MHz}$ ist dieser deutlich schwächer ausgeprägt, da die Hyperfeinfelder für niedrige B_0 die Auswahlregeln bezüglich der Anregungspolarisation relaxieren. Die Probennormale $\hat{n}$ ist stets entlang der z -Achse ausgerichtet.

nug voneinander getrennt sein, was in dem von parasitären Effekten freien Bereich um $f = 11 \text{ MHz}$ bzw. $B_0 = 400 \mu\text{T}$ nicht realisierbar ist. Die vorliegenden Hindernisse können durch Verbreiterung der Signalleitung oder durch Miniaturisierung der OLED überwunden werden, da in beiden Fällen die Homogenität von $\vec{B}_1$ über die Ausdehnung des Pixels erhöht wird. Damit würde der Bereich um $B_0 = 2 \text{ mT}$ und eine ausreichende spektrale Trennung der Anregungsfrequenzen für diese experimentelle Methode zugänglich.

Zudem ist eine theoretische Behandlung des Problems erstrebenswert, um abzuschätzen, in welchem Maße die Anisotropie durch Hochfrequenzanregung abgeschwächt wird und welche Form der Winkelabhängigkeit des Bauteilwiderstandes bzw. der EL-Intensität unter RF-Anregung vorliegt. Dafür ist es nötig, neben dem mikroskopischen und makroskopischen Zustandekommen der Anisotropie auch die frequenzabhängige Wirkung der RF-Anregung adäquat zu beschreiben.

Die experimentellen Ergebnisse sind mit der Hypothese vereinbar, dass die hyperfeinfeldbedingte Anisotropie in der Tat durch resonante Hochfrequenzanregung randomisiert wird. In Analogie zu den Experimenten an Zugvögeln [18, 20, 218, 220] könnte man von einem „Desorientierungsexperiment für OLEDs“ sprechen. Allerdings erfolgt eine merkliche Verringerung der beobachteten Anisotropie erst bei Anregungsfeldern der Größenordnung $B_1 = 100 \mu\text{T}$, während Zugvögel bereits durch schmalbandige Anregung mit $B_1 = 500 \text{ nT}$ ihre Orientierungsfähigkeit einbüßen [18, 218]. Für Frequenzen im Bereich der mit dem Erdmagnetfeld assoziierten Larmorfrequenz wurden derartige Effekte sogar bei deutlich geringeren Feldstärken beobachtet [219, 220], was allerdings durch neuere Experimente infrage gestellt wird [223]. Dagegen führt breitbandige Anregung im Frequenzbereich von 100 kHz bis 5 MHz bereits bei Feldamplituden von $B_1 \sim 1 \text{ nT}$ zur Desorientierung [20, 223, 247]. Nach dem gegenwärtigen Verständnis wären diese Beobachtungen im Rahmen

des Radikalpaarmodells nur durch außerordentlich lange Spinkohärenzzeiten und additive Effekte der verschiedenen spektralen Komponenten zu erklären [20, 44]. Prinzipiell wäre der vorgestellte experimentelle Ansatz auch geeignet, um die Auswirkungen schwacher, breitbandiger Hochfrequenzanregung unter kontrollierten Bedingungen zu untersuchen und eine Verbindung zu Experimenten wie in [18, 20, 44, 247] herzustellen.

Ganz grundsätzlich stellt sich die Frage, welcher Effekt der Hochfrequenzanregung bei Zugvögeln den Orientierungsverlust verursacht: die RF-induzierte Änderung der Produktausbeute analog zur Verschiebung der Basislinie in Abb. 4.22 oder die Randomisierung der Anisotropie der magnetfeldsensitiven photochemischen Reaktion [44, 109]? Da Zugvögel ihren Orientierungssinn nach einiger Zeit in Magnetfeldern, deren Stärke von B_{Erde} abweicht, wiedererlangen [221, 222], während in Gegenwart hochfrequenter Felder kein solcher Gewöhnungseffekt auftritt [44], scheint die zweite Möglichkeit naheliegender. Auch die Anisotropie der Magnetfeldeffekte in OLEDs behält über weite Bereiche von B_0 ihre Charakteristika bei, während erst unter Hochfrequenzanregung eine deutliche Abschwächung eintritt.

Die in diesem Kapitel präsentierten Experimente stellen die ersten systematischen Untersuchungen zur Orientierungsabhängigkeit der statischen Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden bei derart niedrigen Magnetfeldern dar. Die Ergebnisse zeigen, dass der Radikalpaarmechanismus auch bei geomagnetischen Feldern in weitgehend ungeordneten Systemen eine makroskopische Richtungsabhängigkeit generieren kann, und legen nahe, dass die Anisotropie der Hyperfeinfelder entscheidend für die beobachtete Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte ist. Weitere Experimente sind erstrebenswert, um die Verbindung zu den Studien bei höheren Magnetfeldern [103] und [180] herzustellen und Diskrepanzen aufzulösen. Die durchgeführten Simulationen und Magnetresonanzexperimente demonstrieren, dass für ein konsistentes Bild der Anisotropie der Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden Informationen aus verschiedenen Kanälen herangezogen werden müssen. Zuletzt stellt die Untersuchung der Anisotropie unter Hochfrequenzanregung einen neuartigen experimentellen Ansatz dar, dessen Potential durch begleitende theoretische Modellierung und verfeinerte experimentelle Methoden noch auszuschöpfen bleibt.

5 Ultrastarke Licht-Materie-Wechselwirkung in organischen Leuchtdioden

Die bisher behandelten Magnetresonanzexperimente sind in einem Regime anzusiedeln, in dem die Kopplung des Strahlungsfeldes an das Spinensemble, gegeben durch die Rabifrequenz $\Omega_R = \gamma B_1$ der resonanten Populationoszillation zwischen den Triplett-Spinzuständen eines Ladungsträgerpaares, deutlich geringer ist als die natürliche Energie des Systems, bestimmt durch die Larmorfrequenz der Spinpräzession um das statische Magnetfeld $\vec{B}_s = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{hyp}}$. Im nun folgenden Kapitel soll die Wechselwirkung des Anregungsfeldes $\vec{B}_1$ mit dem Spinensemble in organischen Halbleitern für verschiedene Intensitäten der Anregung charakterisiert werden. Aufgrund der energetischen Unordnung infolge der Hyperfeinwechselwirkung stellen die einzelnen Spins der Konstituenten eines $S = 1$ -Ladungsträgerpaares in guter Näherung $s = \frac{1}{2}$ -Zweiniveausysteme dar. Die experimentelle Untersuchung erfolgt durch Magnetresonanzexperimente bei unterschiedlichen Orientierungen und Stärken von $\vec{B}_1$ bis hin zu einem Bereich, in dem die Rabifrequenz größer als die Relaxationsraten und die Larmorfrequenz wird.

Nach der gängigen Terminologie der Licht-Materie-Wechselwirkung [47, 48] erfolgt die Klassifikation der Anregungsregimes anhand der Verhältnisse der drei eben genannten Größen: Übersteigt die Rabifrequenz die Relaxationsrate, sodass resonante Populationsoszillationen – die Rabioszillationen – beobachtbar werden, so spricht man von starker Anregung. Das Verhältnis der Rabifrequenz zur natürlichen Frequenz des Systems, hier zur Larmorfrequenz, charakterisiert den Übergang in den Bereich ultrastarker Anregung bzw. in das *deep strong coupling*-Regime, in dem Licht und Materie über Hybridzustände zu beschreiben sind.

In organischen Halbleitern lassen sich diese beiden Kriterien nicht mehr völlig getrennt voneinander betrachten. Neben B_0 und B_1 existiert eine dritte relevante Magnetfeldskala: die Stärke der Hyperfeinfelder B_{hyp} , welche die Spinmischung bestimmt und – neben weiteren Beiträgen wie etwa Rekombination und Dissoziation – als Verlustkanal von Kohärenz betrachtet werden kann. Zugleich gibt B_{hyp} bei schwachen äußeren statischen Magnetfeldern die natürliche Frequenz der Systemdynamik, also der Spinpräzession, vor. In diesem Sinne können im Kontext organischer Halbleiter vier Regimes der Wechselwirkungsstärke unterschieden werden: schwache Anregung mit $B_1 < B_{\text{hyp}}$, starke Anregung mit $B_1 \approx B_{\text{hyp}}$, ultrastarke Anregung mit $B_1 \approx B_0 > B_{\text{hyp}}$ und das *deep strong coupling*-Regime mit $B_1 > B_0, B_{\text{hyp}}$. Die Leitfrage dieses Kapitels ist, wie sich die zusätzliche Magnetfeldskala der Hyperfeinkopplung insbesondere bei geringen externen statischen Feldern auf die Licht-Materie-Wechselwirkung in organischen Halbleitern auswirkt.

Einige Aspekte der Regimes starker und ultrastarker Licht-Materie-Wechselwirkung in radikalpaarbasierten Systemen wurden bereits in der Vergangenheit theoretisch beschrieben [152, 236, 248–251] und durch optisch (ODMR), elektrisch (EDMR) oder chemisch (RYDMR, von engl. *reaction yield detected magnetic resonance*) detektierte Magnetresonanzexperimente untersucht [46, 153, 204, 252–258]. Auch an SiC-MOSFETs, deren Magnetfeldeffekte ebenfalls durch spinabhängige Rekombination bestimmt sind, wurden jüngst entsprechende Experimente durchgeführt [96, 148]. In diesem Kapitel sind nun neue experimentelle Ergebnisse bis hin zur ultrastarken Licht-Materie-Wechselwirkung aufgeführt, welche durch Messung der elektrisch detektierten Magnetresonanz (EDMR) an OLEDs gewonnen wurden. Ein Teil dieser Resultate sowie der von Dr. V. V. Mkhitarian entwickelte Ansatz zu ihrer angemessenen theoretischen Beschreibung ist in [89] und [119] veröffentlicht.

5.1 Magnetresonanz im Regime schwacher Anregung

Zunächst sollen einige grundlegende Charakteristika der Magnetresonanz, bei denen die Beziehung von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$ von Bedeutung ist, experimentell untersucht werden. Dies betrifft zum einen die Abhängigkeit der Magnetresonanz von der relativen Orientierung von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$, welche letztendlich auf die bereits diskutierten Drehimpulsauswahlregeln zurückzuführen ist. Zum anderen ist die Abhängigkeit vom Betrag B_1 des Anregungsfeldes von Interesse. Im hier behandelten Fall moderater Anregungsfelder können das Spinsystem („Materie“) und die elektromagnetische Anregung („Licht“) separat beschrieben werden.

5.1.1 Winkelabhängigkeit

Zur Analyse der Winkelabhängigkeit der Magnetresonanz wird die Anregungsstrahlung der Frequenz f mit der Magnetfeldkomponente $\vec{B}_1$ als Ensemble von Photonen mit der Energie $E = hf = \hbar\omega$ und Spin $s = 1$ aufgefasst. Diese tragen aufgrund ihres Spins bezüglich der Quantisierungsachse je nach Polarisation einen Drehimpuls mit magnetischer Quantenzahl $m_{s,\gamma}$. Im Experiment wird die Quantisierungsachse durch das statische Magnetfeld $\vec{B}_s$ vorgegeben. Photonen, deren Drehimpuls kollinear zu $\vec{B}_s$ ist, werden als σ -Photonen bezeichnet mit $m_{s,\gamma} = \pm 1$. $\vec{B}_1$ steht dann senkrecht auf $\vec{B}_s$. Ist dagegen die Polarisationsrichtung von $\vec{B}_1$ parallel zu $\vec{B}_s$, so spricht man von π -Photonen mit $m_{s,\gamma} = 0$ [64, 68, 69]. Bei der Absorption oder Emission eines Photons wird der Drehimpuls $\hbar m_{s,\gamma}$ übertragen.

Für einen magnetischen Dipolübergang zwischen einem Anfangszustand $|i\rangle$ und einem Endzustand $|f\rangle$ muss gelten $m_{s,i} - m_{s,f} = \pm 1$. Gleichzeitig muss die Drehimpulserhaltung erfüllt sein: $m_{s,i} + m_{s,\gamma} = m_{s,f}$. Daraus folgt, dass nur σ -Photonen magnetische

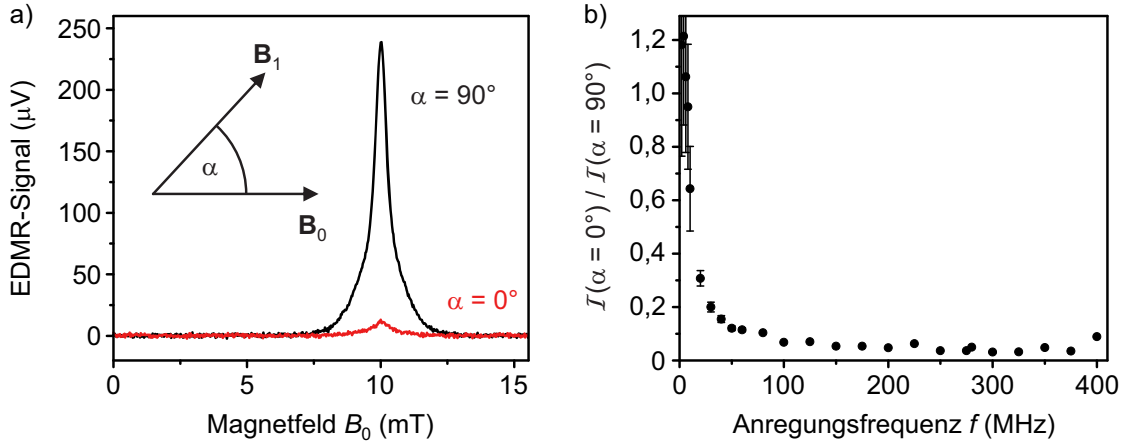


Abbildung 5.1: Vergleich der Magnetresonanz unter senkrechter bzw. paralleler Anregung in h-MEHPV. a) EDMR-Spektren bei $f = 280$ MHz für $\alpha = 90^\circ$ (schwarz) und $\alpha = 0^\circ$ (rot). Der Winkel α beschreibt die relative Ausrichtung von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$. Unter paralleler Anregung ist die Magnetresonanz deutlich unterdrückt. b) Frequenzabhängigkeit des Verhältnisses der Resonanzintensitäten. Die Fehlerbalken resultieren aus der Unsicherheit beim Ablesen der Intensitäten. Die Messungen wurden bei $P = 1,26$ W und $I = 100$ μA durchgeführt.

Dipolübergänge treiben können. Dies gilt auch in organischen Halbleitern. Das quantisierende Magnetfeld setzt sich hier jedoch aus dem statischen äußeren Feld $\vec{B}_0$ und den nahezu isotrop verteilten Hyperfeinfeldern $\vec{B}_{\text{hyp}}$ zusammen: $\vec{B}_s = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{hyp}}$.

Daraus lassen sich Vorhersagen zur Winkelabhängigkeit der Magnetresonanz in organischen Halbleitern im Allgemeinen und OLEDs im Besonderen ableiten: Eine effiziente Anregung der Magnetresonanz erfolgt nur unter senkrechter Ausrichtung von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$. Dagegen ist im Fall $\vec{B}_0 \parallel \vec{B}_1$ das Resonanzsignal stark unterdrückt, besonders im Hochfeldlimit großer statischer externer Magnetfelder, $B_0 \gg B_{\text{hyp}}$. Für geringe B_0 ist dagegen zu erwarten, dass der Unterschied zwischen senkrechter und paralleler Anregung aufgrund des Beitrags der Hyperfeinfeldern kleiner wird, bis im Grenzfall $B_0 = 0$ mT beide Konfigurationen nicht mehr zu unterscheiden sind. Die relative Ausrichtung von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$ wird durch den Winkel α , definiert in Abbildung 5.1a), charakterisiert.

Diese Voraussagen sollen nun experimentell verifiziert werden. Das 3D-Helmholtzspulen-Set ist jedoch für die Überprüfung des Hochfeldlimits nicht geeignet, da hier der Betrag des statischen externen Feldes B_0 auf 2 mT beschränkt ist. Daher werden die Messungen mit einer festen Richtung von $\vec{B}_0$ bei Variation der Orientierung von $\vec{B}_1$ durchgeführt. Dafür muss, wie bei der Untersuchung der Richtungsabhängigkeit der EDMR-Linienbreite in Abschnitt 4.2.4, der Probenhalter in zwei unterschiedlichen Konfigurationen zwischen den beiden Feldspulen eingebaut werden, wobei für eine der Konfigurationen $\vec{B}_1 \parallel \hat{y}$, für die andere $\vec{B}_1 \parallel \hat{x}$ gilt. Da $\vec{B}_0 \parallel \hat{x}$ durch die Anordnung der Feldspulen vorgegeben ist, entspricht dies senkrechter bzw. paralleler Anregung. Die Kalibration von B_0 erfolgt wieder anhand der Resonanzposition bei bekannter Anregungsfrequenz.

Für beide Konfigurationen werden mittels Lock-in-Detektion bei $f_{\text{mod}} = 232$ Hz EDMR-Experimente an h-MEHPV-OLEDs durchgeführt. Limitiert durch die Spezifikationen

des Hochfrequenzverstärkers ist dies für Anregungsfrequenzen bis hin zu $f = 400$ MHz möglich. Die Anregungsleistung wird zu $P = 1,26$ W entsprechend $B_1 = 49$ μ T gewählt. Eine repräsentative Messung bei $f = 280$ MHz ist in Abb. 5.1a) gezeigt. Man erkennt in der Tat, dass das Resonanzsignal für $\vec{B}_1 \parallel \vec{B}_0$ ($\alpha = 0^\circ$) deutlich unterdrückt ist gegenüber dem Fall $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$ ($\alpha = 90^\circ$). Tatsächlich beträgt die Intensität des Resonanzsignals für parallele Anregung nur noch etwa 5 % des Ausgangswertes für senkrechte Anregung. Dies demonstriert, dass das Hochfeldlimit für $B_0 = 10$ mT in hohem Maße erfüllt ist.

Das verbleibende Signal für $\alpha = 0^\circ$ ist zum einen der geringfügigen Verkipfung des lokalen statischen Magnetfeldes $\vec{B}_s$ durch die Beiträge der Hyperfeinfelder, zum anderen den Inhomogenitäten in der Ausrichtung von $\vec{B}_1$ zuzuschreiben. Wie bereits in Abschnitt 3.3.1 ausgeführt, weist $\vec{B}_1$ am Rand des OLED-Pixels signifikante Komponenten in z -Richtung auf, welche für beide hier verwendeten Anregungskonfigurationen senkrecht zu $\vec{B}_0$ orientiert sind. Damit ist streng genommen eine vollständig parallele Anregung experimentell nicht realisierbar. Diese Komponenten verschwinden jedoch zur Mitte des Pixels hin, sodass sich insgesamt nur ein minimaler Effekt ergibt, wie die starke Unterdrückung der Resonanz unter paralleler Anregung in Abb. 5.1a) bestätigt.

Messungen dieser Art wurden für Anregungsfrequenzen von 2 – 400 MHz durchgeführt. Da sich die Linienform zu niedrigen Frequenzen hin ändert und damit eine Anpassung durch Gl. 3.7 nicht mehr zweckmäßig ist, erfolgte die Bestimmung der jeweiligen Resonanzintensität $\mathcal{I}$ durch Ablesen.¹ Das Verhältnis der Resonanzintensitäten für parallele und senkrechte Anregung ist in Abb. 5.1b) als Funktion der Anregungsfrequenz dargestellt. Für hohe Frequenzen (bzw. Resonanzfelder B_{EPR}) ist das Hochfeldlimit gut erfüllt und die Resonanz in paralleler Anregung wird stark unterdrückt. Zu geringeren Werten von f hin weisen die Spektren für $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$ dagegen immer ähnlichere Intensitäten auf. Das Hochfeldlimit ist also nur bis hinab zu externen Magnetfeldern von $B_0 \approx 3$ mT, entsprechend $f \approx 100$ MHz, erfüllt. Der Grund dafür ist, dass für geringe Werte von B_0 die Richtung des quantisierenden Feldes und damit die Effizienz der Anregung bei gegebener Orientierung von $\vec{B}_1$ immer stärker von den auf makroskopischer Skala beinahe isotrop verteilten $\vec{B}_{\text{hyp}}$ bestimmt wird.

Die Unterdrückung der Magnetresonanz unter paralleler Anregung sowie die Frequenzabhängigkeit dieses Effektes wurden bereits in Messungen der chemisch detektierten Magnetresonanz (RYDMR) an Molekülen in Lösung nachgewiesen [209, 224, 259]. Auch bei den bereits angesprochenen Experimenten zur Desorientierung von Zugvögeln durch gezielte Einstrahlung hochfrequenter Magnetfelder wurden derartige Effekte der relativen Orientierung von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$ festgestellt [18, 218]. Diese Richtungsselektivität resonanter Effekte bei geomagnetischen statischen Feldern steht im Widerspruch zu den Ergebnissen in organischen Halbleitern bzw. Molekülen in Lösung und ist nur erklärbar, wenn einer der am Radikalpaarmechanismus des Magnetsinns beteiligten Ladungsträger keine Hyperfeinfelder erfährt [12, 109].

¹Zur Abgrenzung vom wohldefinierten Begriff der integrierten Resonanzamplitude, also der Fläche A unter dem Resonanzsignal (vgl. Gl. 3.7), wird für die bloße Höhe des Resonanzpeaks der Ausdruck „Resonanzintensität“, bezeichnet mit $\mathcal{I}$, verwendet.

5.1.2 Leistungsabhängigkeit

Schon das resonant getriebene Zweiniveausystem weist eine nichttriviale Abhängigkeit der Übergangsrate zwischen den ungestörten Eigenzuständen von der Stärke des Anregungsfeldes B_1 auf. Bei schwacher Anregung, welche im Rahmen der Störungstheorie behandelt werden kann, ist die Übergangsrate nach Fermis Goldener Regel proportional zu B_1^2 [64, 147]. Dagegen wird im Bild der Rabioszillationen, relevant bei höheren Anregungsfeldstärken, die Besetzungsdifferenz der beiden Zustände kontinuierlich mit der Rabifrequenz $\Omega_R = \gamma B_1$ zwischen den Eigenzuständen umgepumpt, was in einer Modulation der Übergangsraten mit der Rabifrequenz resultiert [260].

Dementsprechend ist auch bei der resonanten Anregung von Übergängen zwischen den Triplett-Spinzuständen schwach gebundener Ladungsträgerpaare in organischen Halbleitern eine nichttriviale Abhängigkeit von der Anregungsstärke zu erwarten. Im Regime schwacher Anregung ($B_1 < B_{\text{hyp}}, B_0$) äußert sich dies in einer Sättigung der EDMR- bzw. ODMR-Resonanzintensität sowie in der damit einhergehenden Linienverbreiterung [46, 236, 261]. Dabei wird die Resonanzintensität als Funktion von B_1 bestimmt durch das Zusammenspiel der Spinmischung aufgrund der resonanten Anregung mit der Rekombinations- und Dissoziationskinetik bzw. der Spinrelaxation [57, 147, 206]. Somit ist die Charakterisierung der Abhängigkeit der Magnetresonanz von B_1 entscheidend für die Interpretation vieler Experimente.

Diese soll nun durch EDMR-Messungen an organischen Leuchtdioden erfolgen. Die experimentell kontrollierte Größe ist dabei die Anregungsleistung $P \propto B_1^2$. Für Werte von P zwischen 2 mW und 20 W wurden EDMR-Spektren an SyPPV-OLEDs mittels Lock-in-Detektion aufgenommen. Nach der Abschätzung anhand der Anwendung des Biot-Savart-Gesetzes auf die Geometrie des CPW entspricht dies Anregungsfeldern zwischen etwa 1,5 μT und 200 μT . Die Anregungsfrequenz beträgt stets $f = 280 \text{ MHz}$, sodass bei einem Resonanzfeld von $B_{\text{EPR}} = 10 \text{ mT}$ das Hochfeldlimit erfüllt ist.

Die Entwicklung der Resonanzintensität mit der Anregungsleistung P ist in Abbildung 5.2a) veranschaulicht. Aufgetragen sind die Intensitäten $\mathcal{I}$ der beiden gaußförmigen Komponenten des Spektrums. Diese sind mit der integrierten Resonanzamplitude A , dem Flächenverhältnis R und den Linienbreiten ΔB_1 bzw. ΔB_2 gegeben durch

$$\mathcal{I}_1 = \frac{A}{\Delta B_1 \sqrt{2\pi}} \quad (5.1)$$

$$\mathcal{I}_2 = \frac{A}{R \Delta B_2 \sqrt{2\pi}} \quad (5.2)$$

und werden durch Anpassung der EDMR-Spektren mit Gl. 3.7 gewonnen. Diese Größen eignen sich, um die Entwicklung der einzelnen Komponenten der Resonanzlinie nachzuvollziehen. Während im Bereich geringer Anregungsleistungen die Resonanzintensität (und damit auch die Fläche) linear mit P , d. h. quadratisch mit B_1 , zunimmt, wird die Leistungsabhängigkeit für stärkere Anregung immer schwächer. Über einen weiten Bereich ist die Resonanzintensität näherungsweise linear in B_1 , also proportional zu $\sqrt{P}$. Diese Beobachtungen decken sich mit den Vorhersagen in [152, 236] sowie den expe-

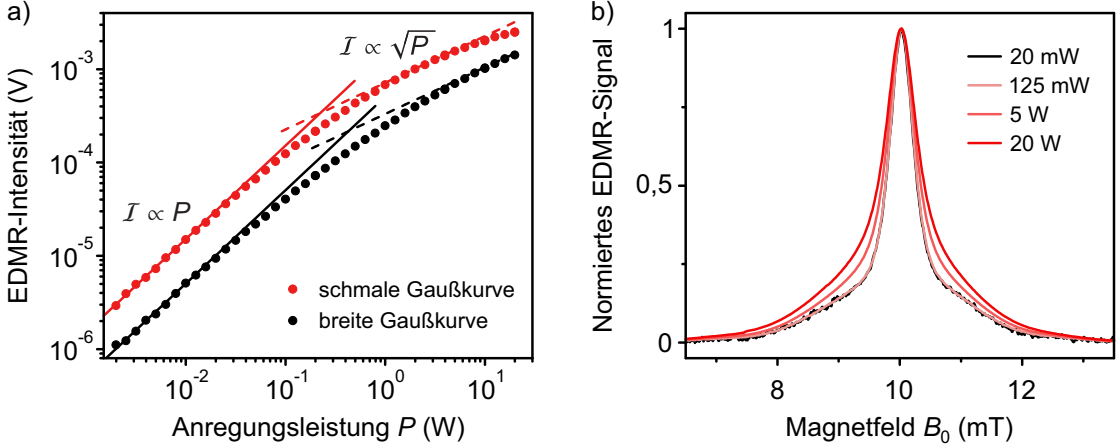


Abbildung 5.2: Leistungsabhängigkeit der elektrisch detektierten Magnetresonanz in SyPPV. a) Entwicklung der Resonanzintensitäten für die breite (schwarz) sowie die schmale Komponente (rot) des Resonanzspektrums. Die aus der Anpassung mit Gl. 3.7 resultierenden Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole. Lineare bzw. wurzelförmige Leistungsabhängigkeit sind jeweils durch durchgezogene und gestrichelte Linien angedeutet. b) Verbreiterung der Resonanzlinie als Funktion der Anregungsleistung. Gezeigt sind normierte EDMR-Spektren für verschiedene Werte von P . Alle Messungen wurden bei $f = 280$ MHz durchgeführt.

rimentellen Ergebnissen in [46]. Weiterhin fällt auf, dass die schmale Komponente des EDMR-Spektrums eher in das nichtlineare Regime übergeht als breite Linie. Dies ist eine Folge der Tatsache, dass für geringere Werte von $\Delta B \sim B_{\text{hyp}}$ die Anregungsfeldstärke B_1 schneller größer als die Hyperfeinfelder wird und damit kollektive Effekte einsetzen, da die Ladungsträgerspins im Anregungsfeld ununterscheidbar werden.

Die Sättigung der Resonanzintensität zieht eine Änderung der Linienform des Resonanzspektrums nach sich. Diese wird ersichtlich durch den Vergleich normierter EDMR-Spektren für verschiedene Anregungsleistungen, welcher in Abb. 5.2b) gegeben ist. Es wird offenbar, dass mit zunehmender Leistung eine Verbreiterung der Resonanzlinie erfolgt. Diese hat lorentzförmigen Charakter [58], sodass zur Beschreibung der Linienform bei hoher Anregungsleistung Gl. 3.7 durch die Summe zweier Voigt-Profile ersetzt werden muss [210], welche gegeben ist durch

$$DV(B_0) = y_0 + A \frac{w_L}{4\pi^{3/2} \Delta B_1^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\frac{w_L}{2\sqrt{2}\Delta B_1}\right)^2 + \left(\frac{B_0 - B_{\text{EPR}}}{\sqrt{2}\Delta B_1} - t\right)^2} dt + \frac{A}{R} \frac{w_L}{4\pi^{3/2} \Delta B_2^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\frac{w_L}{2\sqrt{2}\Delta B_2}\right)^2 + \left(\frac{B_0 - B_{\text{EPR}}}{\sqrt{2}\Delta B_2} - t\right)^2} dt. \quad (5.3)$$

Die Belegung der Parameter ist analog zu Gl. 3.7. Darüber hinaus bezeichnet w_L die lorentzförmige Komponente der Linienbreite aufgrund des Anregungsfeldes, für welche gilt: $w_L = 2B_1$. Somit kann anhand der Anpassung eines Resonanzspektrums mit Gl. 5.3 die Stärke des Anregungsfeldes B_1 extrahiert werden [210].

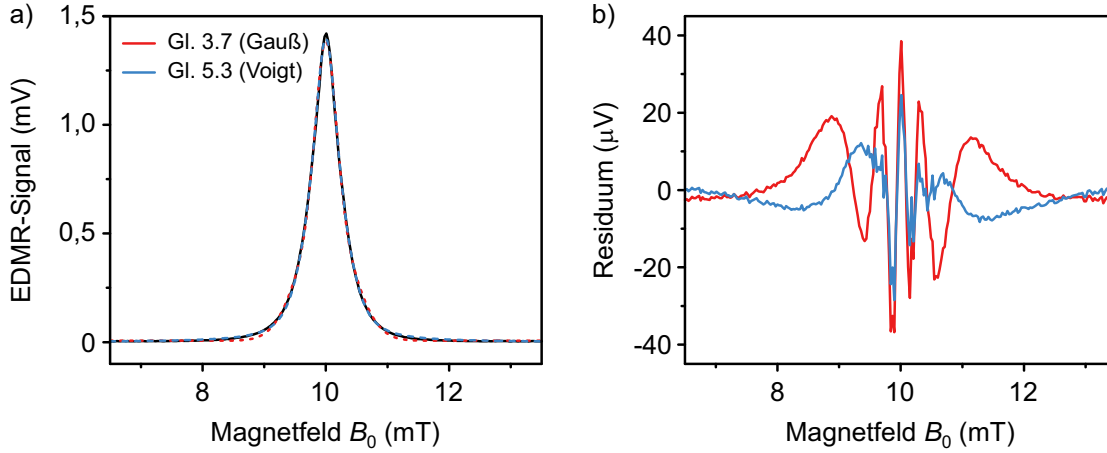


Abbildung 5.3: Vergleich von Doppel-Gauß- und Doppel-Voigt-Fit am Beispiel von d-MEHPPV. a) EDMR-Spektrum von d-MEHPPV (schwarz), aufgenommen bei $P = 20$ W und $f = 280$ MHz, sowie Anpassungen mit Gl. 3.7 (rot) und Gl. 5.3 (blau). Der Fit mit dem Doppel-Voigt-Profil reproduziert die experimentell erhaltene Linienform sehr gut. b) Residuen der beiden Kurvenanpassungen.

SyPPV ist als Copolymer jedoch nicht geeignet, um dies zu demonstrieren, da neben den beiden dominanten gaußförmigen Komponenten noch weitere Beiträge im Resonanzspektrum auszumachen sind (vgl. etwa Abb. 3.16b), welche eine zuverlässige Anpassung erschweren. Sinnvoller ist die Wahl von d-MEHPPV. Aufgrund der geringen hyperfein-feldinduzierten Linienbreite der Magnetresonanz ist eine lorentzförmige Leistungsverbreiterung besonders gut zu detektieren. Abbildung 5.3a) zeigt ein EDMR-Spektrum einer d-MEHPPV-OLED, welches bei einer Anreizungsleistung von $P = 20$ W und einer Frequenz von $f = 280$ MHz aufgenommen wurde. Die resultierende Linienform kann durch Gl. 3.7 nicht zufriedenstellend wiedergegeben werden. Zudem weichen die erhaltenen Linienbreiten mit $\Delta B_1^{\text{DG}} = 0,41$ mT und $\Delta B_2^{\text{DG}} = 0,16$ mT als Folge der Leistungsverbreiterung deutlich von den in Abschnitt 3.3.3 erhaltenen Resultaten und den Literaturwerten ab [100]. Dagegen liefert eine Anpassung mit dem Doppel-Voigt-Profil Gl. 5.3 eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem gemessenen EDMR-Spektrum, wie anhand des Vergleichs der Residuen in Abb. 5.3b) ersichtlich ist. Dafür wurden die Breiten der gaußförmigen Komponenten bei den Literaturwerten $\Delta B_1 = 0,244$ mT und $\Delta B_2 = 0,076$ mT [100] festgehalten.² So ergibt sich $w_L = 0,287$ mT, was einem Anregungsfeld von $B_1 \approx 145$ μ T entspricht. Dies ist in zufriedenstellender Übereinstimmung mit der Abschätzung von 195 μ T für $P = 20$ W basierend auf dem Biot-Savart-Gesetz.

²Für diese quantitative Betrachtung wurden die Werte aus [100] herangezogen, da sie nicht von Inhomogenitäten des äußeren statischen Magnetfeldes $\vec{B}_0$ beeinflusst sind, siehe Abschnitt 3.3.3.

5.2 Magnetresonanz im Regime starker Anregung

Für die bisher besprochenen Experimente war das statische äußere Feld B_0 stets deutlich größer als B_{hyp} und das Anregungsfeld B_1 . Insbesondere war daher die Quantisierungsachse durch $\vec{B}_0$ dominiert. Qualitativ neue Phänomene treten auf im Bereich der ultrastarken Licht-Materie-Wechselwirkung³, wo B_1 vergleichbar mit B_0 und B_{hyp} wird.

Eine ausführliche theoretische Behandlung der Magnetresonanz im Bereich des Übergangs zur ultrastarken Anregung im Kontext organischer Halbleiter findet sich in [152, 236]. Neben der Verbreiterung der Resonanzlinie sowie der Sättigung ihrer Intensität mit zunehmender Anregungsstärke wird hier die Bildung neuer Basiszustände, welche Triplet-Charakter aufweisen und nicht mehr an den Singulett-Spinzustand gekoppelt sind, vorausgesagt. Dies tritt ein, sobald B_1 die Unordnung aufgrund der Hyperfeinfelder übersteigt, sodass die Spins der Ladungsträger im Anregungsfeld ununterscheidbar werden, und zusätzlich $\vec{B}_1$ anstelle von $\vec{B}_0$ die Quantisierungsachse vorgibt, sodass eine kollektive Phase der Spinpräzession resultiert: $B_1 \approx B_0 > B_{\text{hyp}}$. Experimentell wurde dieses Regime in organischen Leuchtdioden basierend auf MEHPPV und SyPPV in [46, 210] identifiziert. Kennzeichen sind die Umkehrung des Vorzeichens der Resonanzlinie und das Stagnieren der Leistungsverbreiterung. Aufgrund der Analogie zum Dicke-Effekt der Atomphysik [262, 263] wird dieses Phänomen als Spin-Dicke-Effekt bezeichnet.

Jedoch konnte mit teilweise deuteriertem MEHPPV in [46] bzw. mit SyPPV in [210] nur das Einsetzen dieses Regimes der ultrastarken Licht-Materie-Wechselwirkung beobachtet werden. Mit dem neuartigen perdeuterierten Polymer d-MEHPPV ist dagegen aufgrund der geringen Hyperfeinfelder ein weiteres Vordringen in den Bereich kollektiver Spinphysik möglich [119]. Die dazu nötigen Anregungsfeldstärken ~ 1 mT sind mit dem für diese Arbeit verwendeten CPW aufgrund der damit einhergehenden Hitzeentwicklung nicht realisierbar. Die perdeuterierte Variante von MEHPPV weist jedoch, wie durch die Experimente in Abschnitt 3.3.3 demonstriert, außergewöhnlich geringe Hyperfeinfelder auf, sodass der Bereich $B_1 \approx B_{\text{hyp}}$ experimentell zugänglich ist.

In diesem Abschnitt soll zunächst die Magnetresonanz von d-MEHPPV-OLEDs unter starker Anregung für verschiedene Werte des statischen externen Feldes B_0 untersucht werden, wobei stets $B_0 > B_1$ erfüllt ist. Dies führt zur Beobachtung weiterer resonanter Übergänge, welche es durch Variation der Anregungsgeometrie und der Anregungsleistung zu charakterisieren gilt. In Zusammenarbeit mit Dr. V. V. Mkhitarian gelang es, eine anschauliche Beschreibung im Formalismus der Floquet-Theorie zu entwickeln, welche am Ende des Abschnittes vorgestellt und anhand von Ergebnissen aus der Gruppe von Prof. Dr. Christoph Boehme (University of Utah, Salt Lake City, USA) experimentell verifiziert wird. Diese theoretischen Konzepte und experimentellen Ergebnisse sind in [119] veröffentlicht.

³Auch im Regime starker Anregung, wo die Rabifrequenz die Relaxationsraten übersteigt, sind in OLEDs neue Phänomene im Bauteilwiderstand zu beobachten, insbesondere die Rabioszillationen [105] und für $B_1 \sim B_{\text{hyp}}$ das *spin beating* [86, 153]. Zu deren Beobachtung und Analyse sind allerdings zeitaufgelöste Messungen nötig, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

5.2.1 Identifikation von neuen Übergängen: Halbfeld- und Zweiphotonenresonanz

Für eine feste Anregungsfrequenz f ist das Resonanzfeld gegeben durch $B_{\text{EPR}} = \frac{hf}{g\mu_B}$. Die bisherige Diskussion der Magnetresonanz konzentrierte sich lediglich auf den Magnetfeldbereich um B_{EPR} . Betrachtet man jedoch die volle Magnetfeldspanne von etwa ± 30 mT, welche für die Lock-in-detektierte Messung der EDMR zur Verfügung steht, so sind – genügend starke Anregung vorausgesetzt – neben der fundamentalen Resonanz bei B_{EPR} noch weitere Signale zu erkennen, wie Abbildung 5.4a) zeigt. Die dargestellte exemplarische Messung wurde an einer d-MEHPPV-OLED bei einer Anregungsleistung von $P = 20$ W und einer Anregungsfrequenz von $f = 175$ MHz durchgeführt. Ähnliche Beobachtungen konnten auch mittels optischer Detektion der Magnetresonanz sowie bei den Emitttermaterialien SyPPV und h-MEHPPV gemacht werden.

Die Analyse der Positionen der zusätzlichen Peaks ergibt, dass diese gerade bei den Magnetfeldwerten $2B_{\text{EPR}}$, $3B_{\text{EPR}}$ und im Falle von d-MEHPPV auch bei $B_{\text{EPR}}/2$ auftreten. Ihre Intensitäten (~ 5 μV im gezeigten Beispiel) sind im Vergleich zur fundamentalen EDMR um etwa zwei Größenordnungen abgeschwächt. Weitere Peaks, etwa bei $4B_{\text{EPR}}$ oder bei anderen halbzahligen Vielfachen von B_{EPR} , konnten nicht identifiziert werden.

Vor der Diskussion möglicher physikalischer Ursachen ist es zunächst geboten, apparative, systematische Quellen für die beobachteten Signale in Betracht zu ziehen. Daher wird mit einem Spektralanalysator des Typs Tektronix 2782 das Frequenzspektrum der Anregungsstrahlung auf weitere Komponenten neben der Anregungsfrequenz f überprüft. In

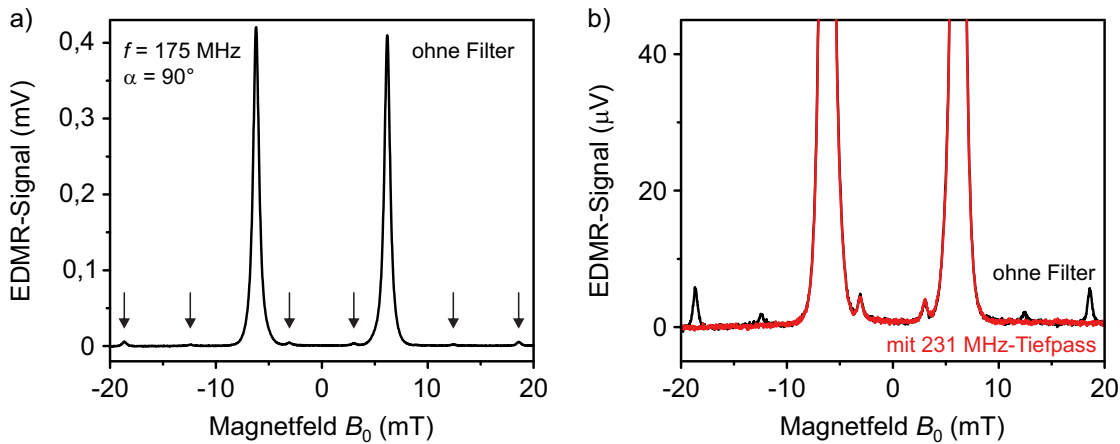


Abbildung 5.4: Detektion zusätzlicher Resonanzpeaks in d-MEHPPV a) EDMR-Spektrum bei hoher Anregungsleistung von $P = 20$ W (schwarz). Die Anregungsfrequenz betrug $f = 175$ MHz, die Stromstärke $I = 300$ μA . An den mit Pfeilen bezeichneten Stellen ($B_{\text{EPR}}/2$, $2B_{\text{EPR}}$, $3B_{\text{EPR}}$) sind resonante Signale zu erkennen. b) Kontrollexperiment mit eingebautem 231 MHz-Tiefpassfilter (rot). Lediglich die Fundamentale und die Halbfeldresonanz bleiben unverändert bestehen.

der Tat enthält die Anregungsstrahlung auch Anteile bei der zweiten und dritten Harmonischen von f . Im hier relevanten Frequenzbereich ist die zweite Harmonische um ca. 40 dB, die dritte Harmonische um etwa 35 dB gegenüber der Fundamentalen unterdrückt. Diese Komponenten sind in deutlich schwächerem Maße bereits im Ausgangssignal des Frequenzgenerators enthalten, entstehen jedoch hauptsächlich bei der Verstärkung desselben auf hohe Ausgangsleistungen. Bei $f/2$ konnte dagegen mit dem Spektralanalysator kein derartiges Signal detektiert werden.

Im Lichte dieser Erkenntnisse gilt es zu überprüfen, ob die zusätzlichen Resonanzsignale von höheren Harmonischen der Anregungsstrahlung herrühren. Dies geschieht durch Wiederholung der in Abb. 5.4a) gezeigten Messung mit einem nach dem RF-Verstärker eingesetzten Tiefpassfilter des Typs Wainwright Instruments WLK10-200-231-6000-60SS. Dieses Bauteil erreicht eine Unterdrückung von Frequenzen größer als 231 MHz um mindestens 60 dB, also den Faktor 10^6 . Damit werden die höheren Harmonischen des Anregungssignals nahezu vollständig herausgefiltert, während die Fundamentale bei $f = 175$ MHz den Filter ungehindert passieren kann. In Abb. 5.4b) sind die Ergebnisse für die Messungen ohne und mit Tiefpassfilter dargestellt. Offensichtlich führt das Einsetzen des Filters zum Verschwinden der Peaks bei $2B_{\text{EPR}}$ und $3B_{\text{EPR}}$. Sowohl die Fundamentale als auch die Resonanz bei $B_{\text{EPR}}/2$ bleiben dagegen in Linienform und Intensität gänzlich unbeeinflusst.

Diese Ergebnisse zeigen, dass im untersuchten Parameterregime die Signale bei ganzzahligen Vielfachen von B_{EPR} durch Harmonische der Anregungsfrequenz verursacht sind. Dies mag zunächst überraschend erscheinen, da diese Komponenten im Anregungssignal gegenüber der Fundamentalen um 3–4 Größenordnungen abgeschwächt sind, während die Intensität der zusätzlichen Peaks im EDMR-Signal etwa 1 % der Fundamentalen ausmacht. Hier ist jedoch zu beachten, dass bei den verwendeten hohen Anregungsleistungen die EDMR-Intensität bei weitem nicht mehr proportional zu P , sondern sogar schwächer als mit $\sqrt{P}$ wächst (vgl. Abb. 5.2a). Damit ist das beobachtete Intensitätsverhältnis zwischen der fundamentalen Resonanz und den Peaks bei $2B_{\text{EPR}}$ und $3B_{\text{EPR}}$ gut erklärbar.

Eine ähnliche Überprüfung erfolgt auch für die Halbfeldresonanz. Aufgrund der Modulation des Anregungssignals bei $f_{\text{mod}} = 232$ Hz ist es jedoch nicht einfach möglich, dazu einen Hochpassfilter zu verwenden. Stattdessen kommt eine Bandsperre vom Typ Mini-Circuits ZBSF-95-N+ für den Frequenzbereich 88–108 MHz zum Einsatz. Diese schwächt im besagten Bereich das Eingangssignal um etwa 40 dB ab. Um dies für eventuelle Komponenten bei $f/2$ zu gewährleisten, wird die Anregungsfrequenz zu $f = 190$ MHz gewählt. Weiterhin muss die Anregungsleistung auf $P = 12,6$ W reduziert werden, da die maximale Eingangsleistung der Bandsperre mit 15 W spezifiziert ist.

Abbildung 5.5 zeigt den Vergleich zweier EDMR-Messungen mit und ohne Bandsperre. Wieder wird die Fundamentale von dem zusätzlichen Bauteil nicht beeinflusst, wie Abb. 5.5a) verdeutlicht. Auch die Halbfeldresonanz selbst bleibt nach dem Einbau der Bandsperre bestehen. Bei beiden Messungen beträgt ihre Intensität etwa 0,5 % der fundamentalen EDMR, siehe Abb. 5.5b). Damit kann ausgeschlossen werden, dass sie durch eine Komponente bei der halben Anregungsfrequenz verursacht wird.

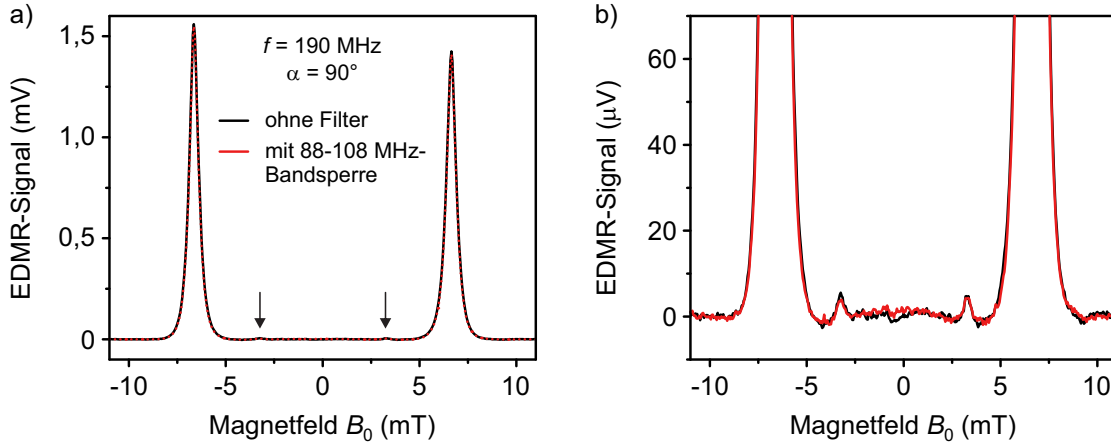


Abbildung 5.5: Kontrollexperiment zur Halbfeldresonanz bei $P = 12,6$ W und $f = 190$ MHz. a) Vergleich von EDMR-Spektren ohne (schwarz) und mit 88–108 MHz-Bandsperre (rote Punkte). Pfeile kennzeichnen die Resonanz bei $B_{\text{EPR}}/2$. b) Die Halbfeldresonanz ist von der Unterdrückung des entsprechenden Frequenzbereichs nicht betroffen. Die Messungen erfolgten bei $I = 100$ μ A.

Stattdessen scheint die Halbfeldresonanz durch Übergänge zwischen den Zuständen T_- und T_+ mit $\Delta m_S = \pm 2$ zu entstehen, wobei die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beteiligten Ladungsträgern die Auswahlregel $\Delta m_S = \pm 1$ relaxiert. Bei genauerer Betrachtung sind die Triplet-Eigenzustände in Gegenwart signifikanter Dipol-Dipol-Kopplung Überlagerungen der Hochfeldzustände (T_0, T_+, T_-), sodass m_S keine gute Quantenzahl mehr darstellt [131]. In geordneten Systemen finden für ausgezeichnete Orientierungen von $\vec{B}_0$ die Übergänge zwischen Mischzuständen $c'_1 \langle T_+ | + c'_2 \langle T_- |$ und $c_1 | T_+ \rangle + c_2 | T_- \rangle$ statt, wobei endliche Übergangsmatrixelemente nur für Anregungsfelder entlang der Quantisierungsachse und zwischen Komponenten mit identischem m_S , also beispielsweise zwischen $\langle T_+ |$ und $| T_+ \rangle$, existieren [69]. Damit wird von dem anregenden Photon nur Energie, nicht aber Drehimpuls an das Spinsystem übertragen, sodass für diesen idealisierten Fall tatsächlich gilt: $\Delta m_S = 0$ [69, 203]. In realen, ungeordneten Systemen enthalten die Überlagerungszustände auch Beiträge proportional zu $| T_0 \rangle$ [69], sodass Übergänge mit $\Delta m_S = \pm 1$ und die Beobachtung der Halbfeldresonanz unter senkrechter Anregung möglich werden [203, 264, 265].

Derartige „ $\Delta m_S = 2$ “-Übergänge bei $B_{\text{EPR}}/2$ wurden bereits in den Anfangsjahren der Magnetresonanzspektroskopie organischer Halbleiter in Molekülen in Lösung bzw. molekularen Kristallen bei kryogenen Temperaturen nachgewiesen und untersucht [203, 264–267]. Notwendig für die Beobachtbarkeit der Halbfeldresonanz ist eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beteiligten Ladungsträgern, welche signifikant gegenüber der Zeeman-Wechselwirkung mit dem statischen Magnetfeld ist. Im Gegenzug kann aus der Form und Position des Spektrums der Abstand der Ladungsträger extrahiert werden [159, 268, 269]. Auch in π -konjugierten Polymeren [117, 270] sowie in organischen Leuchtdioden [130, 137, 159, 205, 271] konnten bei tiefen Temperaturen Halbfeldresonanzen

beobachtet werden. In Siliziumkarbid-Heterostrukturen, deren elektronische Eigenschaften ebenfalls auf spinabhängiger Rekombination beruhen, treten diese Signale auch bei Raumtemperatur auf [96, 197, 269].

Bei all diesen Beobachtungen muss unterschieden werden, ob die resonanten Übergänge zwischen den Triplett-Spinzuständen stark gebundener Exzitonen oder denjenigen schwach gebundener Ladungsträgerpaare stattfinden. Tatsächlich sind die bisher bei niedrigen Temperaturen in Polymeren und OLEDs nachgewiesenen Halbfeldresonanzen aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit Exzitonen zuzuschreiben: Bei Raumtemperatur verschwindet die Halbfeldresonanz aufgrund der verkürzten Lebenszeit der Triplett-Exzitonen [117, 137]. Dagegen sind die hier bei Raumtemperatur auftretenden Resonanzen schwach gebundenen Ladungsträgerpaaren zuzuweisen. Im vorliegenden Fall sorgen die niedrigen statischen Magnetfelder dafür, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung gegenüber der Zeeman-Energie signifikant bleibt, sodass in Kombination mit der beträchtlichen Stärke der Anregung effiziente Halbfeldübergänge getrieben werden können.

Für ein beobachtbares Signal im Widerstand oder der Elektrolumineszenz einer OLED muss darüber hinaus vorausgesetzt werden, dass sich die Dissoziationsraten oder die Rekombinationsraten zu Triplett-Exzitonen für die Zustände T_+ und T_- geringfügig unterscheiden [119]. Nur so haben resonante Änderungen der Besetzung von T_+ und T_- auch Auswirkungen auf die Dichte der freien Ladungsträger oder der strahlend zerfallenden Exzitonen. Grund für eine solche Annahme ist die Tatsache, dass die Rekombination zu Exzitonen in Zustände erfolgt, deren Wellenfunktionen und Energien durch die lokale molekulare Umgebung bestimmt sind [69, 107]. Im Regime geringer äußerer Magnetfelder B_0 ist bei einer Korrelation zwischen $\vec{B}_{\text{hyp}}$ und der molekularen Geometrie zu erwarten, dass auch in einem makroskopisch weitgehend ungeordneten System die Rekombination in diese Zustände aus den T_m mit unterschiedlichen Raten erfolgt.

Um in ein Regime stärkerer Anregung vorzudringen, d. h. das Verhältnis $\frac{B_1}{B_0}$ zu erhöhen, wird die Anregungsfrequenz f und damit die Resonanzfeldstärke B_{EPR} weiter reduziert. Abbildung 5.6a) zeigt EDMR-Spektren, welche bei $f = 22$ MHz und einer Leistung von $P = 20$ W aufgenommen wurden. Der Winkel zwischen $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$ betrug hier $\alpha = 45^\circ$, abweichend von der zuvor verwendeten Konfiguration senkrechter Anregung. Das ungefilterte EDMR-Spektrum zeigt die fundamentale Resonanz bei $B_{\text{EPR}} = \pm 0,77$ mT sowie weitere Resonanzen bei $\pm 1,55$ mT. Deren Intensität weist eine beträchtliche Asymmetrie zwischen den beiden Orientierungen des statischen externen Magnetfeldes auf. Zudem wird ein Peak um $B_0 = 0$ mT als Folge des quasistatischen Magnetfeldeffektes [246] beobachtet, dessen Analyse Gegenstand des nächsten Kapitels ist.

Wieder wird die Entstehung der Peaks beim doppelten Resonanzfeld durch einen geeigneten Tiefpassfilter (Wainwright Instruments, WLK10-30-34.65-6000-60SS) überprüft, welcher 60 dB Unterdrückung der Anregungsleistung für Frequenzen oberhalb von 34,65 MHz gewährleistet. Im Gegensatz zu den bisherigen Experimenten bei höheren Magnetfeldern bleibt dabei ein Großteil des Signals bei $B_0 = \pm 1,55$ mT bestehen. Dagegen ist die Asymmetrie deutlich reduziert. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass für genügend niedrige Frequenzen die Signale bei $2B_{\text{EPR}}$ nicht durch Komponenten bei der zweiten Harmoni-

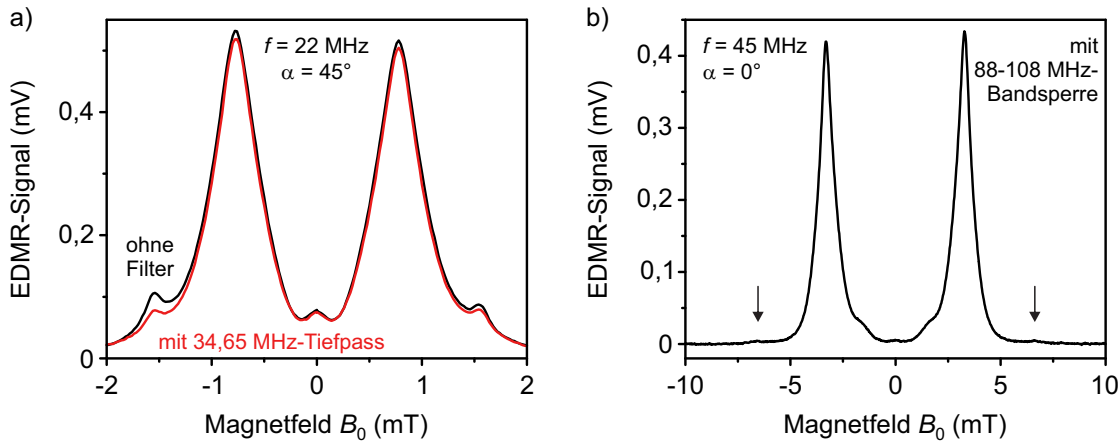


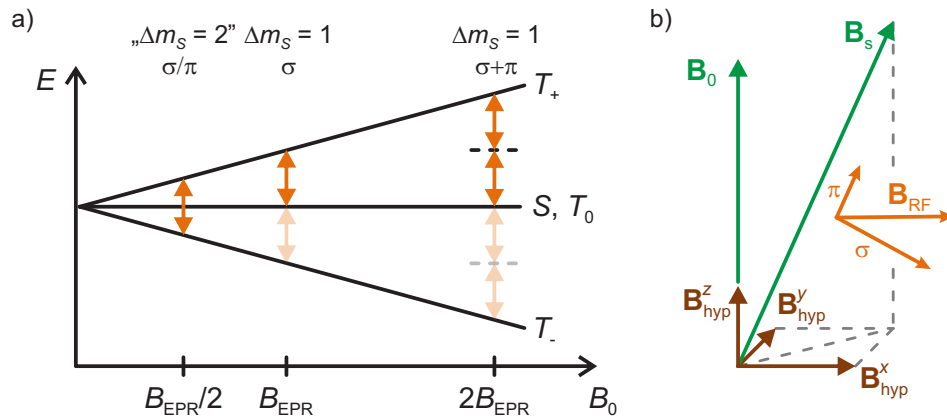
Abbildung 5.6: EDMR in d-MEHPPV bei niedriger Anregungsfrequenz a) Nachweis der Zweiphotonenresonanz bei $f = 22$ MHz. Schwarz: Messung ohne Filter bei $P = 20$ W und $\alpha = 45^\circ$. Rot: Messung unter identischen Bedingungen mit eingebautem 34,65 MHz-Tiefpassfilter. b) Simultane Detektion von Halbfeldresonanz, fundamentaler Resonanz und Zweiphotonenresonanz bei $f = 45$ MHz, $P = 12,6$ W und $\alpha = 0^\circ$. Die Zweiphotonenresonanz ist mit Pfeilen markiert.

schen der Anregungsfrequenz, d. h. bei $2f$, verursacht sind, sondern vielmehr durch eine Zweiphotonenresonanz, bei der zwei Photonen mit Frequenz f den resonanten Übergang zwischen T_0 und T_+ oder T_- treiben. Die asymmetrischen Beiträge ohne Filterung lassen sich durch das Zusammenspiel von Zweiphotonen-Prozessen und Anregungskomponenten bei $2f$ erklären [119].

Diese Interpretation scheint im Widerspruch zu den in Abschnitt 5.1.1 formulierten Auswahlregeln für Magnetresonanz in Spin- $\frac{1}{2}$ -Systemen zu stehen: Beim Übergang zwischen T_0 und T_+ oder T_- gilt $\Delta m_S = \pm 1$, wohingegen jedes Photon ebenfalls Spin 1 trägt und somit für den Drehimpulsübertrag bei Zweiphotonen-Prozessen entweder $\Delta m_S = 0$ oder $\Delta m_S = \pm 2$ zu fordern wäre. Die Auflösung liegt in der Polarisation der Photonen und damit in der Orientierung des statischen externen Magnetfeldes $\vec{B}_0$ zum Anregungsfeld $\vec{B}_1$. Sobald sowohl σ - als auch π -Photonen vorhanden sind, wie etwa für $\alpha = 45^\circ$, kann der Zweiphotonenübergang stattfinden [64, 68, 69]. Eine genauere Diskussion unter Berücksichtigung der Rolle der Hyperfeinfelder folgt im nächsten Abschnitt. Man beachte, dass auch bei der oben behandelten Halbfeldresonanz nur ein Photon mit $m_{s,\gamma} = \pm 1$ einen „ $\Delta m_S = 2$ “-Übergang treibt, was erst durch ausreichend starke Spin-Spin-Wechselwirkungen ermöglicht wird.

Für eine Anregungsfrequenz von $f = 45$ MHz ist es möglich, unter paralleler Anregung ($\alpha = 0^\circ$) sowohl die fundamentale Resonanz als auch die Halbfeld- und die Zweiphotonenresonanz in einem EDMR-Spektrum abzubilden, wie Abb. 5.6b) demonstriert. Dazu wurde die Bandsperre für den Bereich 88–108 MHz als Filter für die zweite Harmonische bei $2f = 90$ MHz verwendet, was die Anregungsleistung auf $P = 12,6$ W beschränkte.

Auch in OLEDs auf Basis von SyPPV und h-MEHPPV kann die Zweiphotonenresonanz bei $f = 22$ MHz detektiert werden; jedoch fällt deren Identifikation aufgrund der



Eine schematische Darstellung der hier thematisierten Übergänge im Kontext von Ladungsträgerpaar-Spinzuständen ist in Abbildung 5.7a) gegeben.⁵ Prinzipiell sind auch weitere Prozesse wie die Dreiphotonen-Resonanz bei $3B_{\text{EPR}}$ [68] oder Zweiphotonenübergänge zwischen T_+ und T_- sowie alle höheren Ordnungen dieser Resonanzen vorstellbar. Die Drehimpulserhaltung muss jeweils durch das Vorliegen entsprechender Photonentypen oder Spin-Spin-Wechselwirkungen gewährleistet sein. Hier sei jedoch erwähnt, dass beim Einsatz geeigneter Filter bisher keine weiteren Übergänge neben der Halbfeld- und der Zweiphotonenresonanz zweifelsfrei identifiziert werden konnten. Dies ist wenig überraschend: Im Rahmen der Störungstheorie ist die Intensität der Dreiphotonenresonanz um den Faktor $\frac{B_1^4}{B_0^4}$ gegenüber der Fundamentalen abgeschwächt [64]. Nimmt man als Resonanzfeld der Fundamental $B_0 = 1 \text{ mT}$ und $B_1 = 200 \mu\text{T}$ an, sodass der 34,65 MHz-Tiefpassfilter zur Unterdrückung höherer Harmonischer noch eingesetzt werden kann, so resultiert eine Abschwächung des Dreiphotonen-Übergangs gegenüber der Fundamental um den Faktor 625.

⁴In OLEDs basierend auf dualen Emittern kann ebenfalls eine Halbfeldresonanz beobachtet werden [211]. Die Frage, ob ihr Ursprung in diesem Fall exzitonischer oder polaronischer Natur ist, ist gegenwärtig allerdings ungeklärt und soll nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Es sei nur festgehalten, dass die Untersuchung der Abhängigkeit ihrer Ausprägung von der Temperatur und vom Bauteilstrom sowie der anschließende Vergleich mit entsprechenden Messungen an d-MEHPV-OLEDs aufschlussreich sein dürften.

⁵Diese Veranschaulichung ist insofern idealisiert, als in realen Systemen anstelle von S und der T_m Linearkombinationen dieser Zustände (bzw. der Zwei-Spin-Zustände) die Eigenzustände bilden, deren Koeffizienten von der Stärke der Spin-Spin-Wechselwirkungen bestimmt sind [58, 147, 206]. Wie oben ausgeführt, ist dies für die Halbfeldresonanz sogar eine notwendige Voraussetzung.

Anhand von optisch detektierten Messungen zur Magnetresonanz konnten derartige Multiphotonübergänge, einschließlich der Dreiphotonenresonanz, bereits in der Vergangenheit bei Magnetfeldern von $B_0 \sim 5 \text{ mT}$ experimentell beobachtet [254] und theoretisch beschrieben werden [250, 251]. Die nun zugänglichen sehr niedrigen Anregungsfrequenzen erlauben noch geringere Werte für B_0 und eröffnen damit die Möglichkeit, die Phänomenologie der beobachteten Resonanzen mit den 3D-Helmholtzspulen weiter zu charakterisieren, insbesondere durch die Untersuchung der Winkelabhängigkeit. Dies ist Gegenstand der folgenden beiden Abschnitte.

5.2.2 Charakterisierung der Zweiphotonenresonanz

Um die Abhängigkeit der Zweiphotonenresonanz von der relativen Orientierung von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$ zu bestimmen, wurden EDMR-Messungen bei einer Anregungsfrequenz von $f = 22 \text{ MHz}$ und $P = 20 \text{ W}$ für verschiedene Werte von α unter Verwendung des 3D-Arrangements von Helmholtzspulen durchgeführt. Dabei wurde stets der Tiefpassfilter mit der Grenzfrequenz $34,65 \text{ MHz}$ im Aufbau belassen, um Beiträge aufgrund der zweiten Harmonischen von f zu unterdrücken.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 zusammengefasst. Abbildung 5.8a) zeigt EDMR-Spektren von d-MEHPPV für $\alpha \in [0^\circ, 90^\circ]$, welche in 5° -Schritten aufgenommen wurden. Nähert man sich der Konfiguration $\vec{B}_1 \parallel \vec{B}_0$ an, so beobachtet man in Übereinstimmung mit den bisherigen Betrachtungen eine Abnahme der fundamentalen Resonanz. Diese Abnahme ist nur mäßig ausgeprägt, da die Hochfeldnäherung bei den vorliegenden Werten von B_0 nicht mehr gut erfüllt ist (vgl. Abb. 5.1b). Weiterhin wird deutlich, dass die Zweiphotonenresonanz für Werte um $\alpha = 45^\circ$ am stärksten ausgeprägt ist. Für $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$ ist kein Zweiphotonensignal klar erkennbar, wohingegen $\vec{B}_1 \parallel \vec{B}_0$ zu einem schwachen Signal bei $B_0 = 2B_{\text{EPR}}$ führt.

Zur Quantifizierung dieser Beobachtungen ist die Anpassung der Messkurven durch Doppelgauß- oder Voigt-Funktionen nicht geeignet, da neben der Fundamental- und der Zweiphotonenresonanz auch die nicht aufgelöste Halbfeldresonanz und der Nullfeldpeak aufgrund des quasistatischen Magnetfeldeffektes (siehe folgendes Kapitel, [246]) beitragen. Ohne eine klare spektrale Trennung der einzelnen Komponenten ist eine zuverlässige Anpassung der Messsignale nicht möglich. Stattdessen wird die Signalintensität an den Resonanzpositionen der Fundamental- ($B_{\text{EPR}} = 0,77 \text{ mT}$) bzw. der Zweiphotonenresonanz ($1,55 \text{ mT}$) abgelesen und, nach Korrektur einer näherungsweise linearen zeitlichen Drift, in Abb. 5.8b, c) gegen den Winkel α aufgetragen. Die entsprechenden Resonanzintensitäten werden nach den scheinbaren g -Faktoren mit $g = 2$ bzw. $g = 1$ bezeichnet. Wie auch aus den Rohdaten zu erkennen, ist die Intensität der Fundamental- im Bereich senkrechter Anregung maximal, während sie in der Konfiguration der parallelen Anregung auf etwa 60 % ihres Ausgangswertes abfällt. Die $g = 1$ -Intensität weist einen Verlauf auf, welcher in etwa der Funktionalität $\sin^2(2\alpha)$ folgt, nimmt jedoch unterschiedliche Werte für $\alpha = 0^\circ + n \cdot 180^\circ$ und $\alpha = 90^\circ + n \cdot 180^\circ$ an. Weiterhin wird für alle Winkel eine nichtverschwindende Signalintensität beobachtet.

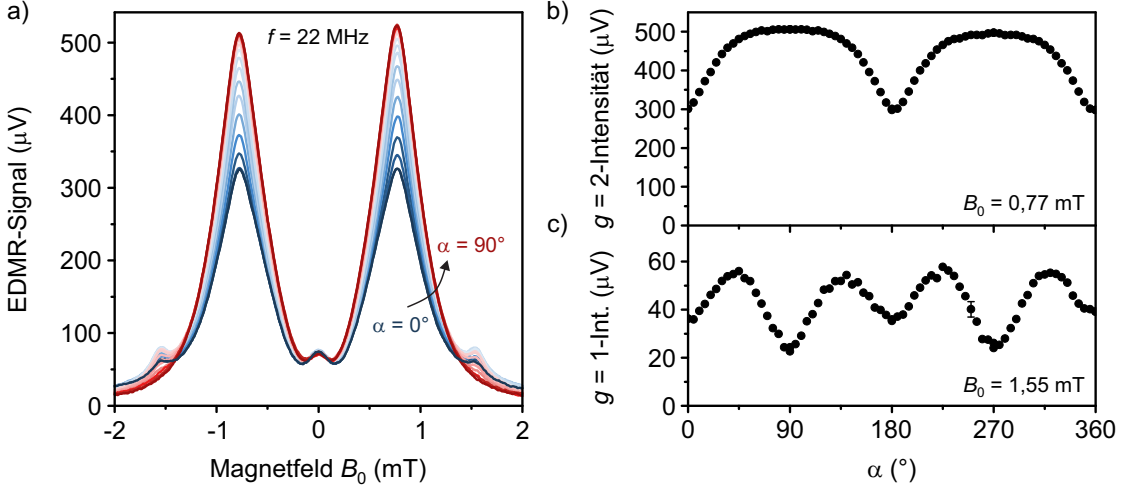


Abbildung 5.8: Winkelabhängigkeit der Magnetresonanz in d-MEHPPV. a) EDMR-Spektren bei $f = 22 \text{ MHz}$ und $P = 20 \text{ W}$ für die Winkel $\alpha = 0^\circ$ – 90° . Die Messkurve für parallele Anregung ($\alpha = 0^\circ$, blau) ist zur besseren Sichtbarkeit herausgestellt. b) Winkelabhängigkeit der Intensität der fundamentalen $g = 2$ -Resonanz bei $B_0 = 0,77 \text{ mT}$. c) Winkelabhängigkeit des Resonanzsignals bei $g = 1$, entsprechend $B_0 = 1,55 \text{ mT}$. Für $\alpha = 250^\circ$ ist ein repräsentativer Fehlerbalken aufgrund der Unsicherheit beim Ablesen der Intensität eingezeichnet.

Unter Berücksichtigung der je nach Anregungsgeometrie vorliegenden Photonentypen können diese experimentellen Ergebnisse erklärt werden. Für den $g = 2$ -Übergang der fundamentalen Resonanz mit $\Delta m_S = \pm 1$ ist ein σ -Photon nötig, welches senkrecht zum quantisierenden Magnetfeld $\vec{B}_{\text{tot}}$ polarisiert ist. $\vec{B}_{\text{tot}}$ aber setzt sich zusammen aus dem statischen externen Magnetfeld $\vec{B}_0$ und den nahezu isotrop verteilten Hyperfeinfeldern $\vec{B}_{\text{hyp}}$ und kann somit für schwache externe Felder deutlich gegenüber $\vec{B}_0$ verkippt sein, wie Abb. 5.7b) veranschaulicht. Daher ist auch unter nominell paralleler Anregung ($\alpha = 0^\circ$) eine nennenswerte Intensität der fundamentalen Resonanz zu verzeichnen.

Die Winkelabhängigkeit der Zweiphotonenresonanz folgt ebenfalls aus dem Zusammenspiel von Photonentypen und Hyperfeinfeldern. In einem System frei von Hyperfeinkopplung ist die $\Delta m_S = \pm 1$ -Zweiphotonenresonanz unter vollständig senkrechter bzw. paralleler Anregung verboten. In diesen Fällen liegen nur σ - bzw. nur π -Photonen vor, sodass $\Delta m_S = 0, \pm 2$ bzw. $\Delta m_S = 0$ gilt. Nur im Zwischenbereich, in dem beide Photonentypen vorhanden sind, sollte ein Signal zu beobachten sein. Die maximale Signalamplitude ist für $\alpha = 45^\circ$ zu erwarten, wo beide Photonentypen in gleichem Maße vorliegen. Auch eine rigorose Behandlung liefert eine Winkelabhängigkeit gemäß $\sin^2(2\alpha)$ [64, 68]. Diese Bedingungen werden durch die Hyperfeinfeldern aufgeweicht: $\vec{B}_s$ ist dann gegenüber $\vec{B}_0$ verkippt (vgl. Abb. 5.7b), sodass im Allgemeinen für alle α beide Photonentypen auftreten und eine Anregung der Zweiphotonenresonanz möglich ist. Diese Betrachtungen motivieren die experimentell beobachteten Maxima der Resonanzintensität bei $\alpha = 45^\circ + n \cdot 90^\circ$ sowie die endliche Intensität für senkrechte und parallele Anregungskonfigurationen. Hierzu trägt offensichtlich auch bei, dass für $f = 22 \text{ MHz}$ die Intensität der fundamentalen Resonanz bei $B_0 = 2B_{\text{EPR}}$ noch nicht vollständig auf null abgefallen ist.

Zuletzt bleibt noch die Diskrepanz der Intensitäten der Zweiphotonenresonanz zwischen senkrechter und paralleler Anregung zu erklären. Diese ist im Profil des Anregungsfeldes $\vec{B}_1$ begründet. Wie bereits in Abschnitt 3.3.1 angesprochen, weist das Anregungsfeld Komponenten in z -Richtung auf, also senkrecht zur Probenebene, in der der Winkel α variiert wird. Diese stehen somit stets senkrecht zu $\vec{B}_0$ und sind (unter Vernachlässigung der Hyperfeinfelder) als σ -Photonen zu interpretieren. Dadurch wird die Symmetrie zwischen senkrechter und paralleler Anregung aufgehoben: Während für $\alpha = 90^\circ$ fast ausschließlich σ -Photonen vorliegen und der Zweiphotonenübergang verboten bleibt, kommt es im Falle von $\alpha = 0^\circ$ aufgrund der z -Komponenten von $\vec{B}_1$ zur Koexistenz von σ - und π -Photonen und damit zu einer signifikanten Intensität der Zweiphotonenresonanz.

Weiterhin ist die Leistungsabhängigkeit der Zweiphotonenresonanz von Interesse. Während eine genaue Analyse der Linienform aufgrund der schwachen Signale und des Überlapps mit der fundamentalen Resonanz nicht möglich ist, so kann doch die Entwicklung der $g = 1$ -Intensität mit der Anregungsleistung betrachtet werden. Es ist zu erwarten, dass diese in guter Näherung die Leistungsabhängigkeit der Zweiphotonenresonanz wiedergibt. Diese wurde experimentell bei $f = 22$ MHz mit eingebautem Tiefpassfilter unter $\alpha = 45^\circ$ untersucht. Für Werte von $P = 1,26$ –20 W konnten sowohl die $g = 2$ -Intensität als auch die $g = 1$ -Intensität extrahiert werden, welche in Abbildung 5.9 gegen die Anregungsleistung aufgetragen sind.

Analog zu Abb. 5.2a) lässt sich anhand der Steigung in der doppelt-logarithmischen Darstellung der Exponent ξ des Potenzgesetzes $I \propto P^\xi$ bestimmen. Die Fundamentale der EDMR in d-MEHPPV weist eine zu SyPPV ähnliche Leistungsabhängigkeit auf: Im un-

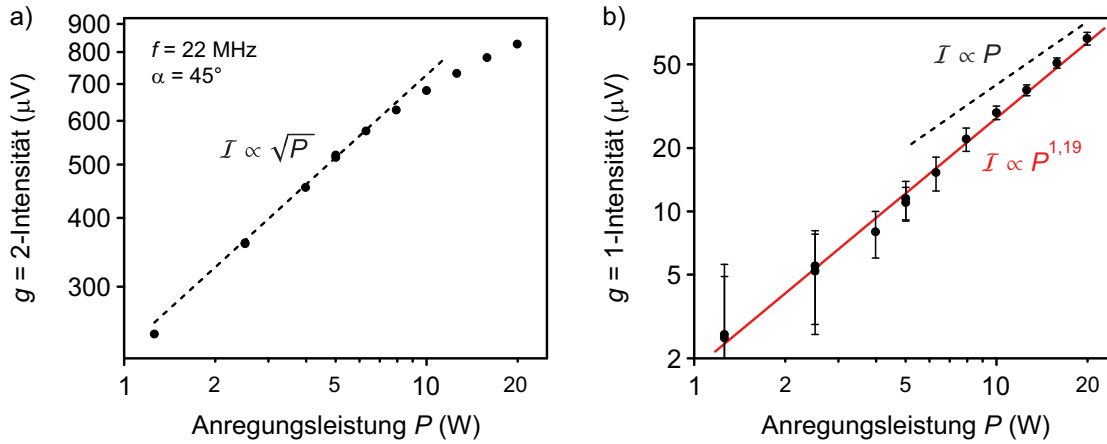


Abbildung 5.9: Leistungsabhängigkeit der Magnetresonanz in d-MEHPPV. a) Resonanzintensität der Fundamentalen als Funktion der Anregungsleistung P . Für moderate Stärke der Anregung ergibt sich in doppelt-logarithmischer Auftragung näherungsweise eine Abhängigkeit gemäß P^ξ mit $\xi = 0,5$ (gestrichelte Linie). b) Die Intensität an der Position der Zweiphotonenresonanz folgt einem Potenzgesetz mit $\xi = 1,19$ (rote, durchgezogene Linie). Erst für hohe Werte von P nähert sich das Verhalten $\xi = 1$ an. Die Fehlerbalken resultieren rein aus der Unsicherheit beim Ablesen. Alle Messungen erfolgten bei $f = 22$ MHz und $\alpha = 45^\circ$.

tersuchten Bereich nimmt das Resonanzsignal mit $\sqrt{P}$ bzw. linear mit B_1 zu. Bei den höchsten Werten von P flacht die Leistungsabhängigkeit noch weiter ab. Dagegen nimmt die $g = 1$ -Intensität sogar geringfügig schneller als linear mit der Leistung zu. Ein linearer Fit an die doppelt-logarithmisch aufgetragenen Datenpunkte ergibt $\xi = 1,19 \pm 0,03$. Erst für Leistungen der Größenordnung 20 W, entsprechend $B_1 \sim 200 \mu\text{T}$, wird ein näherungsweise lineares Verhalten beobachtet.

Dies ist in guter Übereinstimmung mit einer experimentellen Arbeit von Morozov *et al.* [254], welche in Lösungen deuterierter *p*-Terphenyl-Moleküle eine lineare Leistungsabhängigkeit der Zweiphotonenresonanz für vergleichbare Stärken des Anregungsfeldes sowie eine schwächere Abhängigkeit bei noch stärkerer Anregung berichten. Dabei wiesen die deuterierten Moleküle generell eine schwächere Leistungsabhängigkeit als ihre protonierten Gegenstücke auf. Im Rahmen der Störungstheorie würde man dagegen eine Abhängigkeit der $g = 1$ -Intensität gemäß B_1^4 bzw. P^2 erwarten [64]. Diese wird jedoch gemeinhin nicht beobachtet, da zur Identifikation des Zweiphotonenübergangs Anregungsfeldstärken nötig sind, welche den Gültigkeitsbereich der Störungstheorie bei weitem überschreiten.

Ebenfalls eine Vorhersage der Störungstheorie ist, dass die Intensität des Zweiphotonenübergangs mit dem Verhältnis $\frac{B_1^2}{B_0^2} = \frac{\Omega_R^2}{\omega_L^2}$ zunimmt [64]. Auch Morishita *et al.* sagen mit abnehmendem Resonanzfeld einen Anstieg der Resonanzintensität voraus für Übergänge, welche durch Verkipfung von B_s gegenüber B_0 ermöglicht werden [147]. Daher liegt es nahe, die Frequenzabhängigkeit der Intensität der Zweiphotonenresonanz zu untersuchen. Hier ergibt sich die Komplikation, dass es nicht praktikabel ist, für jeden Wert der Anregungsfrequenz f einen eigenen Tiefpassfilter zur Unterdrückung eventueller Beiträge von höheren Harmonischen einzusetzen, weswegen gänzlich auf ebendiesen verzichtet wurde. Folglich sind die hier präsentierten Ergebnisse von vorläufigem Charakter. Die Tatsache, dass bei den präsentierten Messungen für $B_0 = 2B_{\text{EPR}}$ nur eine schwache Asymmetrie der EDMR-Signale vorliegt und auch bei $f = 8 \text{ MHz}$ die maximale Intensität unter der Einstellung $\alpha = 45^\circ$ beobachtet wird (Winkelabhängigkeit nicht gezeigt), kann zumindest als Indiz dafür interpretiert werden, dass das Messsignal tatsächlich von der Zweiphotonenresonanz und nicht etwa von der zweiten Harmonischen der Anregungsstrahlung dominiert wird.

Um das Zweiphotonensignal zu maximieren, wurden EDMR-Messungen an d-MEHPPV bei einer Anregungsleistung von $P = 20 \text{ W}$ unter einem Winkel von $\alpha = 45^\circ$ für verschiedene Anregungsfrequenzen im Bereich von 2–30 MHz vorgenommen. Einige Beispiele, geordnet nach f , sind in Abbildung 5.10a) gezeigt. Während die Intensität der Fundamentalen für geringe Frequenzen deutlich absinkt⁶, scheint die Zweiphotonenresonanz stärker zu werden und schließlich die Fundamentale an Intensität sogar zu übertreffen. Erst bei $f \leq 4 \text{ MHz}$ tritt aufgrund des quasistatischen Magnetfeldeffektes eine qualitativ neue Linienform auf, welche im nächsten Kapitel behandelt wird. Wie oben erfolgte die Extraktion der $g = 2$ - und der $g = 1$ -Intensität manuell. Die Ergebnisse sind als Funktion

⁶Zu diesem Phänomen tragen mehrere Mechanismen bei, welche in Teilen auch die Zweiphotonenresonanz betreffen. Diese werden im nächsten Kapitel genauer diskutiert.

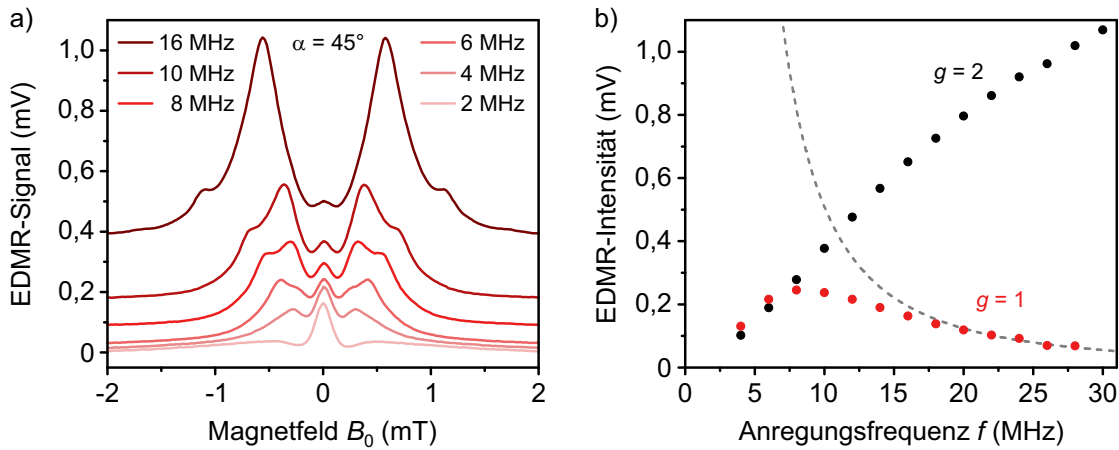


Abbildung 5.10: Frequenzabhängigkeit der Magnetresonanz in d-MEHPPV. a) EDMR-Spektren für verschiedene Werte der Anregungsfrequenz f . Deutlich erkennbar ist die Änderung im Verhältnis der Resonanzintensitäten bei $g = 1$ und $g = 2$. Die Spektren sind zur besseren Sichtbarkeit entlang der Ordinate verschoben. b) Plot der EDMR-Intensitäten gegen die Anregungsfrequenz. Die gestrichelte graue Linie folgt der Funktionalität $\frac{B_1^2}{f^2} \propto \frac{B_1^2}{B_0^2}$ mit $B_1 = 200 \mu\text{T}$. Der Ablesefehler beträgt für alle Werte von f etwa $5 \mu\text{V}$. Alle Messungen wurden bei $\alpha = 45^\circ$ und $P = 20 \text{ W}$ vorgenommen.

der Anregungsfrequenz in Abb. 5.10b) zusammengefasst. Für genügend hohe Werte von f ist durchaus erkennbar, dass die Intensität der Zweiphotonenresonanz mit steigendem Verhältnis $\frac{B_1}{B_0}$ superlinear zunimmt. Im Bereich geringster Anregungsfrequenzen $< 8 \text{ MHz}$ fallen sowohl die $g = 2$ - als auch die $g = 1$ -Intensität gegen null ab.

Eine wichtige Einschränkung, welche besonders bei niedrigen Frequenzen, aber im Allgemeinen bei allen in diesem Abschnitt gezeigten Messungen zutrifft, ist, dass die Beiträge der Fundamentalen und der Zweiphotonenresonanz aufgrund ihrer endlichen Linienbreite nicht eindeutig voneinander getrennt werden können. Es sei nochmals betont, dass das Anfitten der Messkurven dieses Problem nicht zufriedenstellend lösen kann, da die Berücksichtigung der Halbfeldresonanz und des quasistatischen Magnetfeldeffektes nur durch großen Aufwand und das Einführen zahlreicher neuer Fitparameter möglich ist. Daher und aufgrund der starken Frequenzabhängigkeit der fundamentalen Resonanz kann die Voraussage der Störungstheorie nicht abschließend validiert werden. Dies könnte mithilfe von Emittiermaterialien mit deutlich reduzierter Hyperfeinkopplung gelingen.

5.2.3 Charakterisierung der Halbfeldresonanz

Zur Untersuchung der Eigenschaften der Halbfeldresonanz empfiehlt es sich zunächst festzustellen, unter welchen Bedingungen diese am stärksten ausgeprägt und damit gut zu analysieren ist. Hierzu steht prinzipiell ein großer Frequenzbereich zur Verfügung – anders als im Fall der Zweiphotonenresonanz, wo die Anregungsfrequenz durch den

Tiefpassfilter zur Unterdrückung harmonischer Anteile im Anregungssignal vorgegeben war. Neben der Frequenzabhängigkeit ist wie oben die Änderung der Resonanzintensität mit dem Winkel α zwischen $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$ von Interesse. Für große Werte von f , bei denen $B_{\text{EPR}} > 2 \text{ mT}$ gilt, ist dies nur unter den Orientierungen $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$ ($\alpha = 90^\circ$) und $\vec{B}_1 \parallel \vec{B}_0$ ($\alpha = 0^\circ$) möglich.

Aufgrund des großen verfügbaren Frequenzbereichs liegt es nahe, auch für die fundamentale elektrisch detektierte Magnetresonanz in d-MEHPPV die Frequenz- und Orientierungsabhängigkeit der Resonanzintensität aufzuzeichnen. Daher wurden EDMR-Messungen für Frequenzen zwischen 2 und 400 MHz für senkrechte sowie für parallele Anregung durchgeführt und die Resonanzintensität $\mathcal{I}$ der Fundamentalen ($g = 2$) sowie ggf. der Halbfeldresonanz bei $g = 4$ durch Ablesen extrahiert⁷. Die Anregungsleistung wurde zu $P = 1,26 \text{ W}$ gewählt, um eine allzu starke Verzerrung der Resultate durch Linienverbreiterung und Sättigung der Resonanz zu vermeiden. Während beide Effekte bei dieser Stärke der Anregung ($B_1 \approx 50 \mu\text{T}$) in d-MEHPPV noch vorhanden sind, so stellt die getroffene Wahl einen sinnvollen Kompromiss im Hinblick auf die Signalqualität und die Interpretierbarkeit der Ergebnisse dar.

Abbildung 5.11a) zeigt als repräsentatives Beispiel EDMR-Spektren von d-MEHPPV für senkrechte und parallele Anregung, welche bei $f = 150 \text{ MHz}$ aufgenommen wurden. Wie erwartet ist eine deutliche Unterdrückung der Resonanzintensität für $\vec{B}_0 \parallel \vec{B}_1$ zu beobachten. Die Bestimmung der $g = 2$ -Intensität für den gesamten Frequenzbereich liefert die Datenpunkte in Abb. 5.11b). Über einen weiten Bereich ist eine näherungsweise frequenzunabhängige Stärke der Resonanz in beiden Konfigurationen zu verzeichnen. Für Anregungsfrequenzen unterhalb von 100 MHz sinkt jedoch die Resonanzintensität zusehends, bevor sie für $f < 30 \text{ MHz}$ rasant abnimmt. Damit verbunden ist ein Anstieg des Verhältnisses der Resonanzintensitäten für parallele und senkrechte Anregung, gezeigt in Abb. 5.11c), welcher den Zusammenbruch des Hochfeldlimits kennzeichnet.

Das Absinken der Resonanzintensität soll hier nur zur Kenntnis genommen und im nächsten Kapitel näher thematisiert werden. Überraschend ist hingegen, dass auch bei hohen Anregungsfrequenzen die EDMR-Intensität in paralleler Anregung nur auf etwa 15 % ihres Ausgangswertes bei senkrechter Anregung absinkt. Für h-MEHPPV beträgt dieser Wert trotz der stärkeren Hyperfeinkopplung etwa 5 % (vgl. Abschnitt 5.1.1). Weiterführende Messungen zeigten, dass die stärkere Sättigung des Resonanzsignals in d-MEHPPV diese Diskrepanz wohl nicht vollständig erklären kann und es daher einer weiteren Untersuchung dieses Aspekts bedarf. Auch entsprechende Experimente an SyPPV (nicht gezeigt) ergaben einen Wert von etwa 15 %.

Die Halbfeldresonanz ist nur bei starker Vergrößerung des Bildausschnittes, wie in Abb. 5.11d), klar zu erkennen. Im gezeigten Fall beträgt ihre Intensität nur etwa 0,25 % der Intensität der Fundamentalen. Sofort fällt jedoch auf, dass die Resonanz für senkrechte und parallele Anregung ähnlich stark ausgeprägt ist. Dies bestätigt sich im gesamten Fre-

⁷Diese Methode wurde der Anpassung durch Fitfunktionen vorgezogen, da bei der geringen Amplitude und Signalqualität der Halbfeldresonanz eine Zerlegung in eine breite und eine schmale Komponente recht arbiträr erscheint. Durch Angabe der Gesamtintensität für beide Resonanzen erhält man vergleichbare Parameter.

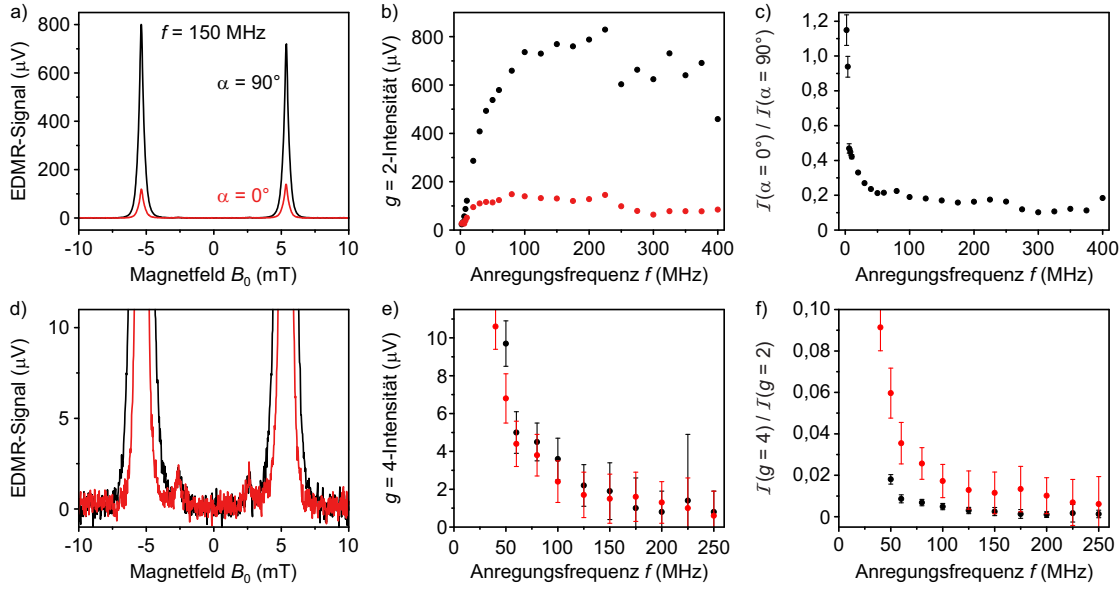


Abbildung 5.11: Frequenzabhängigkeit der Fundamentalen und der Halbfeldresonanz in d-MEHPV. a) Vergleich von EDMR-Spektren bei $f = 150$ MHz für senkrechte (schwarz) und parallele Anregung (rot). b, c) Frequenzabhängigkeit der Intensität der fundamentalen Resonanz sowie des Intensitätsverhältnisses für parallele und senkrechte Anregung. d) Vergrößerter Ausschnitt aus a) mit Fokus auf die Halbfeldresonanz. e) Frequenzabhängigkeit der $g = 4$ -Intensität für senkrechte und parallele Anregung. f) Anteil der $g = 4$ -Intensität als Funktion der Frequenz. Die Fehlerbalken resultieren aus der Unsicherheit beim Ablesen der Intensitäten. Alle Messungen wurden bei einer Anregungsleistung von $P = 1,26$ W durchgeführt, was einem Anregungsfeld von $B_1 \approx 50$ μT entspricht.

quenzbereich, in dem die Halbfeldresonanz auflösbar ist. Für Frequenzen zwischen 50 und 250 MHz konnte die Position der Halbfeldresonanz und damit die $g = 4$ -Intensität sowohl für $\alpha = 0^\circ$ als auch für $\alpha = 90^\circ$ bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.11e) zusammengefasst. Offensichtlich nimmt die $g = 4$ -Intensität mit sinkender Anregungsfrequenz stark zu. Für $f \leq 50$ MHz ist dieser Effekt vom Überlapp der Halbfeldresonanz mit der Fundamentalen dominiert. Davon abgesehen kann die Zunahme der $g = 4$ -Intensität tatsächlich als Anwachsen der Halbfeldresonanz interpretiert werden. Eine naheliegende Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, welche die „ $\Delta m_S = 2$ “-Übergänge der Halbfeldresonanz erst ermöglicht, bei niedrigen Resonanzfeldern von größerer Signifikanz gegenüber der Zeeman-Aufspaltung aufgrund des statischen Magnetfeldes ist. Zuletzt zeigt Abb. 5.11f) noch das Verhältnis der Resonanzintensitäten von Halbfeldresonanz und Fundamentaler. Es wird deutlich, dass die Halbfeldresonanz im Vergleich zur Fundamentalen in der parallelen Anregungskonfiguration etwa fünfmal so stark ausgeprägt ist wie im Falle senkrechter Anregung. An der Auflösungsgrenze im Regime hoher Frequenzen ~ 200 MHz beträgt ihre Intensität nur noch etwa 1‰ derjenigen der Fundamentalen.

Bei niedrigeren Anregungsfrequenzen – und entsprechend geringeren Resonanzfeldern – ist es möglich, die Winkelabhängigkeit der Halbfeldresonanz mithilfe des dreidimensionalen Helmholtzspulen-Aufbaus zu charakterisieren. Zur Maximierung der Signalqualität wurden die entsprechenden Experimente bei $P = 20$ W durchgeführt. Der Wert der Anregungsfrequenz von $f = 80$ MHz erweist sich als guter Kompromiss zwischen Intensität der Halbfeldresonanz und spektraler Trennung derselben von der Fundamentalen.

In Abbildung 5.12 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Die EDMR-Spektren in Abb. 5.12a) zeigen die Halbfeldresonanz bei etwa $\pm 1,43$ mT sowie die Flanken der fundamentalen Resonanz mit $B_{\text{EPR}} = \pm 2,86$ mT. Wie die bisherigen Ergebnisse erwarten lassen, ist die $g = 4$ -Intensität für alle in der Abbildung gezeigten Werte von α recht ähnlich. Dass die Resonanzintensität am Ort der Halbfeldresonanz für senkrechte Anregung etwas höher ausfällt als für parallele Anregung, lässt sich wohl auf den Überlapp mit der im ersten Fall deutlich stärker ausgeprägten Fundamental zurückführen. Darüber hinaus ist für $\alpha = 90^\circ, 270^\circ$ eine Asymmetrie zwischen den Halbfeldresonanzen bei positivem und negativem statischen externen Magnetfeld B_0 festzustellen, wie durch die gestrichelten Linien in Abb. 5.12a) veranschaulicht ist. Äquivalente Feldorientierungen führen jedoch zu nahezu identischen Resonanzintensitäten. Dies deutet darauf hin, dass die Asymmetrie durch nicht vollständig linear polarisierte Anregungsstrahlung verursacht wird, wie bereits im Kontext gewöhnlicher Zeeman-Resonanzen ausgeführt. Eine ähnliche Asymmetrie ist in der Tat auch bei den fundamentalen Resonanzen zu beobachten, wie man an der Anordnung der Messkurven nahe ± 2 mT erkennen kann.

Abbildung 5.12b) zeigt die $g = 4$ -Intensität als Funktion von α . Die Daten weisen lediglich eine schwache sinusförmige Winkelabhängigkeit auf, der die soeben motivierte Asymmetrie zwischen $\alpha = 90^\circ$ und $\alpha = 270^\circ$ überlagert ist. Der $\sin^2(\alpha)$ -artige Verlauf

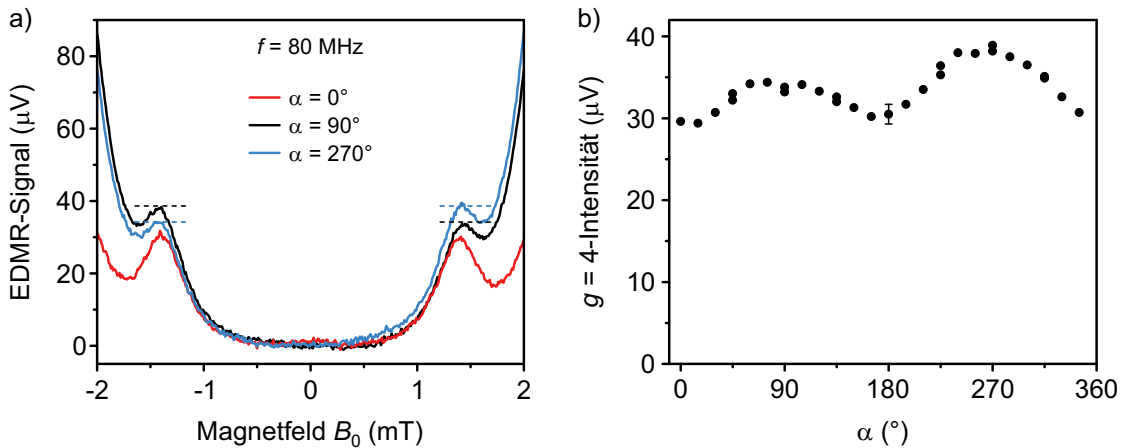


Abbildung 5.12: Winkelabhängigkeit der Halbfeldresonanz in d-MEHPPV. a) EDMR-Messungen für $\alpha = 0^\circ$ (rot), 90° (schwarz) und 270° (blau). Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Asymmetrie bezüglich $B_0 = 0$. b) Winkelabhängigkeit der $g = 4$ -Intensität. Für $\alpha = 180^\circ$ ist ein repräsentativer Fehlerbalken eingezeichnet. Alle Messungen wurden bei $f = 80$ MHz und $P = 20$ W vorgenommen.

selbst ist, wie oben ausgeführt, wohl eine Folge des Überlapps mit der fundamentalen Resonanz. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass die intrinsische Stärke der Halbfeldresonanz isotrop ist, wie bereits die Experimente bei höheren Anregungsfrequenzen vermuten ließen. Auch im Lichte des Ursprungs der Halbfeldresonanz als Folge der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der schwach ausgeprägten molekularen Ordnung (vgl. Kapitel 4) erscheint diese Interpretation der Messdaten gerechtfertigt und plausibel. Zur Einordnung sei noch angefügt, dass für die angegebenen experimentellen Bedingungen die Intensität der Fundamentalen bei $\alpha = 0^\circ$ etwa 45 % derjenigen bei senkrechter Anregung beträgt.

Zuletzt steht die Leistungsabhängigkeit der Halbfeldresonanz im Fokus. Dazu wurden EDMR-Messungen bei $f = 80$ MHz unter senkrechter Anregung durchgeführt. Die Anregungsleistung wurde dabei um beinahe fünf Größenordnungen von $320 \mu\text{W}$ bis 20 W variiert. Ab einer Leistung von $1,26$ W kann die Intensität der Halbfeldresonanz extrahiert werden.

Wiederum ist es sinnvoll, zunächst die Abhängigkeit der fundamentalen Resonanz von der Anregungsleistung zu betrachten, welche in Abbildung 5.13a, b) gezeigt ist. Nur für sehr geringe Werte von P ist der im Rahmen der Störungstheorie erwartete lineare Zusammenhang zwischen Anregungsleistung bzw. B_1^2 und Resonanzintensität zu beobachten. Für höhere Leistungen folgt diese Beziehung einem Potenzgesetz $I \propto P^\xi$ mit stetig sinkendem Exponenten $\xi < 1$. Oberhalb von $P = 10$ W ist ξ kleiner als $\frac{1}{4}$. Dieses Verhalten ist qualitativ ähnlich zu den mit SyPPV-OLEDs erhaltenen Ergebnissen (vgl. Abb. 5.2). Der Übergang zu kleineren Werten von ξ erfolgt bei d-MEHPPV aufgrund der schwächeren Hyperfeinkopplung schon bei niedrigeren Anregungsleistungen.

Die Halbfeldresonanz weist eine deutlich schwächere Leistungsabhängigkeit als die Fundamentale auf: Während bis etwa 2 W ein linearer Anstieg der $g = 4$ -Intensität mit

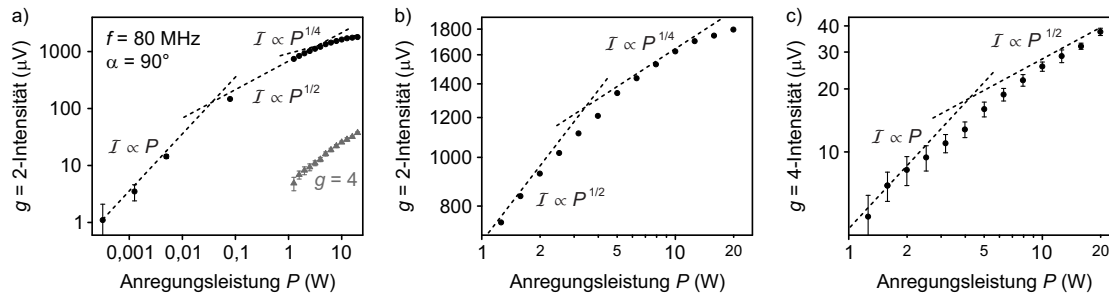


Abbildung 5.13: Leistungsabhängigkeit der Magnetresonanz in d-MEHPPV bei $f = 80$ MHz.

a, b) Entwicklung der fundamentalen Resonanz. Für niedrige Leistungen ergibt sich ein linearer Anstieg der Resonanzintensität mit P , welcher dann zusehends abflacht. Kurven für $\xi = 1$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. In a) ist die Intensität der Halbfeldresonanz zum Vergleich in Form grauer Dreiecke angegeben. c) Die $g = 4$ -Intensität geht im untersuchten Bereich von einer linearen zu einer wurzelförmigen Leistungsabhängigkeit über. Alle Messungen erfolgten unter senkrechter Anregung. Fehlerbalken geben die Unsicherheit beim Ablesen der Intensitäten an.

der Anregungsleistung vorliegt, nähert sich der Verlauf bei höheren Leistungen einem Zusammenhang gemäß $\mathcal{I} \propto \sqrt{P}$, also $\xi = \frac{1}{2}$ an. Dies ähnelt dem Verhalten der fundamentalen Resonanz bei deutlich niedrigeren Leistungen und mag ein Hinweis auf die ähnliche Natur der zugrundeliegenden Prozesse sein. Zur theoretischen Bestimmung der Übergangsamplitude als Funktion von B_1 und damit der Leistungsabhängigkeit muss über die verschiedenen molekularen Orientierungen und damit über den Einfluss der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in den jeweiligen Konfigurationen gemittelt werden [131].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente liefern eine Charakterisierung der Magnetresonanz in organischen Halbleitern im Regime starker Anregung. Die Ergebnisse schließen an bereits vorhandene Studien an [96, 204, 254] und erweitern diese. Insbesondere die Bestimmung der Winkel- und der Frequenzabhängigkeit der Halbfeldresonanz sowie der Zweiphotonenresonanz stellen neue experimentelle Ergebnisse dar, die die wichtige Rolle der Hyperfeinkopplung sowie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung beim Zustandekommen der jeweiligen Resonanzphänomene herausstellen. Während die experimentell erhaltenen Beobachtungen durchaus mit vorhandenen theoretischen Konzepten in Einklang zu bringen sind, so ist gerade die Entwicklung einer fundierten Beschreibung der Eigenschaften der Halbfeldresonanz erstrebenswert. Aufbauend auf den vorliegenden Messungen von überwiegend explorativem Charakter können hierzu auch gezielte Experimente mit optimierten Aufbauten, beispielsweise bezüglich der Polarisierung der Hochfrequenzanregung oder des verfügbaren Magnetfeldbereichs, beitragen.

5.2.4 Floquet-Zustände im Regime ultrastarker Licht-Materie-Wechselwirkung

Parallel zu den bisher besprochenen Experimenten an der Universität Regensburg wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Boehme (University of Utah, Salt Lake City, USA) ebenfalls Magnetresonanzexperimente an organischen Leuchtdioden mit dem Fokus auf die Entwicklung der Resonanzlinie bei hohen Anregungsleistungen durchgeführt. Dank eines miniaturisierten und thermisch optimierten Probandesigns waren dort Anregungsfeldstärken bis $B_1 \approx 2,5$ mT zugänglich [119, 210]. Damit ist es möglich, das Regime der ultrastarken Licht-Materie-Wechselwirkung zu erreichen.

In Abbildung 5.14a) sind die Ergebnisse von Messungen an d-MEHPPV-OLEDs als Falschfarbendiagramm zusammengefasst. Die Anregung erfolgte kontinuierlich bei einer Frequenz von 85 MHz, mit linearer Polarisierung und unter senkrechter Orientierung von $\vec{B}_1$ und $\vec{B}_0$. Aufgetragen ist die Änderung des Bauteilstroms bei konstanter Spannung als Funktion des statischen äußeren Magnetfeldes B_0 und der Wurzel der Anregungsleistung $\sqrt{P}$. Für moderate Leistungen bis etwa 100 mW gilt $\sqrt{P} \propto B_1$; bei stärkerer Anregung wird dieser Zusammenhang durch die Erwärmung der Hochfrequenzkomponenten modifiziert. Wie bei den im Hause erhaltenen Ergebnissen tritt für genügend starke Anregung neben der fundamentalen Resonanz bei $B_0 \approx 3$ mT auch die Halbfeld- und die Zweiphotonenresonanz auf. Die Nachweisgrenzen dieser Effekte sind mit $B_1 \approx 400$ μ T etwas

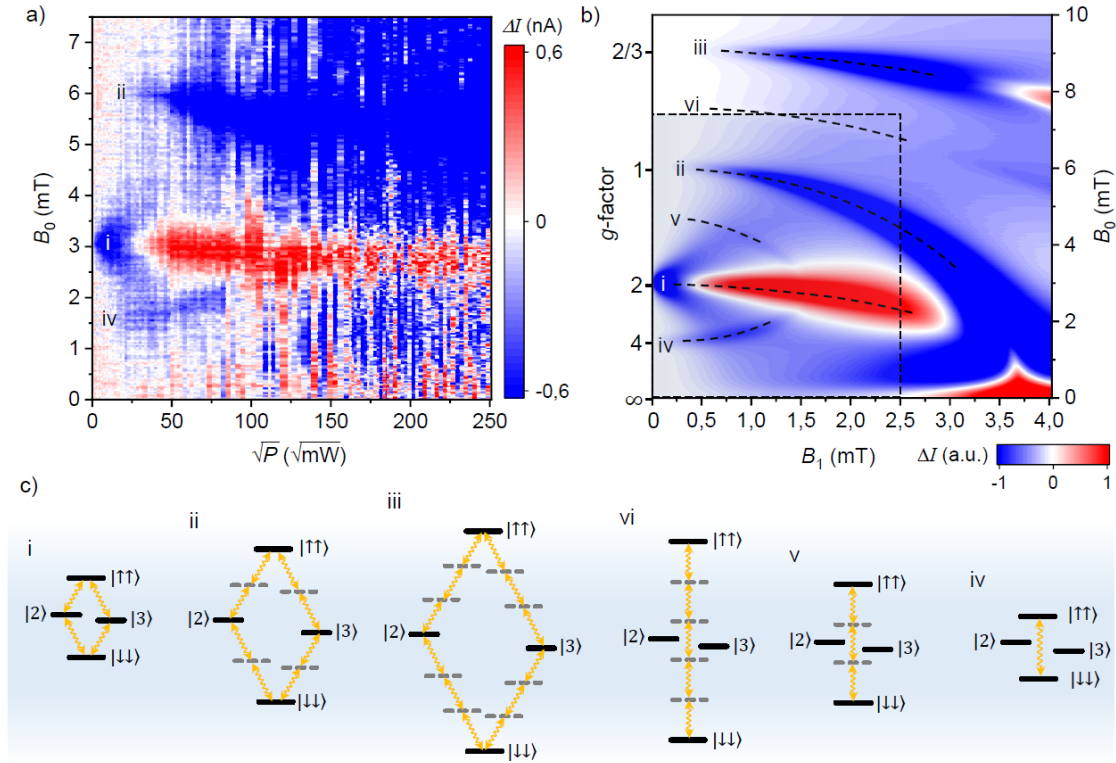


Abbildung 5.14: Floquet-Zustände in d-MEHPV. a) Messungen der elektrisch detektierten Magnetresonanz als Funktion von B_0 und $\sqrt{P}$, durchgeführt von Dr. Shirin Jamali in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Boehme an der University of Utah. b) Simulationen des Resonanzsignals in Abhängigkeit von B_0 und B_1 . Der experimentell zugängliche Bereich aus a) ist durch Schattierung angedeutet. c) Schematische Darstellung der Multiphotonübergänge, welche die gekennzeichneten Resonanzsignale verursachen. Adaptiert aus [119].

höher als, aber vergleichbar mit den in Regensburg erhaltenen Werten, was wohl auf die unterschiedlichen Detektionsverfahren, insbesondere den Verzicht auf Lock-in-Detektion bei den Experimenten aus Salt Lake City, zurückzuführen sein dürfte.

Aufgrund des größeren Bereichs verfügbarer Anregungsfelder können in den gezeigten Messungen noch weitere Phänomene nachgewiesen werden: Nach einer anfänglichen Verbreiterung der fundamentalen Resonanzlinie kommt es mit steigender Anregungsleistung zu einer Aufteilung in zwei Linien, bezeichnet als AC-Zeeman-Effekt. Bei noch stärkerer Anregung kehrt sich das Vorzeichen der Resonanz um und eine weitere Verbreiterung bleibt auch mit zunehmender Leistung aus. Diese Inversion des Resonanzsignals wird als Spin-Dicke-Effekt bezeichnet [46] und ist eine Folge der Emergenz neuer Basiszustände, sobald $B_1 \sim B_0$ [152]. Unter diesen Bedingungen bestimmt das Anregungsfeld $\vec{B}_1$ maßgeblich die Quantisierungsachse und die Spinpräzession erfolgt mit einer kollektiven Phase. Weiterhin zeigt sich eine Verschiebung der Resonanzposition mit zunehmender Anregungsleistung, der sogenannte Bloch-Siegert-Shift [254, 258, 272]. Dieser tritt auf

beim Zusammenbruch der *rotating frame approximation*, wenn beide zirkularen Komponenten der linear polarisierten Anregungsstrahlung zum Resonanzspektrum beitragen. Auch die Halbfeld- und die Zweiphotonenresonanz weisen eine deutliche Änderung ihrer Position mit zunehmender Leistung auf.

Um für diese Vielzahl an beobachteten Phänomenen eine geeignete Beschreibung zu gewinnen, müssen neue theoretische Methoden herangezogen werden. Die bloße zeitabhängige Variante des Dichtematrixformalismus ist wenig geeignet, da die aus der theoretischen Beschreibung erhaltenen Signaturen nicht bestimmten Elementarprozessen oder Wechselwirkungsordnungen zugeordnet werden können. Während in diesem Punkt durch die Anwendung störungstheoretischer Methoden Abhilfe geschaffen werden kann, so erschwert die anspruchsvolle Mathematik der zeitabhängigen Störungstheorie im Dichtematrixformalismus die Extrahierung der relevanten Größen. Das Mittel der Wahl ist hier der Floquet-Formalismus [273]. Dieser wurde bereits in der Vergangenheit zur Erklärung von Magnetresonanzexperimenten im Rahmen des Radikalpaarmechanismus verwendet [227, 250, 251, 254]. In Zusammenarbeit mit Dr. V. V. Mkhitarian (Ames Laboratory, Iowa State University, USA) konnten auch die in Regensburg und Salt Lake City gewonnenen experimentellen Resultate mithilfe der Floquet-Theorie beschrieben werden [119]. Deren entscheidender Vorzug ist die zeitunabhängige Formulierung des Hamiltonoperators, sodass die mathematisch weniger komplexe zeitunabhängige Störungstheorie angewendet werden kann. Die theoretischen Ergebnisse liefern zahlreiche Anknüpfungspunkte für zukünftige Experimente. An dieser Stelle sollen lediglich die Grundzüge des theoretischen Ansatzes skizziert werden.

Startpunkt ist wieder der Hamiltonoperator in der Singulett-Triplett-Basis für Spinpaare unter periodischer Anregung mit $B_1 = \frac{\omega_1}{\gamma}$,

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_{\text{Zee}} + \hat{H}_{\text{hyp}} + \hat{H}_{\text{dip}} + \hat{H}_{\text{exc}} + \hat{H}_1, \quad (5.4)$$

wobei $\hat{H}_1 = \omega_1 \cos(\omega t)(\hat{s}_e^x + \hat{s}_h^x)$ für $\vec{B}_1 \parallel \hat{x}$ und $\vec{B}_0 \parallel \hat{z}$. Aufgrund der Anregung mit Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ ist $\hat{H}(t)$ zeitlich periodisch. Die Fourierzerlegung von $\hat{H}(t) \equiv \hat{H}_{\alpha\beta}(t)$, wobei die griechischen Indizes über die Basiszustände (S, T_0, T_+, T_-) laufen, ergibt

$$\hat{H}_{\alpha\beta}(t) = \sum_n \hat{H}_{\alpha\beta}^{(n)} e^{in\omega t}. \quad (5.5)$$

Dabei kann n als Photonenzahl interpretiert werden [273]. Daher wird der unendlich-dimensionale, zeitunabhängige Floquet-Hamiltonoperator $\hat{H}_F$ konstruiert, welcher in Matrixdarstellung folgende Form hat:

$$\langle \alpha, n | \hat{H}_F | \beta, m \rangle = \hat{H}_{\alpha\beta}^{(n-m)} + n\hbar\omega\delta_{\alpha\beta}\delta_{nm}. \quad (5.6)$$

Die Basiszustände $|\alpha, n\rangle$ sind Hybridzustände aus Licht (Photonen des elektromagnetischen Anregungsfeldes) und Materie (Paare von Ladungsträgerspins), sogenannte *dressed states*. Eine Veranschaulichung für unterschiedliche α ist in Abbildung 5.15a) gegeben.

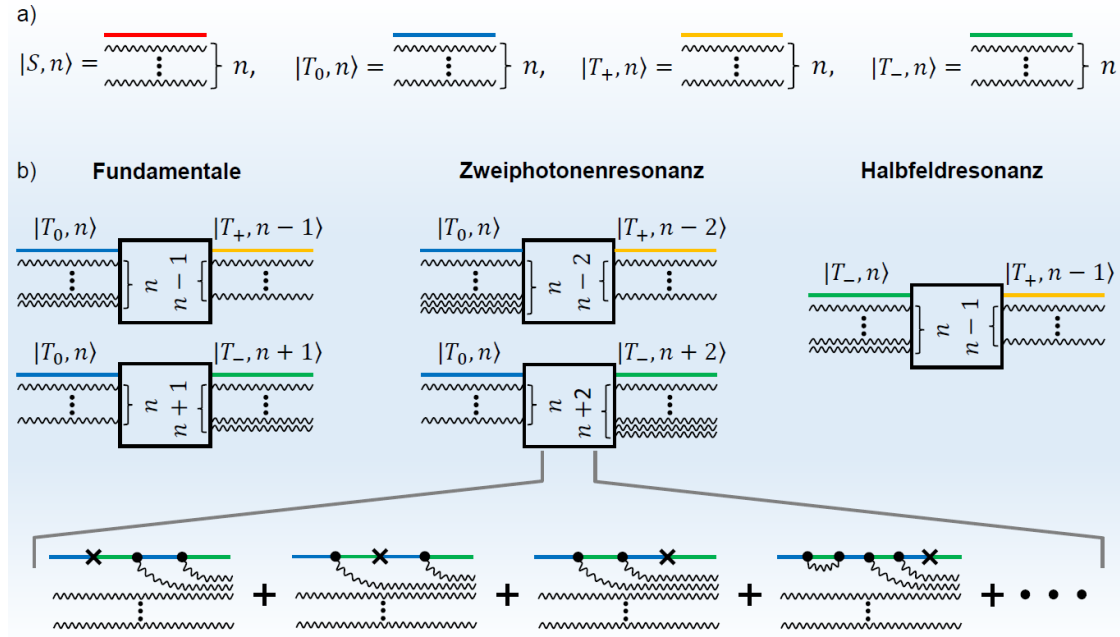


Abbildung 5.15: Basiszustände und Übergänge im Floquet-Formalismus a) Basiszustände $|\alpha, n\rangle$ als Hybride der Spinpaar-Zustände (S, T_0, T_+, T_-) und n Photonen. b) Schematische Darstellung der Übergänge zwischen den Basiszuständen für die Fundamentale, die Zweiphotonenresonanz sowie die Halbfeldresonanz im Spezialfall senkrechter Anregung. Für die Zweiphotonenresonanz ist eine Aufschlüsselung in Beispiele von einzelnen Beiträgen gegeben. Die Spinzustände sind farbkodiert, die Photonenzahl ist durch die Anzahl von Wellenlinien angegeben. Punkte bezeichnen die Emission oder Absorption von Photonen, Kreuze einen Wechsel des Spinzustandes aufgrund von Spin-Spin-Wechselwirkungen. Adpatiert aus [119].

$\hat{H}_F$ hat reelle Energieeigenwerte zu seinen orthonormierten Eigenvektoren

$$\hat{H}_F |\alpha, n\rangle = \varepsilon_{\alpha, n} |\alpha, n\rangle, \quad (5.7)$$

welche sich aufgrund der periodischen Struktur von $\hat{H}_F$ schreiben lassen als $\varepsilon_{\alpha, n} = \varepsilon_{\alpha} + n\hbar\omega$. Der Floquet-Hamiltonoperator vermittelt also zwischen Hybridzuständen $|\alpha, n\rangle$ und $|\beta, m\rangle$, welche sich im Spinzustand des Ladungsträgerpaares und/oder in der Photonenzahl des Anregungsfeldes unterscheiden [227, 273]. Prinzipiell tragen zu derartigen Übergängen unendlich viele Prozesse bei, wie in Abb. 5.15b) für das Beispiel der Zweiphotonenresonanz illustriert.

Um quantitative Vorhersagen bezüglich der Auswirkungen starker Hochfrequenzanregung auf die Leitfähigkeit organischer Leuchtdioden zu erhalten, wird wieder der Weg über die Dichtematrixtheorie und die Lösung der stochastischen Liouville-Gleichung gewählt. Der Ansatz ist ähnlich zu dem in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen. Die Dichtematrix beinhaltet nun Information über die Kombination aus Spinzustand des Ladungsträgerpaares und Photonenzahl des Anregungsfeldes. Wieder wird Monte-Carlo-Sampling mit

10^5 Realisierungen von Ladungsträgerpaaren betrieben, mit deren jeweiliger Dichtematrix die stochastische Liouville-Gleichung gelöst wird. Um die Berechnung zu realisieren, muss der Floquet-Hamiltonoperator trunkiert werden. Die Indizes n, m werden dabei auf $n, m \in [-N, N]$ beschränkt, was zu Operatoren der Dimension $4(2N+1) \times 4(2N+1)$ führt. Dies limitiert auch die Anzahl und Natur der zu den Übergängen beitragenden Prozesse. Gute Konvergenz findet sich bereits für $N = 4$. Die Details der Lösung der stochastischen Liouville-Gleichung über Störungstheorie im Rahmen des Floquet-Formalismus inklusive der mathematisch aufwendigen Rechtfertigung aller verwendeten Näherungen gehen über den Horizont dieser Arbeit hinaus und finden sich in [119]. Zusätzlich muss noch, wie in Abschnitt 5.2.1 ausgeführt, die Annahme unterschiedlicher Rekombinationsraten der Triplett-Spinzustände T_+ und T_- gemacht werden, um eine beobachtbare Auswirkung der Halbfeldresonanz auf den Bauteilstrom sicherzustellen.

Mit diesem Ansatz wurden Simulationen des EDMR-Signals für d-MEHPPV durchgeführt. Die Anregungsfrequenz beträgt wie im Experiment 85 MHz und es gilt $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$. Weiterhin wurden folgende Parameter verwendet: $B_{\text{hyp,e}} = 0,244 \text{ mT}$, $B_{\text{hyp,h}} = 0,076 \text{ mT}$, $D = 25 \text{ neV}$ und $J = 3,8 \text{ neV}$. Die Rekombinations- und Dissoziationskinetik von Spinpaaren ist beschrieben durch $w_T = 290,1 \text{ kHz}$, $d_S = d_T$, $k_S - k_T = 58,8 \text{ kHz}$ und die Differenz der Triplett-Rekombinationsraten $\delta k_T = k_{T_+} - k_{T_-} = 42 \text{ kHz}$ [119]. Die numerischen Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abb. 5.14b) dargestellt, wobei zu beachten ist, dass der untersuchte Bereich von Werten für B_0 und B_1 den experimentell zugänglichen übersteigt. Im Überschneidungsbereich beider Ansätze ergibt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Insgesamt können sechs dominante Resonanzlinien (i-vi) identifiziert werden. Diese weisen für $B_1 \rightarrow 0 \text{ mT}$ entlang der B_0 -Achse regelmäßige Abstände auf und können Übergängen zwischen den Spinpaar-Zuständen mit unterschiedlichen Photonenzahlen zugeordnet werden, welche in Abb. 5.14c) schematisch dargestellt sind.

So ergeben sich neben der fundamentalen Resonanz auch die experimentell bestätigte Zweiphotonenresonanz sowie ein Dreiphotonenübergang in einem Feldbereich, der experimentell noch nicht untersucht wurde. Alle diese Übergänge sind gekennzeichnet durch $\Delta m_S = \pm 1$. Zudem sind deutlich die Halbfeldresonanz sowie – sehr schwach ausgeprägt – weitere Übergänge mit $\Delta m_S = \pm 2$ unter Beteiligung von drei bzw. fünf Photonen erkennbar. Jeder dieser Übergänge weist eine Bloch-Siegert-artige Verschiebung der Resonanzposition mit zunehmendem Anregungsfeld auf. Außerdem kann für alle $\Delta m_S = \pm 1$ -Übergänge das Spin-Dicke-Regime bei hohen Werten von B_1 identifiziert werden.

Diese theoretischen Ergebnisse motivieren unmittelbar weitere Experimente: Zunächst ist es offensichtlich erstrebenswert, den experimentell zugänglichen Bereich von B_0 und B_1 auszuweiten und alle vorhergesagten Resonanzlinien nachzuweisen. Sowohl vom theoretischen als auch vom experimentellen Standpunkt aus ist eine Charakterisierung aller Übergänge durch Variation der Frequenz, der Leistung und auch der Geometrie der Anregung von Interesse [274]. Daher sollte eine Synergie der in Salt Lake City und in Regensburg entwickelten experimentellen Methoden angestrebt werden, sodass das Regime

der ultrastarken Licht-Materie-Wechselwirkung mit variabler Frequenz und Orientierung der Anregung weiter erforscht werden kann.

So könnte auch das Zusammenspiel der relevanten Magnetfelder, also des statischen äußeren Feldes $\vec{B}_0$, der Hyperfeinfelder $\vec{B}_{\text{hyp}}$ und des Anregungsfeldes $\vec{B}_1$ beleuchtet werden. Betrachtet man nämlich die gezeigten experimentellen Ergebnisse, so stellt man fest, dass die Inversion des EDMR-Spektrums für die Experimente aus Salt Lake City bei $B_1 \approx 500 \mu\text{T}$ auftritt. Für das Verhältnis der Feldstärken gilt mit $B_0 \approx 3 \text{ mT}$ also $\frac{B_1}{B_0} \approx 0,15$. In den im Hause durchgeführten Experimenten ist die Anregungsfeldstärke zwar auf $B_1 \approx 200 \mu\text{T}$ beschränkt. Doch auch bei Resonanzfeldern deutlich unterhalb von $B_0 = 1 \text{ mT}$ kann die fundamentale EDMR-Linie noch im Wesentlichen unverändert beobachtet werden, auch wenn $\frac{B_1}{B_0} > 0,5$. Vielmehr weist die Leistungsabhängigkeit der EDMR-Intensität darauf hin, dass bei den gegebenen experimentellen Bedingungen in etwa das Maximum der EDMR-Amplitude erreicht wird. Quantitativ ist dies vergleichbar mit den Beobachtungen in [258]. Die Tatsache, dass im ersten Fall $B_1 \gg B_{\text{hyp}}$, im zweiten Fall dagegen $B_1 \gtrsim B_{\text{hyp}}$ gilt, verdeutlicht, dass die Hyperfeinfelder eine entscheidende Rolle beim Zustandekommen dieser Resultate spielen: Für niedrige B_0 und $B_{\text{hyp}} > B_1$ sind sie der dominierende Magnetfeldbeitrag und bestimmen somit die Quantisierungsachse sowie die Stärke der Licht-Materie-Wechselwirkung.

Dies ist entscheidend für das weitere Vordringen in den Bereich ultrastarker Wechselwirkung mit dem Lichtfeld. Es muss also je nach den experimentell realisierbaren Anregungsfeldstärken und den Hyperfeinfeldern der verwendeten Materialien beurteilt werden, ob Fortschritte vor allem durch die Reduzierung von B_0 oder aber von B_{hyp} zu erzielen sind. Über die systematische Untersuchung der Magnetresonanz für verschiedene Verhältnisse der relevanten Magnetfelder könnte diese qualitative Überlegung mit quantitativen Resultaten aus Experiment und Simulation unterfüttert werden.

Zuletzt brauchen weiterführende Experimente nicht auf kontinuierliche Hochfrequenzanregung beschränkt zu sein. Durch gepulste Anregung und geeignete Spin-Echo-Sequenzen bei niedrigen statischen Magnetfeldern stände die Möglichkeit offen, die Kohärenzeigenschaften und die Dynamik von Spinpaaren bis hin zum Regime der ultrastarken Licht-Materie-Wechselwirkung zu untersuchen. So ließe sich überprüfen, ob das Ausbleiben der Leistungsverbreiterung im Spin-Dicke-Regime tatsächlich Ausdruck von zeitlich ausgehnter Spinkohärenz ist. In Kombination mit einem weiteren oszillierenden Magnetfeld wäre es zusätzlich vorstellbar, Spektroskopie direkt an den resonanten Licht-Materie-Hybridzuständen, wie etwa dem kollektiven Spin-Dicke-Zustand, zu betreiben und deren Kohärenzeigenschaften zu bestimmen.

6 Magnetresonanzexperimente im Regime kleinster Larmorfrequenzen

Die Betrachtungen des vorausgehenden Kapitels werfen die Frage auf, ob es möglich ist, die Anregungsfrequenz und damit das Resonanzfeld B_{EPR} immer weiter zu reduzieren und auf diese Weise bei gegebener Anregungsfeldstärke B_1 in immer tiefere Regimes der Licht-Materie-Wechselwirkung vorzudringen. Das Vorhaben, Magnetresonanz bei möglichst niedrigen Frequenzen zu detektieren, hat auch biologische Relevanz: Zugvögel verlieren ihre Fähigkeit, sich am Erdmagnetfeld zu orientieren, wenn sie Hochfrequenzstrahlung im Bereich 100 kHz–5 MHz ausgesetzt sind [18, 20, 218, 220, 247]. Ob dabei ein resonanter Effekt bei der dem Erdmagnetfeld entsprechenden Larmorfrequenz ($\approx 1,4$ MHz) vorliegt, ist umstritten [12, 219, 223].

Um Ausprägung und Linienform eines Resonanzsignals unter derartigen Bedingungen zu untersuchen, soll in diesem Kapitel der Fokus auf Magnetresonanzexperimenten bei niedrigsten Anregungsfrequenzen liegen. Der Großteil der dabei erhaltenen Ergebnisse ist in [212] und [246] veröffentlicht. Um sich den beobachteten Phänomenen zu nähern und die relevanten Mechanismen zu identifizieren, wird zunächst die Frequenzabhängigkeit der Magnetresonanz auch bei höheren Anregungsfrequenzen betrachtet.

6.1 Frequenzabhängigkeit der Magnetresonanz

Das Charakteristikum eines Magnetresonanzspektrums, welches am offensichtlichsten eine Frequenzabhängigkeit aufweist, ist, wie Abb. 3.17b) zeigt, die Resonanzposition. Ihr linearer Anstieg mit f ist durch den effektiven g -Faktor in Gl. 3.3 beschrieben und gut verstanden. Ebenfalls ist es wenig überraschend, dass die Linienbreite des Resonanzspektrums – bestimmt durch die Hyperfeinfeldverteilungen, welche die Ladungsträgerspins erfahren – weitgehend frequenzunabhängig ist. Lediglich bei sehr hohen Magnetfeldern ~ 1 T dominiert die Linienverbreiterung aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung [100, 155, 179]. Die Frequenzabhängigkeit der Resonanzintensität wird dagegen nur selten diskutiert [147], wohl auch deswegen, weil die Transmissionseigenschaften von Hochfrequenzkomponenten ebenfalls von der Anregungsfrequenz abhängen. Dennoch lohnt es sich, diesem Aspekt eine gewisse Aufmerksamkeit zukommen zu lassen. Der folgende Abschnitt zeigt, dass dabei wichtige Fragestellungen aufgeworfen werden.

6.1.1 Magnetresonanz auf der mT-Skala

Bereits in Abb. 5.11b) wurde ersichtlich, dass die Intensität der Magnetresonanz in d-MEHPPV mit der Anregungsfrequenz variiert und insbesondere zu niedrigen Frequenzen hin deutlich abnimmt. Dieses Verhalten findet sich qualitativ für alle untersuchten Emitttermaterialien. In Abbildung 6.1a) sind neben den Daten für d-MEHPPV auch die $g = 2$ -Resonanzintensitäten für h-MEHPPV unter senkrechter Anregung im Frequenzbereich 2–400 MHz enthalten. Alle Messungen wurden bei einer moderaten Anregungsleistung von $P = 1,26$ W durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Frequenzabhängigkeit nicht durch die Sättigung der Resonanzintensität bei hohen Leistungen verfälscht wird. Zusätzlich wurde bei einer nominellen Eingangsleistung von 1,26 mW die frequenzabhängige Transmission der RF-Komponenten mit einem Agilent E4418B Powermeter in Verbindung mit einem Agilent 8487A Messkopf aufgezeichnet. Diese ist im zugänglichen Bereich von 50–400 MHz nur in geringem Maße frequenzabhängig, weist aber eine charakteristische Stufe um $f = 200$ MHz auf, wie Abbildung 6.1b) verdeutlicht. Die Tatsache, dass diese Stufe auch im frequenzabhängigen Verlauf der Resonanzintensitäten erkennbar ist, stärkt die Interpretierbarkeit der Ergebnisse. Für höhere Anregungsleistungen, bei denen bereits starke Sättigung vorliegt, ist die Transmissionsstufe dagegen kaum mehr in den Resonanzintensitäten abgebildet (nicht gezeigt).

Für beide Emitttermaterialien ist die Abnahme der Resonanzintensität für niedrige Frequenzen klar ersichtlich. Auffällig ist, dass die Intensität für h-MEHPPV bereits bei $f \approx 80$ MHz auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes abgefallen ist, während dies für

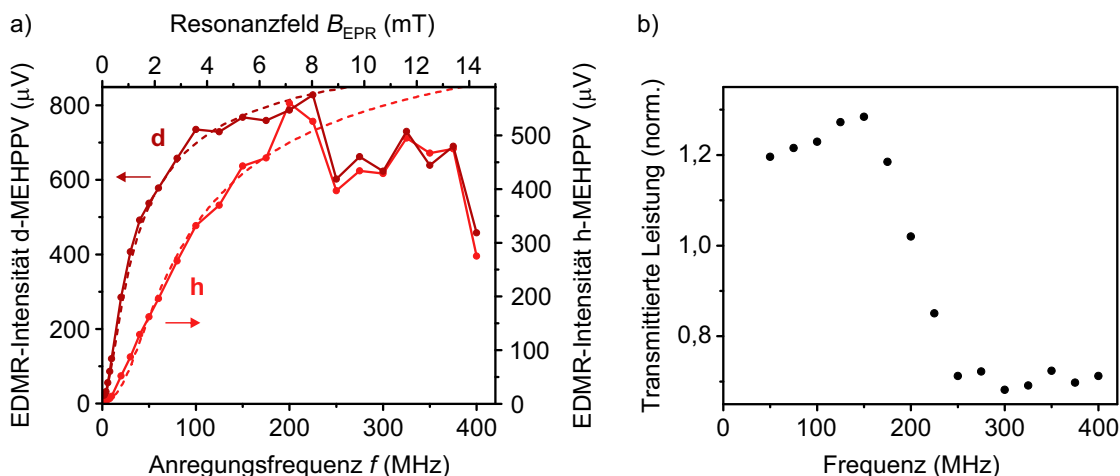


Abbildung 6.1: Frequenzabhängigkeit der Magnetresonanz im System MEHPPV. a) Vergleich der EDMR-Intensitäten in h-MEHPPV (hellrot) und d-MEHPPV (dunkelrot) unter senkrechter Anregung bei $P = 1,26$ W und $I = 100 \mu\text{A}$. Die Ablesefehler der Intensität sind für beide Materialien auf etwa $\pm 2 \mu\text{V}$ beschränkt. Die Magnetowiderstandskurven aus Abb. 3.11e) sind mit gemeinsamer, identischer Skalierung als gestrichelte Linien eingezeichnet. b) Frequenzabhängigkeit der RF-Transmission. Die Daten in b) sind auf die nominelle Eingangsleistung von $P = 1,26$ mW normiert.

d-MEHPPV erst bei etwa $f = 25$ MHz auftritt. Die Ursache für diese Phänomene ist noch ungeklärt, jedoch sollen hier einige Betrachtungen angeführt werden.

Ein Mechanismus, welcher die Beobachtbarkeit der Magnetresonanz beschränkt, ist die inkohärente Änderung des Spinzustandes der resonant getriebenen Ladungsträgerpaare. Ändert sich der Spinzustand deutlich schneller als die Anregungs- bzw. Larmorfrequenz, so ist unter kontinuierlicher Hochfrequenzanregung kein Resonanzsignal zu erwarten. Für die hier untersuchten Materialien beträgt T_2 jedoch etwa 350 ns (h-MEHPPV) bzw. 150 ns (d-MEHPPV) [100, 108, 114], sodass Änderungen der Resonanzintensität vielmehr im Frequenzbereich von $1/T_2 \approx 5$ MHz zu erwarten wären. Zudem spräche die kürzere Spinkohärenzzeit von d-MEHPPV für ein Absinken der Intensität bereits bei höheren Frequenzen als bei h-MEHPPV, was den experimentellen Beobachtungen widerspricht. Kohärenzlimitierende Prozesse scheinen also nicht der Hauptgrund für die Frequenzabhängigkeit der Resonanzintensität zu sein.

Für etwas höhere Anregungsfrequenzen kommt ein weiterer Effekt zum Tragen: In Gegenwart signifikanter Hyperfeinfelder sinkt mit abnehmender Frequenz die Anzahl der Ladungsträger, welche die Resonanzbedingung überhaupt erfüllen können. Verantwortlich dafür sind die Komponenten von $\vec{B}_{\text{hyp}}$, welche transversal zum externen statischen Magnetfeld $\vec{B}_0$ gerichtet sind. Verursacht allein dieser Effekt die Frequenzabhängigkeit der Resonanzintensität, so sollte das EDMR-Signal in h-MEHPPV bei etwa 25 MHz, in d-MEHPPV bei etwa 10 MHz auf die Hälfte seiner ursprünglichen Fläche abgefallen sein (siehe Anhang B), was deutlich unterhalb der experimentell bestimmten Werte liegt. Für die Intensität ergeben sich aufgrund des Überlapps der Resonanzen bei positiven und negativen B_{EPR} noch geringere Grenzwerte (11 MHz für h-MEHPPV, 7 MHz für d-MEHPPV). Demnach ist anzunehmen, dass dieser Mechanismus durchaus merklich zur Frequenzabhängigkeit der Resonanzintensität beiträgt, diese jedoch nicht dominiert.

Bemerkenswert ist, dass der Frequenzgang der Resonanzintensität große Ähnlichkeit mit den statischen Magnetfeldeffekten in beiden Materialien aufweist (vgl. Abb. 3.11e). Diese sind in Abb. 6.1a) ebenfalls dargestellt. Sowohl die Linienform als auch die charakteristische Breite des Magnetowiderstandes stimmen bis zur Transmissionsstufe bei $f = 200$ MHz gut mit der Resonanzintensität als Funktion des Resonanzfeldes B_{EPR} überein. Es liegt daher nahe, die Variation der Resonanzintensität weniger als ein frequenzabhängiges, sondern vielmehr als ein magnetfeldabhängiges Phänomen aufzufassen. Man könnte demnach ein heuristisches Argument konstruieren, nach dem zusätzliche Spinmischung durch resonante Anregung besonders dann einen großen Effekt auf die Beobachtungsgrößen hat, wenn die Mischung aufgrund der (transversalen) Hyperfeinfelder durch ein äußeres Magnetfeld unterdrückt wurde. Dagegen hätte resonante Anregung in Gegenwart ohnehin starker Spinmischung bei verschwindenden äußeren Magnetfeldern keinen nennenswerten Effekt mehr. Man beachte dabei, dass die Mischung der Zustände S und T_0 , welche die Beobachtbarkeit eines Signals im Bauteilwiderstand bzw. der Elektrolumineszenz als Folge der resonanten Mischung der T_m erst ermöglicht, weitgehend unabhängig von der Stärke des statischen äußeren Magnetfeldes B_0 ist.

Eine qualitativ ähnliche Frequenzabhängigkeit der Resonanzintensität wurde in [147] an Kernspin-Elektronenspin-Paaren in mit Phosphor dotierten Siliziumkristallen beobach-

tet. Die Autoren identifizierten als Ursache die Veränderung der Spin-Eigenzustände des Hamiltonoperators mit steigendem Magnetfeld weg von verschränkten Überlagerungszuständen hin zu den Zwei-Spin-Zuständen ($|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$).

Offensichtlich sind noch weitere Anstrengungen nötig, um ein intuitives Verständnis der Frequenzabhängigkeit der Intensität der Magnetresonanz in organischen Halbleitern aufzubauen und durch quantitative Verfahren abzusichern. Diese Einschätzung wird bestärkt durch die Tatsache, dass auch quantentheoretische Simulationen der Magnetresonanz an vereinfachten Modellsystemen die experimentell an Molekülen in Lösung beobachtete Frequenzabhängigkeit nicht vollständig erfassen [209, 259]. Zielführend könnte neben der experimentellen Variation der Hyperfeinkopplung auch die Behandlung realistischer Modellsysteme mit quantenstatistischen Methoden sein. Auf diese Weise könnten die relevanten Parameter systematisch variiert und ihr Einfluss auf die Frequenzabhängigkeit der Resonanzintensität analysiert werden.

6.1.2 Magnetresonanz bei geomagnetischen Feldern

Die abnehmende Intensität der Magnetresonanz mit sinkender Anregungsfrequenz wirft die Frage auf, bis zu welcher Frequenz überhaupt noch paramagnetische Resonanz beobachtet werden kann. Dies wird zum einen motiviert durch die eingangs erwähnten Experimente zur Desorientierung von Zugvögeln durch oszillierende Magnetfelder im niedrigen MHz-Bereich. Zum anderen könnten anhand der Analyse entsprechender Messungen an organischen Halbleitern in Verbindung mit der Kenntnis der Prozesse, welche die Beobachtbarkeit der Magnetresonanz limitieren, Kenngrößen der Spinpaardynamik wie etwa die Spinkohärenzzeit aus CW-Experimenten extrahiert werden.

Daher soll experimentell überprüft werden, bei welchem Wert der Anregungsfrequenz f die beiden Peaks der Zeeman-Resonanz bei $\pm B_{\text{EPR}}$ noch aufgelöst werden können. Um zu möglichst geringen Werten von f bzw. B_{EPR} , womöglich bis zum Erdmagnetfeld, vorzudringen, bietet sich d-MEHPPV als Emitttermaterial an. Aufgrund seiner schwachen Hyperfeinkopplung sind die Resonanzlinien deutlich schmaler als bei den protonierten Materialien, sodass der Überlapp der Resonanzen bei $\pm B_{\text{EPR}}$ erst bei sehr geringen Frequenzen signifikant wird. Dies ist veranschaulicht in Abbildung 6.2, wo EDMR-Messungen für OLEDs basierend auf h-MEHPPV (a) und d-MEHPPV (b) bei verschiedenen Anregungsfrequenzen gezeigt sind. Die Anregungsleistung betrug $P = 8 \text{ W}$. Offensichtlich kann die Zeeman-Resonanz in h-MEHPPV nur bis zu etwa $f = 7 \text{ MHz}$ aufgelöst werden, bei geringeren Werten von f verbleibt nur noch ein um $B_0 = 0 \text{ mT}$ zentrierter Peak. Dagegen sind in d-MEHPPV noch bei $f = 5 \text{ MHz}$ zwei Zeeman-Peaks zu erkennen. Anhand der Messkurven in Abb. 6.2b) wird jedoch deutlich, dass die Detektionsschwelle der paramagnetischen Resonanz für die gegebenen Parameter nicht durch den Überlapp beider Resonanzpeaks begrenzt wird, sondern durch das Auftreten eines zusätzlichen Signalbeitrags, welcher um $B_0 = 0 \text{ mT}$ zentriert ist. Die Natur dieses Phänomens wird im nächsten Abschnitt thematisiert.

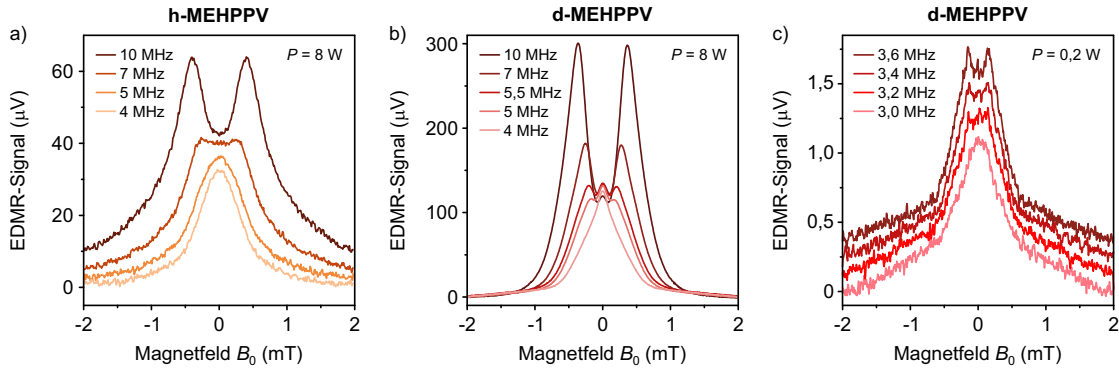


Abbildung 6.2: Elektrisch detektierte Magnetresonanz bei kleinsten Anregungsfrequenzen. a, b) EDMR-Spektren in h-MEHPPV (a) und d-MEHPPV (b), aufgenommen bei $P = 8\text{ W}$ und $I = 100\text{ }\mu\text{A}$. c) Die paramagnetische Resonanz kann in d-MEHPPV bis zu einer Anregungsfrequenz von $f = 3,2\text{ MHz}$ identifiziert werden. Dies gelang bei einer Anregungsleistung von $P = 0,2\text{ W}$ und einer Stromstärke von $I = 500\text{ }\mu\text{A}$. Die Messungen wurden von Sebastian Milster durchgeführt.

Zunächst wollen wir uns aber wieder der Frage nach der niedrigsten Anregungsfrequenz zuwenden, bei der noch paramagnetische Resonanz beobachtet werden kann. Dafür wird die Anregungsleistung P optimiert, da bei niedrigen Werten von P die Linienbreite der Zeeman-Resonanzen minimal wird (vgl. Abschnitt 5.1.2). Weiterhin weist auch der zentrale Peak eine charakteristische Leistungsabhängigkeit auf [212, 246]. Bei $P = 0,2\text{ W}$ liegt schließlich ein guter Kompromiss zwischen Signalqualität und spektraler Auflösung vor. Mit diesem Wert kann ermittelt werden, dass der Übergang von unterscheidbaren Zeeman-Resonanzen zu einem einzelnen Peak im EDMR-Signal in d-MEHPPV bei $f = 3,2\text{ MHz}$ liegt, wie Abb. 6.2c) demonstriert. Das Resonanzfeld beträgt dann gerade noch $B_{\text{EPR}} = 115\text{ }\mu\text{T}$ und damit nur noch knapp über das Doppelte des Erdmagnetfeldes in Mitteleuropa. Bei diesen Messungen wird die Unterscheidbarkeit der Resonanzpeaks tatsächlich maßgeblich von der Linienbreite aufgrund der Hyperfeinfelder bestimmt, wie sich durch Anwendung des Modells in Anhang B leicht demonstrieren lässt.

Die Tatsache, dass Zeeman-Resonanzen noch bei einer Anregungsfrequenz von $3,2\text{ MHz}$ detektiert werden können, lässt eine qualitative Aussage über die Spinkohärenz in d-MEHPPV zu. Nach den oben angeführten Argumenten muss ein Subensemble der Spinpaare eine Kohärenzzeit von mindestens $(3,2\text{ MHz})^{-1} = 310\text{ ns}$ aufweisen. Andernfalls würde die schnelle Dephasierung der Spinpaare nicht mehr zu einem messbaren Effekt der resonant veränderten Singulett-Triplett-Mischung führen. Hier sei wieder angemerkt, dass dieser Wert keinesfalls mit der wohldefinierten Größe T_2 gleichzusetzen ist, welche durch gepulste Magnetresonanzexperimente bestimmt werden kann. Dennoch stimmt die Größenordnung mit den Literaturwerten für die untersuchten Emitttermaterialien überein [100, 108, 114].

Die direkte Detektion von Magnetresonanz bei noch geringeren Frequenzen sowie deren Analyse wird allerdings durch das Auftreten des Nullfeldpeaks verhindert.

6.2 Quasistatische Magnetfeldeffekte in OLEDs

Nun soll der Fokus auf der weiteren Untersuchung des Nullfeldpeaks liegen, um seinen Ursprung zu ergründen und seine Beziehung zur Zeeman-Resonanz aufzuzeigen. Er tritt in allen untersuchten Emitttermaterialien in elektrisch wie in optisch detektierten Messungen auf [89, 212] und war bereits Gegenstand mehrerer Studienarbeiten in der Arbeitsgruppe [275–277]. In deren Rahmen wurden explorative Messreihen durchgeführt, bei denen der Einfluss der experimentellen Parameter auf den Nullfeldpeak überprüft wurde. Der natürlichste Zugang erfolgt letztlich über die Variation der Anregungsfrequenz f und der Anregungsgeometrie, d. h. des Winkels α zwischen $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$, wie in Abb. 5.1a) definiert. Die externen Magnetfelder liegen dabei nominell stets in der Probenebene, sodass die in Kapitel 4 diskutierte oop-Anisotropie der Magnetfeldeffekte nicht in die Betrachtung einzufließen braucht.

Abbildung 6.3 zeigt EDMR-Messungen an d-MEHPPV für eine Reihe von Anregungsfrequenzen bei senkrechter (a) und paralleler Ausrichtung (b) von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$. Diese wurden bei $P = 1,26 \text{ W}$ und mittels Lock-in-Detektion bei $f_{\text{mod}} = 232 \text{ Hz}$ aufgenommen. Im Falle senkrechter Anregung sind für $f = 3,5 \text{ MHz}$ noch die Zeeman-Resonanzen bei $B_{\text{EPR}} = \pm 125 \mu\text{T}$ erkennbar. Mit abnehmender Frequenz verschwinden diese jedoch, bevor es für $f < 1,5 \text{ MHz}$ zu einer teilweisen Inversion des EDMR-Signals kommt. Für $\alpha = 0^\circ$ sind die Zeeman-Resonanzen aufgrund der weniger effizienten Anregung nicht auflösbar. Dagegen ist in diesem Fall die Inversion des Signals deutlich stärker ausgeprägt als für $\alpha = 90^\circ$.

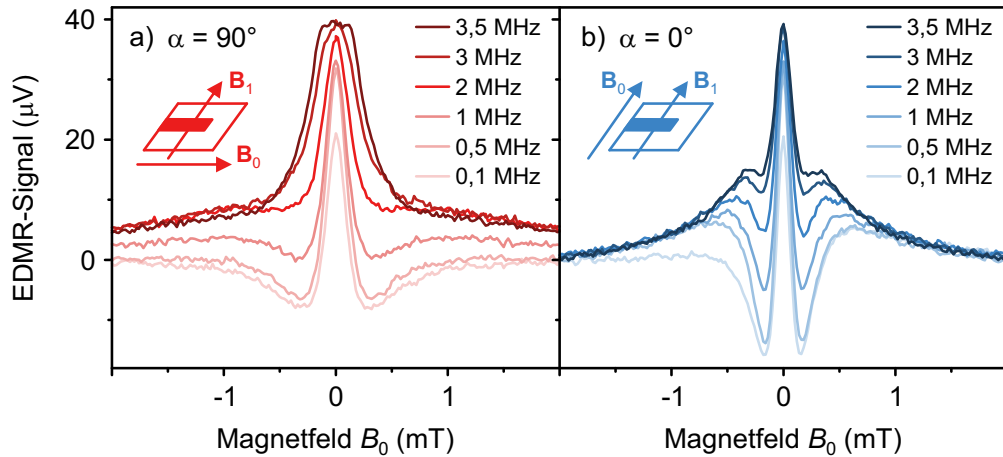


Abbildung 6.3: Phänomenologie des Nullfeldpeaks in d-MEHPPV. a) Frequenzabhängigkeit des EDMR-Signals für senkrechte Anregung. b) Messungen für $\vec{B}_0 \parallel \vec{B}_1$. Die Detektion mittels Lock-in-Verstärker erfolgte jeweils bei einer Modulationsfrequenz von $f_{\text{mod}} = 232 \text{ Hz}$. Als Anregungsleistung wurde $P = 1,26 \text{ W}$ gewählt, die Stromstärke betrug $I = 100 \mu\text{A}$.

6.2.1 Konzept und Modellierung des quasistatischen Magnetfeldeffektes

Zur Erklärung dieser ungewöhnlichen Linienform gilt es die relevanten Zeitskalen zu betrachten. Für die hier verwendeten niedrigen Anregungsfrequenzen liegt die Schwingungsperiode $T = \frac{1}{f}$ von $\vec{B}_1$ im Bereich von $T = 1 \mu\text{s}$. Dieser Wert übersteigt die Spinkohärenzzeit der Ladungsträgerpaare, welche für d-MEHPPV bei Raumtemperatur etwa $T_2 = 150 \text{ ns}$ beträgt [100]. Dementsprechend erfahren die meisten Ladungsträgerpaare $\vec{B}_1$ als ein quasistatisches und nicht als ein schnell oszillierendes Feld, welches resonante Übergänge zwischen den Spinzuständen treiben könnte. Wie bereits oben ausgeführt, bewirkt dies zusammen mit der sinkenden Zahl von Ladungsträgerspins, die in Gegenwart endlicher transversaler Hyperfeinfelder die Resonanzbedingung erfüllen können, und der Linienform der statischen Magnetfeldeffekte das Verschwinden der Zeeman-Resonanzen mit abnehmender Anregungsfrequenz.

Bei diesen Bedingungen ist das Anregungsfeld $\vec{B}_1$ als ein zusätzlicher Beitrag zum gesamten externen Magnetfeld $\vec{B}_{\text{tot}}$ zu betrachten. Unter Berücksichtigung des oszillierenden Charakters von $\vec{B}_1$ gilt daher

$$\vec{B}_{\text{tot}}(t) = \vec{B}_0 + \vec{B}_1(t) = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 \cos(2\pi ft). \quad (6.1)$$

Dies führt zu einer Modifikation der statischen Magnetfeldeffekte. Da Ladungsträgerpaare während verschiedener Abschnitte der Oszillationsperiode von $\vec{B}_1$ Kohärenz aufweisen können, müssen Beiträge für alle Phasenlagen von $\vec{B}_1(t)$ berücksichtigt werden. Je nach Phasenlage und Orientierung des Anregungsfeldes ergibt sich dann für eine gegebene Stärke des statischen externen Feldes $\vec{B}_0$ ein positiver oder ein negativer Beitrag zum Betrag von $\vec{B}_{\text{tot}}$. Die Mittelung aller Beiträge bei festem B_0 liefert schließlich entweder eine Erhöhung oder eine Absenkung des Bauteilwiderstandes bzw. der Elektrolumineszenz. Dieses Phänomen soll fortan als quasistatischer Magnetfeldeffekt (QMFE) bezeichnet werden. Um die durch das Anregungsfeld verursachte Änderung der Beobachtungsgrößen zu detektieren, eignet sich wiederum die Lock-in-Technik mit Amplitudenmodulation von $\vec{B}_1$, sodass Beiträge aufgrund des quasistatischen Magnetfeldeffektes völlig analog zur konventionellen Magnetresonanz in EDMR- und ODMR-Messungen auftreten.¹ Wie so häufig wollen wir uns hier auf den elektrischen Detektionskanal beschränken. Anhand dieser Beschreibung wird auch deutlich, dass der quasistatische Magnetfeldeffekt kein Resonanzphänomen, sondern die Konsequenz einer langsamen periodischen Modulation des äußeren Magnetfeldes und damit der statischen Magnetfeldeffekte ist.

Die Linienform der Spektren lässt sich also durch die Betrachtung der relevanten Magnetfelder verstehen. In Abbildung 6.4 ist für $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$ gezeigt, wie sich $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$ vektoriell zum Gesamtmagnetfeld $\vec{B}_{\text{tot}}$ addieren. Dessen Betrag oszilliert aufgrund des periodischen Charakters von $\vec{B}_1$. $\vec{B}_{\text{tot}}$ erkundet damit innerhalb jeder Anregungsperiode einen bestimmten Bereich der Magnetowiderstandskurve. Für jede Phasenlage trägt die

¹Der quasistatische Magnetfeldeffekt kann auch bei kontinuierlicher Hochfrequenzanregung unter Verzicht auf die Lock-in-Messtechnik extrahiert werden. Entsprechende Ergebnisse und ihre Relevanz sind in Anhang D diskutiert.

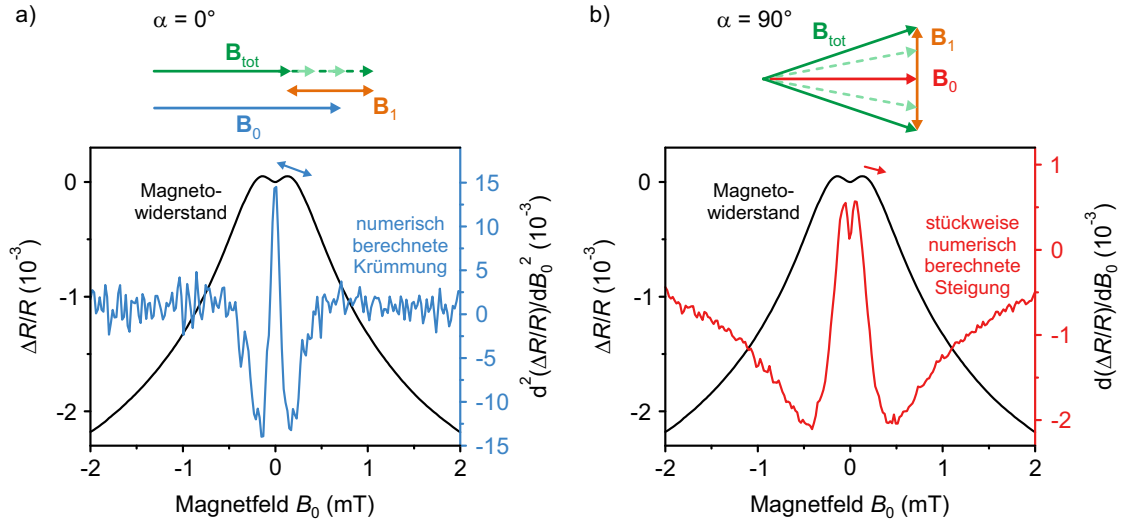


Abbildung 6.4: Heuristische Beschreibung des quasistatischen Magnetfeldeffektes anhand von Ableitungen der statischen Magnetfeldeffekte. Beispielhaft ist hier die Magnetowiderstandskurve von d-MEHPV gezeigt. a) Numerisch berechnete Krümmung des Magnetowiderstandes für parallele Anregung. b) Stückweise (vom Ursprung weg) berechnete Steigung des Magnetowiderstandes für senkrechte Anregung.

Differenz $R(B_{tot}) - R(B_0)$ zum Messsignal bei, insgesamt ist das Lock-in-Signal bei gegebenem externen statischen Magnetfeld proportional zu $\langle R(B_{tot}) \rangle - R(B_0)$, wobei $\langle \cdot \rangle$ den Mittelwert über alle Phasenlagen der Anregungsperiode bezeichnet.

Im Falle der parallelen Anregung, $\alpha = 0^\circ$, lässt sich die Linienform besonders einfach beschreiben, da der vektorielle Charakter der Addition von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$ wegfällt. Damit führt der zusätzliche Beitrag durch $\vec{B}_1$ je nach Phase entweder zu einer Erhöhung oder Verringerung des Gesamtfeldes gemäß $B_{tot} = B_0 + B_1(t)$. Die Mittelung der Widerstandsbeiträge erfolgt also über einen symmetrischen Feldbereich der Magnetowiderstandskurve um $R(B_0)$. Dies entspricht effektiv der numerischen Berechnung der Krümmung der Magnetowiderstandskurve mit einem endlichen Kernel, wie in Abb. 6.4a) gezeigt ist. Offensichtlich liegt eine gute Übereinstimmung mit der Linienform der entsprechenden EDMR-Signale bei niedriger Anregungsfrequenz vor, wie der Vergleich mit Abb. 6.3b) belegt. Für senkrechte Anregung, $\alpha = 90^\circ$, sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Hier erhöht $\vec{B}_1$ für jede Phasenlage den Betrag von $\vec{B}_{tot}$. Damit sollte das Messsignal proportional sein zur Steigung der Magnetowiderstandskurve bei B_0 , betrachtet vom Nullpunkt der Magnetfeldachse aus. Diese ist in Abb. 6.4b) berechnet. Für hohe Werte von B_0 jedoch liefert das zu $\vec{B}_0$ senkrechte Anregungsfeld keinen signifikanten Beitrag zu B_{tot} mehr, sodass das QMFE-Signal auf null abfällt. Für sehr geringe B_0 dagegen dominiert $\vec{B}_1$ die Richtung des Gesamtfeldes, mit dem Effekt, dass effektiv die Krümmung der Magnetowiderstandskurve in Richtung von $\vec{B}_1$ gemessen wird. Aus diesem Grund reproduziert die stückweise berechnete erste Ableitung der Magnetowiderstandskurve nicht vollständig das beobachtete EDMR-Signal unter senkrechter Anregung (vgl. Abb. 6.3a).

Die Idee eines quasistatischen Anregungsfeldes wurde bereits in der Vergangenheit im Kontext von RYDMR-Experimenten entwickelt, wobei zunächst der *oscillating magnetic field effect* vorhergesagt [156] und kurz darauf experimentell bestätigt wurde [278, 279]. Dieser beschreibt die nichtresonante Änderung der Beobachtungsgrößen bei konstantem statischen Magnetfeld unter Variation der (niedrigen) Anregungsfrequenz. Spätere Experimente, bei denen die Messungen in Form von Magnetfeldsweeps erfolgten, weisen sehr ähnliche Linienformen zu den im Rahmen dieser Arbeit beobachteten auf. In diesem Kontext konnte auch gezeigt werden, dass die quasistatische Behandlung des Anregungsfeldes bereits die wesentlichen Charakteristika der resultierenden Spektren erfasst [209, 224, 259]. Eine wesentliche Erweiterung dieser Studien liegt nun in dem Umstand, dass für die hier untersuchten organischen Leuchtdioden auch der statische Magnetfeldeffekt, d. h. der Magnetowiderstand, experimentell leicht zugänglich ist. Dies erlaubt eine quantitative Modellierung des quasistatischen Effektes, sodass sowohl die Linienform als auch die Amplitude des durch Lock-in-Detektion erhaltenen Signals vorhergesagt werden können. Diese Modellierung und ihre Anwendung sind Gegenstand der nun folgenden Ausführungen.

Ziel des Modells ist es, für jeden Wert des statischen externen Magnetfeldes $\vec{B}_0$ den zusätzlichen Widerstandsbeitrag aufgrund von $\vec{B}_1$ und so die Linienform und die Amplitude des quasistatischen Magnetfeldeffektes in einem Lock-in-detektierten EDMR-Experiment zu bestimmen. Dazu ist lediglich eine Magnetowiderstandskurve des untersuchten Materials sowie eine Abschätzung der Stärke des Anregungsfeldes nötig, welche über die magnetostatische Analyse des CPW mittels des Biot-Savart-Gesetzes (vgl. Abschnitt 3.3.1) gewonnen wird. Der entsprechende Code ist in der Programmiersprache Python verfasst.

Zunächst wird die Magnetowiderstandskurve durch einen Spline-Fit angepasst, welcher je nach Betrag von $\vec{B}_1$ zwischen 1000 und 20000 Punkte aufweist. Um den quasistatischen Effekt bis zu einem Magnetfeldwert $B_{0,\max}$ zu berechnen, muss mindestens der Bereich $[-B_{0,\max} - B_1, B_{0,\max} + B_1]$ angefitet werden. Die Werte des Anregungsfeldes für eine halbe Oszillationsperiode sind durch ein Array $B_1 \cos(\tau)$ mit 200 äquidistanten Einträgen $\tau \in [0, \pi]$ gegeben. So erhält man die korrekte Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der $B_1(t)$, welche der arcsin-Verteilung folgt: $P(x) = \frac{1}{\pi \sqrt{(1+x)(1-x)}}$. Die Werte von B_1 sind also in der Nähe der Maxima und Minima dichter verteilt als im Bereich des Nulldurchgangs, wie in Abbildung 6.5 veranschaulicht ist. Der zu modellierende Bereich des statischen externen Magnetfeldes $\vec{B}_0$ ist ebenfalls durch ein Array mit 200 äquidistanten Einträgen von $-B_{0,\max}$ bis $B_{0,\max}$ realisiert. Der Winkel α charakterisiert die relative Ausrichtung von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1(t)$, sodass die Vektoraddition $\vec{B}_{\text{tot}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)$ durchgeführt werden kann. Für gegebene B_0 und α erhält man das Signal aufgrund des quasistatischen Magnetfeldeffektes durch Berechnung von $R(\vec{B}_{\text{tot}}) - R(\vec{B}_0)$ für alle Elemente des Arrays $B_1(t)$ und anschließende Mittelung, welche die Beiträge aller Phasenlagen, d. h. aller τ , berücksichtigt. Wiederholt man diese Prozedur für alle Einträge des B_0 -Arrays, so erhält man simulierte Versionen von EDMR-Spektren, welche die Linienform des quasistatischen Magnetfeldeffektes reproduzieren.

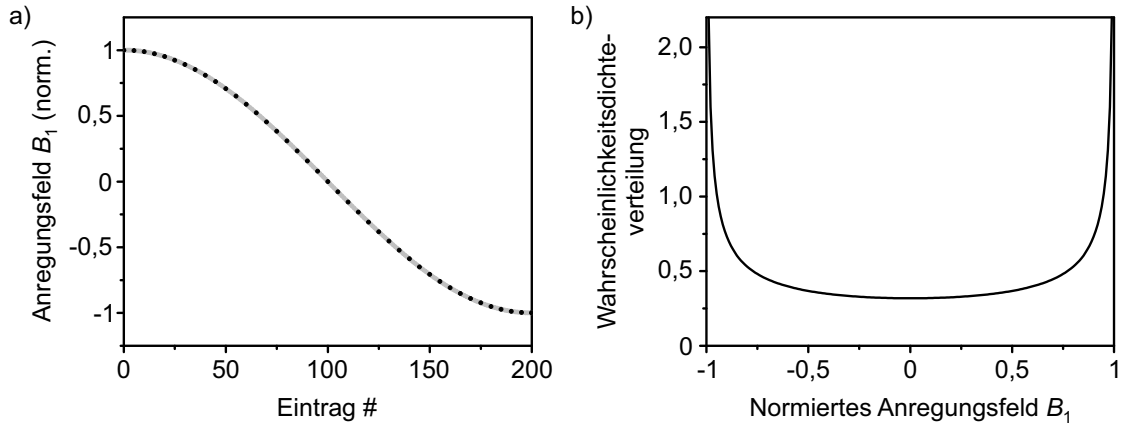


Abbildung 6.5: Implementierung des zeitabhängigen Anregungsfeldes. a) Verteilung der Werte von B_1 . Zur besseren Sichtbarkeit ist nur jeder fünfte Punkt schwarz dargestellt. b) Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung von $\cos(\tau)$.

An dieser Stelle sei festgehalten, dass der QMFE effektiv unter Konstantspannungsbedingungen zustande kommt. Der Grund dafür ist, dass die Stabilisierungszeit der Keithley 238 SMU von der Größenordnung $500 \mu\text{s}$ und damit deutlich länger als die typische Periodendauer der Anregungsstrahlung $T \sim 1 \mu\text{s}$ ist. Damit führt die Modulation des Widerstandes R aufgrund des quasistatischen Magnetfeldeffektes zu einer Änderung der Stromstärke I und nicht der Bauteilspannung U . Es lässt sich aber zeigen, dass die Magnetowiderstandswerte für konstante Stromstärke (MR_{cc}) bzw. konstante Spannung (MR_{cv}) durch den differentiellen Widerstand $r = \frac{dU}{dI}$ verknüpft sind, welcher näherungsweise unabhängig von B_0 ist [169, 280]. Dabei gelten folgende Definitionen und Zusammenhänge:

$$\text{MR}_{\text{cc}} = \frac{R(B_0) - R(0)}{R(0)} \Big|_{\text{cc}} = \frac{U(B_0) - U(0)}{U(0)} = \frac{\Delta U(B_0)}{U(0)} \quad (6.2)$$

$$\text{MR}_{\text{cv}} = \frac{R(B_0) - R(0)}{R(0)} \Big|_{\text{cv}} = -\frac{I(B_0) - I(0)}{I(B_0)} = -\frac{\Delta I(B_0)}{I(B_0)} \quad (6.3)$$

$$\frac{\text{MR}_{\text{cc}}}{\text{MR}_{\text{cv}}} \approx \frac{r}{R}. \quad (6.4)$$

Durch Messung des Magnetowiderstandes unter Konstantstrom- und Konstantspannungsbedingungen lassen sich diese Resultate experimentell bestätigen. Abbildung 6.6a) zeigt Messkurven für beide Modi, welche an nahezu identischen Arbeitspunkten einer d-MEH-PPV-OLED aufgenommen wurden. Die Amplituden der Magnetfeldeffekte unterscheiden sich um etwa den Faktor 10, was gut mit dem Verhältnis $\frac{r}{R} \approx 0,1$ für den gewählten Arbeitspunkt – gewonnen aus der Analyse einer Strom-Spannungs-Kennlinie – übereinstimmt. Anhand der normierten Darstellung in Abb. 6.6b) wird deutlich, dass die Linienform beim Wechsel des Betriebsmodus der OLED unverändert bleibt. Folglich ist es gerechtfertigt, zur Bestimmung der Linienform des quasistatischen Magnetfeldeffektes eine Magnetowiderstandskurve heranzuziehen, welche im Konstantstrommodus

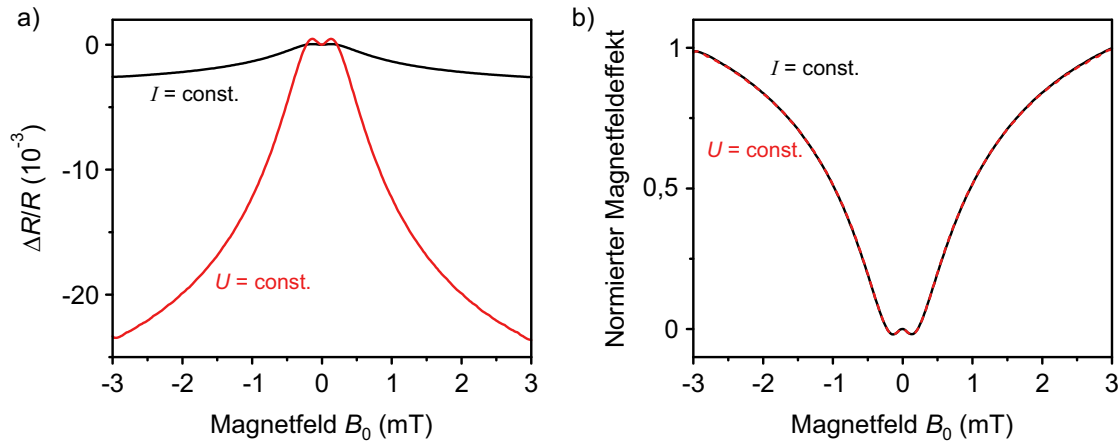


Abbildung 6.6: Vergleich der Magnetowiderstandskurven im Konstantstrom- und im Konstantspannungsbetrieb. a) Rohdaten einer d-MEHPPV-OLED. Die Betriebspunkte lagen bei $U = 4,85 \text{ V}$, $I = 100 \mu\text{A}$ (cc) bzw. $U = 4,87 \text{ V}$, $I = 101,6 \mu\text{A}$ (cv). b) Darstellung nach Normierung auf den Magnetowiderstandswert bei $B_0 = 3 \text{ mT}$.

aufgenommen wurde. Dies hat den Vorteil, dass die Modellierung des quasistatischen Effektes unabhängig vom differentiellen Widerstand r der OLED wird. Auch die experimentell detektierte Spannungsänderung bei konstanter Stromstärke aufgrund des QMFE ist nämlich mit der nominellen Widerstandsänderung der OLED über den differentiellen Widerstand verknüpft. Letztendlich heben sich beide Faktoren von r auf.

Um auch die Amplitude des QMFE korrekt wiederzugeben, gilt es noch das Detektionsverfahren per Lock-in-Verstärker angemessen zu berücksichtigen. Dieser misst den rms-Wert (von engl. *root mean square*) der Spannungsänderung an der OLED bei konstanter Stromstärke: $\Delta U_{\text{rms}} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \Delta U_{\text{pp}}$. Dabei bezeichnet ΔU_{pp} die volle Spannungsänderung (von engl. *peak to peak*). Weiterhin muss die Rechtecksmodulation des Anregungsfeldes miteinbezogen werden. Der Lock-in-Verstärker ist sensitiv auf die erste Fourierkomponente des modulierten Eingangssignals, welche für ein Rechteckssignal der Amplitude eins $\frac{4}{\pi}$ beträgt. Zusammenfassend muss also die berechnete Widerstandsänderung mit dem Faktor $\frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{4}{\pi}$ multipliziert werden, um dem Detektionsverfahren Rechnung zu tragen. Multiplikation mit dem Bauteilstrom I ergibt schließlich eine Vorhersage des experimentell detektierten Spannungssignals.²

6.2.2 Variation der experimentellen Parameter – Anregungsgeometrie, Leistung, Frequenz und Material

Die Ergebnisse dieses numerischen Modells sollen im Folgenden experimentellen Daten gegenübergestellt werden. Alle Messungen wurden an d-MEHPPV-OLEDs bei einer Mo-

²Man beachte die Bemerkung zum differentiellen Widerstand im Absatz zuvor.

dulationsfrequenz von $f_{\text{mod}} = 232 \text{ Hz}$ und einer konstanten Stromstärke von $I = 100 \mu\text{A}$ vorgenommen. Ziel ist es, anhand der systematischen Variation der experimentellen Bedingungen, darunter der Winkel α zwischen $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$, die Anregungsleistung P bzw. der Betrag des Anregungsfeldes B_1 , die Anregungsfrequenz f sowie das Emittiermaterial selbst, ein intuitives Verständnis des quasistatischen Magnetfeldeffektes zu entwickeln und die Phänomenologie von Magnetresonanzexperimenten bei sehr geringen Anregungsfrequenzen zu erklären. Wie oben ausgeführt muss sich dieser Vergleich dem Anspruch stellen, von quantitativer Natur zu sein.

Zunächst steht die Anregungsgeometrie, beschrieben durch den Winkel α im Fokus. Abbildung 6.7a) zeigt Simulationen des quasistatischen Magnetfeldeffektes für $B_1 = 49 \mu\text{T}$ und verschiedene Werte von α . Dem gegenüber stehen in Abb. 6.7b) EDMR-Messungen an einer d-MEHPPV-OLED bei einer Leistung von $P = 1,26 \text{ W}$ und einer Anregungsfrequenz von $f = 0,5 \text{ MHz}$. Die Abschätzung von B_1 für diese Anregungsleistung stammt aus der magnetostatischen Analyse des CPW. Sowohl bezüglich der Linienform als auch im Hinblick auf die Signalamplitude ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Für beide Zugänge beobachtet man im Falle senkrechter Anregung einen zentralen Peak mit einer teilweisen Inversion des Signals bei höheren externen Magnetfeldern. Nähert man sich der parallelen Anregungsgeometrie an, so findet jeweils ein gradueller Übergang zu einer Linienform statt, welche sich durch stärkere Inversion bei geringen Magnetfeldern und zusätzliche Maxima im EDMR-Signal um $B_0 = \pm 0,5 \text{ mT}$ auszeichnet. Für alle Orientierungen verschwindet das Messsignal für große Werte von B_0 . Damit zeigt sich auch eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus Modell und Experiment mit den oben angeführten heuristischen Überlegungen zur Linienform des quasistatischen Magnetfeldeffektes.

Es ist allerdings offenkundig, dass im Experiment weitere Signalbeiträge neben dem QMFE vorliegen. Deutlich wird dies vor allem um $B_0 = 0 \text{ mT}$ und im Falle paralleler Anregung um $B_0 = \pm 0,5 \text{ mT}$. Auch in [209, 259] ergaben sich zwischen ausführlichen quantenstatistischen Simulationen und RYDMR-Experimenten ähnliche Abweichungen. Als Ursache kommen zuvorderst verbleibende Beiträge aufgrund von nicht aufgelösten Zeeman-Resonanzen mit $B_{\text{EPR}} = \pm 18 \mu\text{T}$ infrage. Bei derart niedrigen statischen Magnetfeldern existiert effektiv keine Unterscheidung mehr zwischen den Geometrien $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$, sodass für parallele und senkrechte Anregung weitgehend identische Beiträge zu erwarten wären. Zusätzlich ist vorstellbar, dass aufgrund der räumlichen Inhomogenität des Anregungsfeldes $\vec{B}_1$ für $\alpha = 0$ weitere Signalbeiträge entstehen: An den Kanten des OLED-Pixels liegen aufgrund der endlichen Breite des CPW-Innenleiters signifikante z -Komponenten von $\vec{B}_1$ vor, welche stets senkrecht auf $\vec{B}_0$ stehen. Damit wird der Fall vollständig paralleler Anregung im Experiment nicht erreicht, was zu Abweichungen im Vergleich zum numerischen Modell führt. Zuletzt fällt – in Abb. 6.7b) durch Pfeile markiert – eine Asymmetrie des experimentell beobachteten Signals zwischen $B_0 = +0,5 \text{ mT}$ und $B_0 = -0,5 \text{ mT}$ auf, welche wiederum nur für parallele Anregung vorliegt. In [209] wurde eine derartige Asymmetrie durch zirkular polarisierte Anregung herbeigeführt. Somit liegt der Schluss nahe, dass die beobachteten Abweichungen zwischen Modellrech-

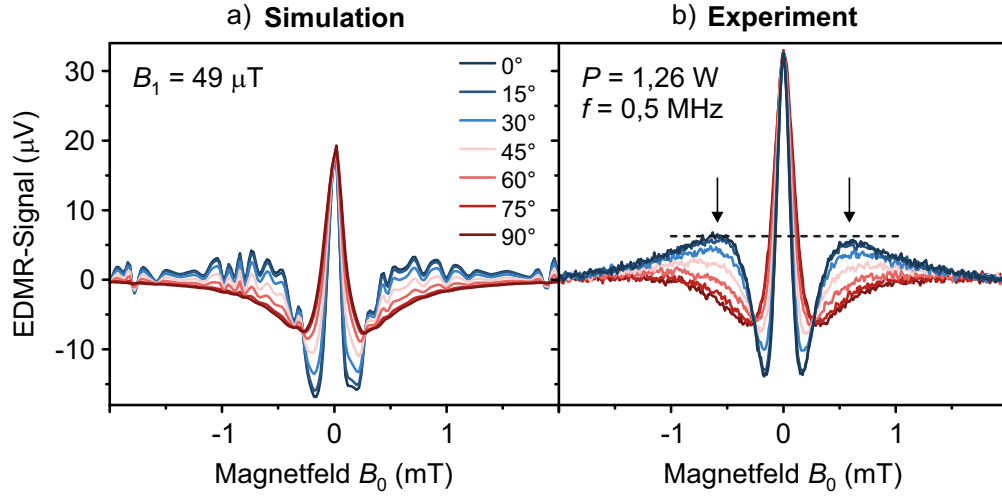


Abbildung 6.7: Winkelabhängigkeit des quasistatischen Magnetfeldeffektes in d-MEHPPV. a) Modellrechnungen für $B_1 = 49 \mu\text{T}$. b) EDMR-Spektren bei $f = 0,5 \text{ MHz}$ und $P = 1,26 \text{ W}$. Die Asymmetrie des Messsignals für parallele Anregung ist mit Pfeilen markiert. Gradzahlen bezeichnen den Winkel α zwischen $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$. Der Übergang von der senkrechten ($\alpha = 90^\circ$) zur parallelen Anregungskonfiguration ($\alpha = 0^\circ$) wird durch den Farbverlauf von Rot nach Blau kodiert.

nungen und Experimenten auf verbleibende Beiträge von Zeeman-Resonanzen zurückzuführen sind, deren Anregung nicht gänzlich linear polarisiert erfolgte. Da die Asymmetrie mit abnehmender Frequenz deutlicher wird (vgl. Abb. 6.3), ist anzunehmen, dass der Polarisationsgrad von $\vec{B}_1$ sich erst für geringe Werte von f deutlich ändert. Zur vollständigen Erklärung, auch um zukünftig resonante und quasistatische Signalkomponenten trennen zu können, sind jedoch weitere Untersuchungen sowohl experimenteller als auch theoretischer Natur vonnöten.

Schließlich sei noch das Niveau des Rauschens in den Ergebnissen des numerischen Modells diskutiert. Dieses ist für $\alpha = 0^\circ$ im Vergleich zu $\alpha = 90^\circ$ merklich erhöht. Dafür sind zwei Gründe anzuführen: Zunächst ist $|\vec{B}_{\text{tot}} - \vec{B}_0|$ bei gegebenem Betrag von $\vec{B}_1$ für parallele Anregung deutlich größer als für senkrechte Anregung. Außerdem führt $\vec{B}_1$ für $\vec{B}_0 \perp \vec{B}_1$ stets zu einer Erhöhung von B_{tot} . Damit ist für diesen Fall das aus dem QMFE resultierende Signal die Summe kleiner Beiträge mit gleichem Vorzeichen, während sich selbiges für $\vec{B}_0 \parallel \vec{B}_1$ aus der Addition großer Beiträge mit unterschiedlichen Vorzeichen ergibt. Somit ist das berechnete Signal im Falle paralleler Anregung deutlich empfindlicher auf verbleibendes Rauschen aus der Annäherung der Magnetowiderstandskurve durch einen Spline-Fit.

Mit zunehmender Anregungsleistung P bzw. mit steigendem Anregungsfeld $B_1 \propto \sqrt{P}$ vergrößert sich der Bereich, den B_{tot} während einer Oszillationsperiode auf der Magnetowiderstandskurve abtastet. Somit ist naturgemäß eine Leistungsabhängigkeit der Amplitude sowie der Linienform des quasistatischen Magnetfeldeffektes zu erwarten. Dies

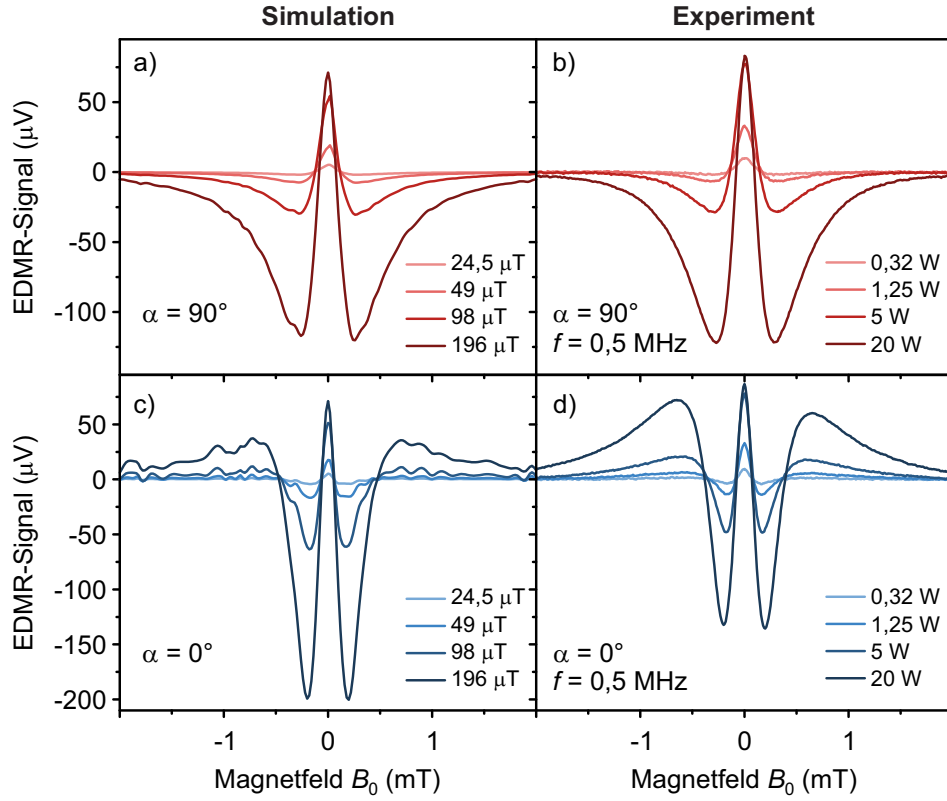


Abbildung 6.8: Leistungsabhängigkeit des quasistatischen Magnetfeldeffektes in d-MEHPPV. Modellrechnungen für verschiedene Anregungsfeldstärken (links) sind verglichen mit Experimenten (rechts), durchgeführt bei $f = 0,5$ MHz. a) und b) zeigen Ergebnisse für senkrechte Anregung, c) bzw. d) für die parallele Anregungsgeometrie.

wurde anhand von EDMR-Messungen an einer d-MEHPPV-OLED für Leistungen zwischen 0,04 W und 20 W experimentell überprüft. Wieder betrug die Anregungsfrequenz $f = 0,5$ MHz. Diese Messungen wurden mit Simulationen für entsprechende Abschätzungen des Anregungsfeldes $\vec{B}_1$ ergänzt. In Abbildung 6.8 sind ausgewählte Ergebnisse für die senkrechte sowie die parallele Anregungsgeometrie dargestellt.

Sowohl für $\alpha = 90^\circ$ als auch für $\alpha = 0^\circ$ ergibt sich mit zunehmender Anregungsleistung ein Anstieg der Signalamplitude. Zusätzlich verstärkt sich auch der Grad der Inversion. Dabei wird die genaue Entwicklung von Linienform und Amplitude von der Funktionalität des Magnetowiderstandes bestimmt. Insgesamt findet man eine sehr gute Übereinstimmung des numerischen Modells mit dem Experiment, sowohl was die Leistungsabhängigkeit der Linienform des quasistatischen Magnetfeldeffektes als auch seiner Amplitude betrifft. Wiederum sind vor allem für die parallele Anregungsgeometrie Abweichungen zwischen beiden Zugängen erkennbar, welche von der gleichen Natur sind wie die oben im Zusammenhang mit der Winkelabhängigkeit des QMFE diskutierten Diskrepanzen.

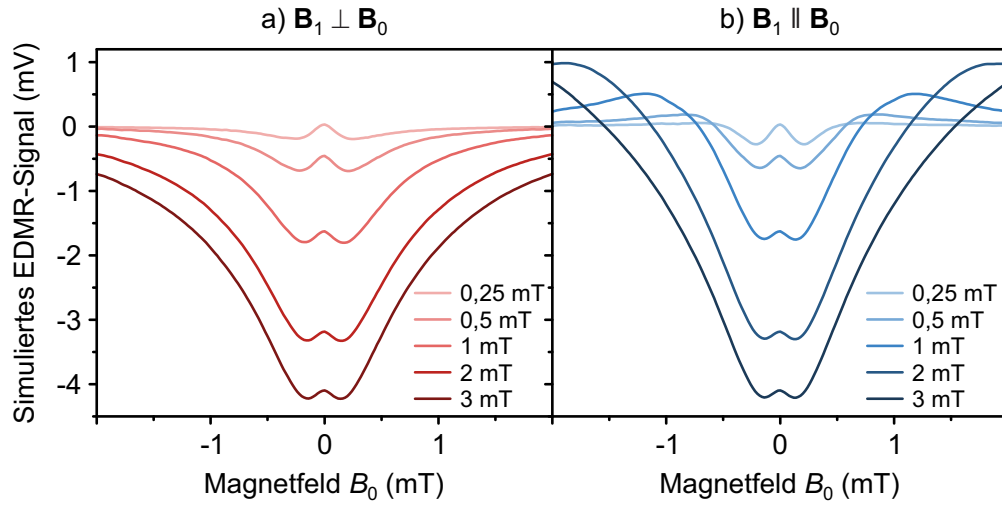


Abbildung 6.9: Quasistatischer Magnetfeldeffekt für ultrastarke Anregung. Simulationen für senkrechte (a) und parallele Anregung (b) auf Basis der Magnetowiderstandskurve von d-MEHPV. Die Werte des Anregungsfeldes B_1 sind in den Graphen angegeben.

Das numerische Modell lässt es zu, die Entwicklung des quasistatischen Magnetfeldefektes auch in Bereichen zu untersuchen, die experimentell gegenwärtig nicht zugänglich sind. In Abbildung 6.9 sind Simulationsergebnisse für Werte des Anregungsfeldes B_1 dargestellt, welche über den in Abb. 6.8 untersuchten Bereich hinausgehen. Wird für $B_1 = 250 \mu\text{T}$ noch wie zuvor ein zentraler Peak mit Inversion des Signals bei höheren statischen Magnetfeldern beobachtet, so entsteht bei noch stärkerer Anregung eine qualitativ andere Linienform. Diese nähert sich immer mehr der Funktionalität des statischen Magnetowiderstandseffektes an. Während die Inversion für senkrechte Anregung (a) vollständig ist, liegen im Falle paralleler Anregung (b) stets lokale Maxima vor, welche mit zunehmender Anregungsstärke zu immer höheren Werten von B_0 wandern. All diese Phänomene sind mithilfe der Vektoraddition von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1(t)$ und der Mittelung über alle Phasenlagen des Anregungsfeldes nachvollziehbar. Da eine detaillierte Diskussion des Zustandekommens der Linienform kaum Erkenntnisgewinn mit sich bringt, sei hierfür lediglich auf [246] verwiesen.

Die Kenntnis der Linienform des quasistatischen Magnetfeldefektes, auch und gerade für hohe Werte des Anregungsfeldes B_1 , ist entscheidend für die Erforschung des Regimes der ultrastarken Licht-Materie-Wechselwirkung in organischen Halbleitern. Wie im vorangegangenen Kapitel ausgeführt, kommt es hier zu Änderungen der Resonanzlinienform als Folge von Leistungsverbreiterung [210] und von kollektiven Phänomenen wie dem AC-Zeeman- und dem Spin-Dicke-Effekt [46]. Weiterhin treten wie gezeigt zusätzliche resonante Übergänge auf, darunter die Halbfeldresonanz und die Zweiphotonenresonanz. Um die Zeeman-Resonanzen und ihre Linienform präzise identifizieren und analysieren zu können, ist das Verständnis aller nichtresonanten Beiträge, darunter der quasistatische Magnetfeldeffekt, essenziell.

Sowohl experimentell als auch theoretisch ist die Frequenzabhängigkeit der Ausprägung des quasistatischen Magnetfeldeffektes weniger leicht zu fassen. Offensichtlich ist lediglich, dass dieser bei niedrigen Anregungsfrequenzen stark ausgeprägt ist, dagegen für hochfrequente Anregung mit $f \sim 100$ MHz vollständig verschwindet, siehe etwa Abb. 5.4 und Abb. 5.10a). Im Zwischenbereich um $f = 2$ MHz scheint die Amplitude des QMFE in d-MEHPPV besonders stark abzufallen, bis er bei $f = 50$ MHz gerade noch zu detektieren ist. Eine genauere experimentelle Analyse der Frequenzabhängigkeit fällt aufgrund des Überlapps mit den Zeeman-Resonanzen schwer. Diese Beobachtungen stehen im Kontrast zu Ergebnissen aus RYDMR-Experimenten in [209, 224, 259], wo das Signal um $B_0 = 0$ mT auch bei $f = 20$ MHz noch nicht stark unterdrückt ist. Zu beachten ist dabei, dass die Lebenszeit der Ladungsträgerpaare in diesen Studien mit etwa 25 ns angegeben wird, während für die hier verwendeten OLED-Emittermaterialien die Lebenszeit im μ s-Bereich und die Spinkohärenzzeit von der Größenordnung 100 ns ist [100, 108].

In Anbetracht dieser Resultate stellt sich die Frage, warum der quasistatische Magnetfeldeffekt für hohe Anregungsfrequenzen nicht auftritt. Das oben erläuterte Modell liefert hier keine Einsicht, da es annimmt, dass Ladungsträgerpaare nur zu einem bestimmten Zeitpunkt während der Anregungsperiode Spinkohärenz aufweisen. Wenn auch Spinpaare mit längerer Kohärenzzeit mehrere Oszillationsperioden von $\vec{B}_1(t)$ erfahren, so kann dies nicht die beobachtete Frequenzabhängigkeit erklären. Aufgrund der nichtlinearen Transferfunktion zwischen der Phase des Anregungsfeldes und den Beobachtungsgrößen Widerstand bzw. EL, d. i. der lokale Verlauf des statischen Magnetfeldeffektes um ein gegebenes statisches externes Magnetfeld B_0 , mitteln sich die Beiträge unterschiedlicher Phasen auch für hohe Frequenzen nicht zu null. Weiterhin kommt auch die Kinetik der Reaktion von Beobachtungsgrößen auf Änderungen des quantisierenden Magnetfeldes wohl nicht als Ursache infrage. Diese wird von den Rekombinations- und Dissoziationsraten der Ladungsträgerpaare bestimmt, welche gemäß zeitaufgelösten Magnetresonanzexperimenten im Bereich von $(30 \mu\text{s})^{-1} \approx 30$ kHz anzusiedeln sind [93]. Dagegen scheint die stärkste Änderung der QMFE-Amplitude um $f = 2$ MHz zu erfolgen.

Dies mag darauf hinweisen, dass die Spinkohärenzzeit T_2 , welche für d-MEHPPV etwa 150 ns beträgt, die entscheidende Rolle spielt. Tatsächlich erscheint es sinnvoll, dass Ladungsträgerspins, welche über mehrere Perioden der Anregung Kohärenz aufweisen, zur Resonanz angeregt werden können, während Spinpaare mit kürzerer Kohärenzzeit $\vec{B}_1$ als quasistatisches Feld erfahren. Diese Hypothese gilt es künftig in einem quantenstatistischen Modell ähnlich zu dem in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellten zu überprüfen, indem Spin-Gitter-Relaxation (T_1) und Dekohärenz (T_2) separat berücksichtigt und systematisch variiert werden.

Kehrt man dieses Argument um, so ergibt sich die Möglichkeit, aus der Frequenzabhängigkeit der Intensität der Zeeman-Resonanzen bzw. des quasistatischen Magnetfeldeffektes Informationen über die Spinkohärenzzeit mittels CW-Messungen zu erhalten. Dies betrifft nicht nur den Mittelwert T_2 sondern auch die Funktionalität der Verteilung von Kohärenzzeiten, welche den genauen Verlauf der Frequenzabhängigkeit bestimmt. Jedoch ergeben sich hier einige Komplikationen: Zum einen ist die Zerlegung des EDMR-Signals in resonante und quasistatische Beiträge mit nicht genau bekannter Frequenz-

abhängigkeit mit beträchtlichen Unsicherheiten behaftet. Zum anderen tragen, wie in Abschnitt 6.1.1 diskutiert, mehrere Faktoren zur Frequenzabhängigkeit der Intensität der Zeeman-Resonanzen bei, sodass deren Analyse zur Bestimmung der Verteilung von Kohärenzzeiten kaum geeignet ist. Der quasistatische Magnetfeldeffekt hingegen ergibt sich auch quantitativ rein aus der Form des statischen Magnetfeldeffektes sowie aus Betrag und Orientierung des Anregungsfeldes $\vec{B}_1$. Dementsprechend wäre eine Zerlegung des EDMR-Signals zur Bestimmung der Verteilung von Spinkohärenzzeiten anhand der Frequenzabhängigkeit der Ausprägung des QMFE durchaus vielversprechend.

Der letzte experimentelle Parameter, dessen Einfluss in diesem Abschnitt untersucht wird, ist das Emittermaterial selbst. Da der quasistatische Effekt eine direkte Konsequenz des statischen Magnetfeldeffektes und damit der Stärke der Hyperfeinfelder ist, liegt es nahe, diesen auch in der protonierten Variante von MEHPPV durch Experimente und Modellrechnungen zu charakterisieren.

Folgt man den heuristischen Argumenten zur Entstehung des QMFE, so ist in h-MEHPPV eine geringere Effektamplitude zu erwarten, da sowohl die Steigung als auch in besonderem Maße die Krümmung der Magnetowiderstandskurve geringer sind als in d-MEHPPV. Dies ist in Abbildung 6.10a, b) verdeutlicht, wo die Magnetowiderstandskurven sowie die numerisch berechnete erste bzw. zweite Ableitung für beide Emittermaterialien verglichen sind. Der qualitative Verlauf der Kurven ist jedoch ähnlich.

Diese Überlegungen werden durch Anwendung des numerischen Modells sowie durch EDMR-Experimente bestätigt. Exemplarisch ist in Abb. 6.10c, d) die Winkelabhängigkeit des quasistatischen Magnetfeldeffektes für h-MEHPPV gezeigt. Aufgrund der zu erwartenden geringeren Effektamplitude wurden die Messungen bei einer Anregungsleistung von 20 W durchgeführt, was in etwa $B_1 = 196 \mu\text{T}$ entspricht. Wie bei den Experimenten zu d-MEHPPV betrug die Stromstärke 100 μA und die Modulationsfrequenz 232 Hz. Die Ergebnisse in Abb. 6.10c, d) sind qualitativ ähnlich zu denjenigen für d-MEHPPV, jedoch mit einer schwächeren Inversion der Spektren. Aufgrund der unterschiedlichen Bauteilwiderstände sind die Effektamplituden in h-MEHPPV und d-MEHPPV nicht direkt miteinander vergleichbar. Jedoch ist klar zu erkennen, dass das Rauschen sowohl in den Modellrechnungen als auch in den Messkurven als Konsequenz der geringeren Steigung bzw. Krümmung des Magnetowiderstandes gegenüber d-MEHPPV erhöht ist. Insgesamt kann dennoch eine gute Übereinstimmung von Modell und Experiment festgestellt werden.

Auffällig ist für $\vec{B}_0 \parallel \vec{B}_1$ die Abflachung des EDMR-Signals um $B_0 = \pm 1 \text{ mT}$. Diese ist auch bei Messungen an SyPPV (nicht gezeigt), sowie bei geeigneter Glättung in der numerisch bestimmten zweiten Ableitung der Magnetowiderstandskurven aller Emittermaterialien zu erkennen. Ursache ist eine kaum auszumachende Schulter in der Magnetowiderstandskurve beim entsprechenden Wert des statischen externen Feldes. Diese könnte im Übergang vom USMFE zum herkömmlichen Magnetfeldeffekt begründet sein, ihr genauer Ursprung bedarf jedoch der weiteren Untersuchung.

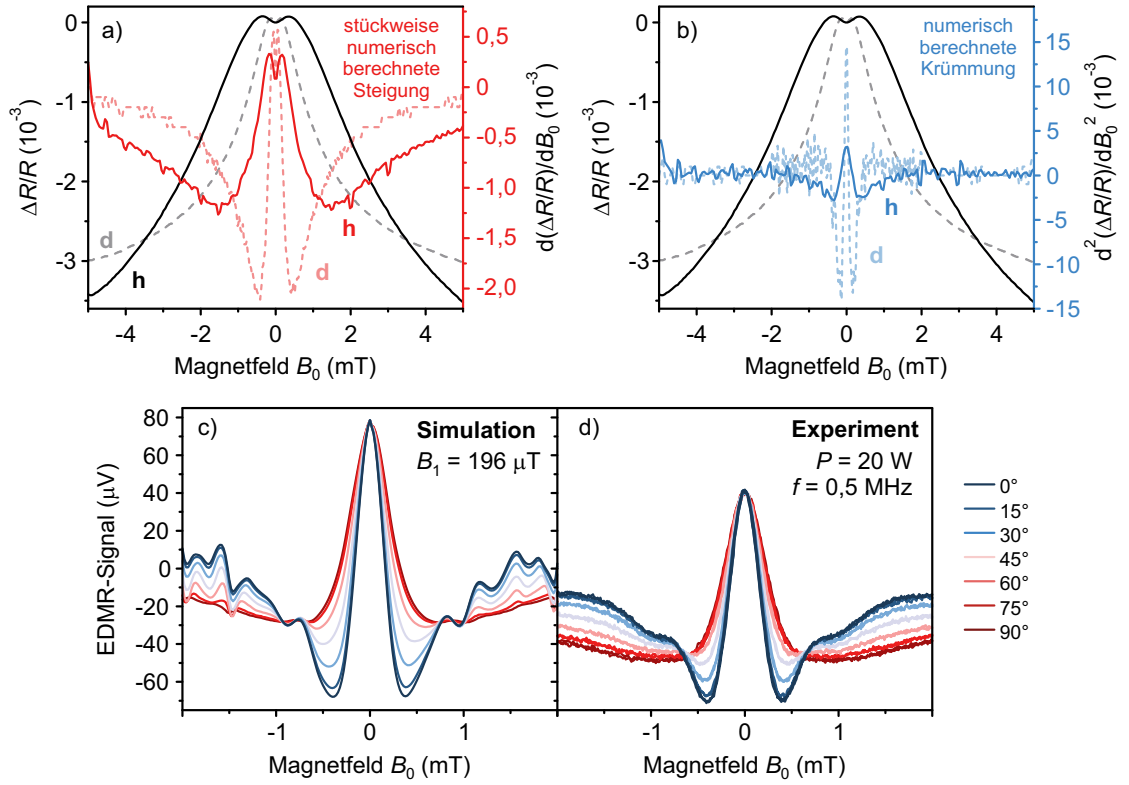


Abbildung 6.10: Quasistatischer Magnetfeldeffekt in h-MEHPPV. a) Vergleich der Magnetowiderstandskurve (schwarz) sowie ihrer numerisch vom Ursprung weg berechneten Steigung für h-MEHPPV (rot, durchgezogene Linien) und d-MEHPPV (gestrichelt). b) Numerisch bestimmte Krümmung der Magnetowiderstandskurve von h-MEHPPV (blau). c, d) Winkelabhängigkeit des quasistatischen Magnetfeldeffektes in h-MEHPPV. Die Modellrechnungen in c) wurden für $B_1 = 196 \mu T$ durchgeführt. Die Experimente in d) erfolgten bei $P = 20 W$ und $f = 0,5 MHz$.

6.2.3 Bestimmung der Anregungsfeldstärke durch den quasistatischen Magnetfeldeffekt

Die systematische und eindeutige Variation der Linienform des quasistatischen Magnetfeldeffektes in Verbindung mit seiner quantitativen Modellierung erlaubt die Bestimmung der Stärke des Anregungsfeldes B_1 bei gegebener Leistung P . Dazu sind lediglich eine Magnetowiderstandskurve des untersuchten Bauteils sowie eine EDMR-Messung bei möglichst geringer Anregungsfrequenz nötig, um zusätzliche Signalbeiträge aufgrund von Zeeman-Resonanzen auszuschließen.

Exemplarisch ist dies für eine d-MEHPPV-OLED in Abbildung 6.11 für zwei verschiedene Werte der Anregungsleistung, 1,26 W und 20 W, welche im Laufe der Arbeit häufig verwendet wurden, demonstriert. Die Anregungsfrequenz wurde zu $f = 0,1 MHz$ gewählt, was die niedrigste vom experimentellen Aufbau unterstützte Frequenz darstellt und einer

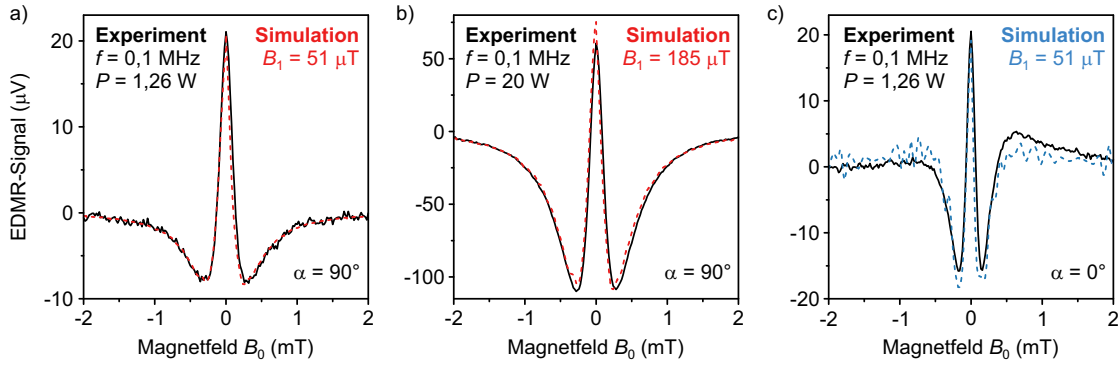


Abbildung 6.11: Bestimmung des Anregungsfeldes anhand des quasistatischen Magnetfeldefektes. a) EDMR-Messung unter senkrechter Anregung mit $P = 1,26$ W und Modellrechnung für $B_1 = 51$ μ T. b) Für eine Anregungsleistung von $P = 20$ W ergibt sich die beste Anpassung für $B_1 = 185$ μ T. c) Die Abschätzung aus a) liefert auch für parallele Anregung eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Alle Messungen erfolgten bei einer Anregungsfrequenz von $f = 0,1$ MHz und einer Modulationsfrequenz von $f_{\text{mod}} = 232$ Hz.

RF-Periode von $T = 10$ μ s entspricht. Dieser Wert ist deutlich größer als die Spinkohärenzzeit in d-MEHPPV von $T_2 = 150$ ns [100], sodass Zeeman-Resonanzen weitestgehend unterdrückt sein sollten.

Die Bestimmung von B_1 wurde für die Konfiguration senkrechter Anregung ($\alpha = 90^\circ$) vorgenommen, da hier die berechnete Linienform am besten mit den experimentellen Spektren übereinstimmt. Dazu wurde der Schätzwert für B_1 im numerischen Modell solange variiert, bis die bestmögliche Übereinstimmung der Ergebnisse mit den EDMR-Spektren sowohl bezüglich der Linienform als auch der Effektamplitude resultierte. Dies war für $P = 1,26$ W bei $B_1 = 51$ μ T gegeben. Dieser Wert ist in Einklang mit der Schätzung anhand der Geometrie des CPW und des Biot-Savart-Gesetzes, welche für $P = 1,26$ W ein Anregungsfeld von $B_1 = 49$ μ T vorhersagt. Für die höchste Anregungsleistung von $P = 20$ W ergibt die Abschätzung anhand des quasistatischen Effektes $B_1 = 185$ μ T, was noch immer in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem magnetostatischen Zugang (195 μ T) und der Analyse der Linienverbreiterung von EDMR-Spektren (145 μ T) ist. Die Validität dieser Methode wird durch die Tatsache bestätigt, dass auch für parallele Anregung ($\alpha = 0^\circ$) das zuvor erhaltene Ergebnis von $B_1 = 51$ μ T zu einer guten Reproduktion des experimentellen EDMR-Spektrums bei $P = 1,26$ W führt, wie in Abb. 6.11c) gezeigt ist.

Für den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen P und B_1^2 gilt $P \propto B_1^2$ und damit für zwei verschiedene Anregungsleistungen P_1, P_2 : $\frac{P_1}{P_2} = \frac{B_{1,1}^2}{B_{1,2}^2}$. Tatsächlich erhält man jedoch für die beiden Verhältnisse in den obigen Beispielen die Werte 15,87 und 13,16, was auf eine signifikante Nichtlinearität im Zusammenhang zwischen P und B_1^2 hinweist. Die Ursache dafür liegt höchstwahrscheinlich in der leistungsabhängigen Erwärmung der Hochfrequenzbauteile, welche zu Impedanzfehlanpassungen und damit zur teilweisen Reflexion der Eingangsleistung führt. Die entsprechend verminderte Anregungs-

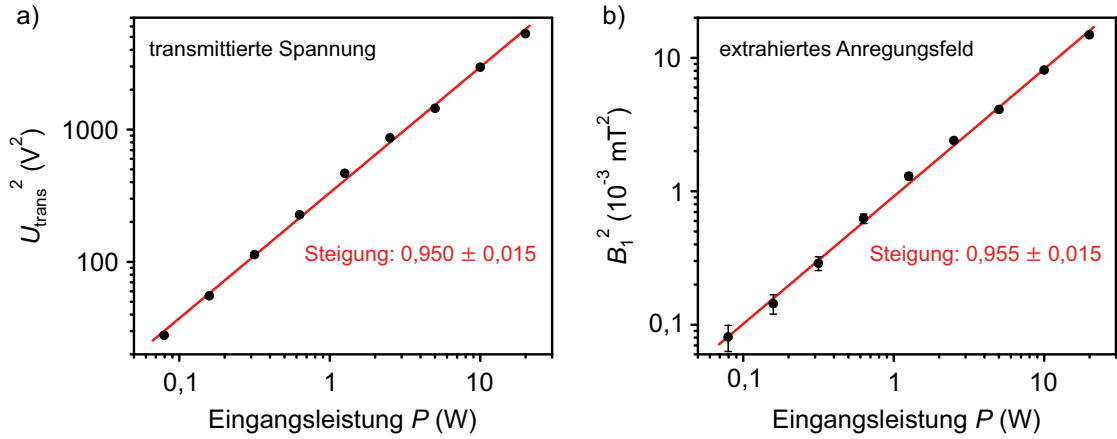


Abbildung 6.12: Bestätigung der Nichtlinearität in der Anregung durch den quasistatischen Magnetfeldeffekt. a) Leistungsabhängigkeit des Quadrats der transmittierten RF-Spannung mit linearem Fit (rot). b) Die anhand der quasistatischen Analyse extrahierte Anregungsfeldstärke B_1 folgt im Rahmen der Messgenauigkeit dem gleichen Zusammenhang. Alle Messungen wurden bei $f = 0,1 \text{ MHz}$ durchgeführt.

bzw. transmittierte Leistung wird mit einem Oszilloskop durch Messung der Spannung zwischen Innen- und Außenleiter der Hochfrequenz-Koaxialkabel nachgewiesen. Es gilt: $P_{\text{trans}} \propto U_{\text{trans}}^2$.

Somit kann überprüft werden, ob die anhand der RF-Spannung ermittelte Nichtlinearität der Anregung durch die Bestimmung des Anregungsfeldes über den quasistatischen Effekt bestätigt wird. Für nominelle Eingangsleistungen zwischen 0,08 W und 20 W erfolgten bei $f = 0,1 \text{ MHz}$ simultan die Messung der RF-Spannung sowie die Aufnahme eines EDMR-Spektrums. Aus diesem wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Wert für das Anregungsfeld B_1 mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \text{ } \mu\text{T}$ extrahiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.12 in doppelt-logarithmischer Auftragung zusammengefasst. Die quadrierte transmittierte RF-Spannung U_{trans}^2 folgt bei Variation der Eingangsleistung näherungsweise einem Potenzgesetz mit Exponent $0,950 \pm 0,015$, was ein sublineares Verhalten impliziert. Dieses Resultat wird sehr gut reproduziert durch den Verlauf des Quadrats des über den quasistatischen Effekt bestimmten Anregungsfeldes, welcher im doppelt-logarithmischen Diagramm durch eine Gerade mit Steigung $0,955 \pm 0,015$ angenähert werden kann. Somit wird die Nichtlinearität in der Anregung mit hoher Genauigkeit durch das neu entwickelte Verfahren zur Bestimmung von B_1 erfasst.

Die Ermittlung der Stärke des Anregungsfeldes anhand des quasistatischen Magnetfeldeffektes ist insbesondere von Bedeutung, da im betrachteten Parameterbereich kaum alternative Verfahren existieren. Eine gute Abschätzung liefert häufig, wie gesehen, die Berechnung von $\vec{B}_1$ anhand der Geometrie der Hochfrequenzkomponenten, welche zur Anregung verwendet werden. Diese basiert jedoch stets auf Annahmen, was beispielsweise die tatsächliche Anregungsleistung oder das Profil der Stromdichte in einem CPW betrifft. Experimentell kann B_1 auch anhand der lorentzförmigen Verbreiterung der Magnetresonanzspektren (vgl. Abschnitt 5.1.2 und [210]) extrahiert werden oder aus der

Messung der Rabifrequenz Ω_R , welche durch gepulste Resonanzexperimente zugänglich wird [105, 137]. Prinzipiell wäre auch die Stärke der Bloch-Siegert-Verschiebung als Indikator für B_1 vorstellbar. All diese Methoden sind jedoch im hier relevanten Regime geringster Larmorfrequenzen nicht mehr anwendbar, da sie auf die präzise Analyse der Zeeman-Resonanz angewiesen sind. Somit stellt die Bestimmung von B_1 anhand des quasistatischen Magnetfeldeffektes eine wichtige Ergänzung zu den bisher verwendeten Techniken dar.

Während die Frequenzabhängigkeit der Intensität von Magnetresonanzspektren in organischen Halbleitern der weiteren Untersuchung bedarf, ist also die Linienform der Spektren auch im Bereich niedrigster Anregungsfrequenzen weitgehend verstanden. Sie lässt sich ableiten aus der Annahme, dass das Anregungsfeld $\vec{B}_1$ bei sehr geringen Frequenzen als quasistatischer Magnetfeldbeitrag aufzufassen ist³. Besonders ästhetisch an diesem Ansatz ist die Tatsache, dass keinerlei Annahmen über die mikroskopischen Details, wie die Rekombinations- und Dissoziationsraten oder die Stärke der relevanten Wechselwirkungen, welche zusammen die genaue Linienform bestimmen, getroffen werden müssen. Die Information über all diese Parameter ist implizit enthalten in den statischen Magnetfeldeffekten, welche als Basis für die Modellierung der Linienform des quasistatischen Magnetfeldeffektes dienen.

Die präsentierten Messungen legen nahe, dass die Resonanzspektren auch bei Anregungsfrequenzen $f \sim 1$ MHz noch Beiträge von Zeeman-Resonanzen enthalten. Bei genauer Kenntnis aller weiteren Signalquellen könnte es gelingen, diese zu isolieren, sodass eine präzise und umfassende Analyse möglich wäre. Dies birgt besonders großes Potential in dreierlei Hinsicht: Zum einen können bei geringsten Anregungsfrequenzen auch mit moderaten Anregungsfeldern besonders hohe Werte von $\frac{B_1}{B_0}$ bzw. $\frac{\Omega_R}{\omega_L}$ erreicht werden, was den Zugang zu extremen Regimes der Licht-Materie-Kopplung bei Raumtemperatur eröffnen würde [119, 236]. Es ist anzunehmen, dass dieses Vorhaben vom Design neuartiger Emittermaterialien mit minimierter Hyperfeinkopplung profitieren würde. Neue Erkenntnisse sind außerdem durch die Konzeption und Durchführung von zeitaufgelösten Resonanzexperimenten zu erwarten, welche sich bisher auf Parameterbereiche konzentrierten, in denen die Hochfeldnäherung gültig ist [86, 153]. Insbesondere wären Messungen der Zeitdynamik der Resonanzsignale im Bereich ultrastarker Anregung von Interesse, welche die Signaturen des Spin-Dicke-Effekts analog zu denjenigen des *spin beating* tragen. Zuletzt könnten Experimente bei niedrigsten Anregungsfrequenzen Aufschluss geben über die Mechanismen, welche zur Desorientierung von Zugvögeln führen, sobald diese Strahlung mit Frequenzen der Größenordnung 1 MHz ausgesetzt sind [20, 218]. Aus diesen Gründen thematisiert der letzte Abschnitt dieses Kapitels experimentelle Befunde, welche auf das Vorhandensein von Zeeman-Resonanzen in geomagnetischen Feldern hinweisen.

³Hier sei angefügt, dass möglicherweise durch ähnliche Argumentation das Auftreten von Maxima der Mikrowellenabsorption bei sehr geringen statischen Magnetfeldern in magnetischen Filmen erklärt werden kann [281]. Die Rolle der Magnetowiderstandskurve übernimmt hier die Magnetisierungskurve. Die reichhaltige Phänomenologie bei Variation der experimentellen Parameter verhindert eine kompakte Beschreibung in dem Rahmen, den Umfang und Kontext dieser Arbeit setzen.

6.3 Hinweise auf Magnetresonanz beim Erdmagnetfeld

Um Magnetresonanz bei einem Resonanzfeld B_{EPR} von der Größe des Erdmagnetfeldes $B_{\text{Erde}} \approx 50 \mu\text{T}$ zu detektieren, muss nach Gl. 3.3 die Anregungsfrequenz $f = 1,4 \text{ MHz}$ betragen. In den vorangegangenen Abschnitten haben wir jedoch gesehen, dass im Spektrum, welches man bei EDMR-Experimenten an d-MEHPPV-OLEDs unter diesen Bedingungen erhält, die entsprechenden Resonanzsignale nicht als zwei getrennte Peaks bei $\pm B_{\text{EPR}}$ zu identifizieren sind.

Der vordringlichste Grund dafür ist die Linienverbreiterung durch die Hyperfeinkopplung, welche die Detektion von Zeeman-Resonanzen für $f \leq 3 \text{ MHz}$ verhindert (siehe Abb. 6.2c) und [212]). Bestimmt man die Linienform des EDMR-Spektrums auf der Grundlage der Hyperfeinfeldverteilungen für d-MEHPPV (siehe Anhang B), so erhält man in Übereinstimmung mit dem Experiment eine Nachweisgrenze von 3–4 MHz, wie in Abbildung 6.13a) verdeutlicht. Der genaue Wert ist abhängig davon, ob die Parameter für die Linienbreiten sowie der R -Wert gemäß [100] oder gemäß der hier erhaltenen Ergebnisse gewählt werden. Für $f = 1,4 \text{ MHz}$ liefert die Simulation, gezeigt in Abb. 6.13b), nur einen einzigen, leicht verbreiterten Peak. Im Experiment überlagert zusätzlich der quasistatische Magnetfeldeffekt für die hier relevanten Frequenzen das Signal eventueller Zeeman-Resonanzen, sodass nicht *a priori* klar ist, ob und in welchem Maße das EDMR-Spektrum noch resonante Beiträge enthält. Zu deren Nachweis bei geomagnetischen Feldern muss also auf indirekte Methoden zurückgegriffen werden.

Sind die Beiträge aufgrund des quasistatischen Effektes sowie anderer nichtresonanter Signalquellen bekannt, so könnte man durch deren bloße Subtraktion vom gesamten

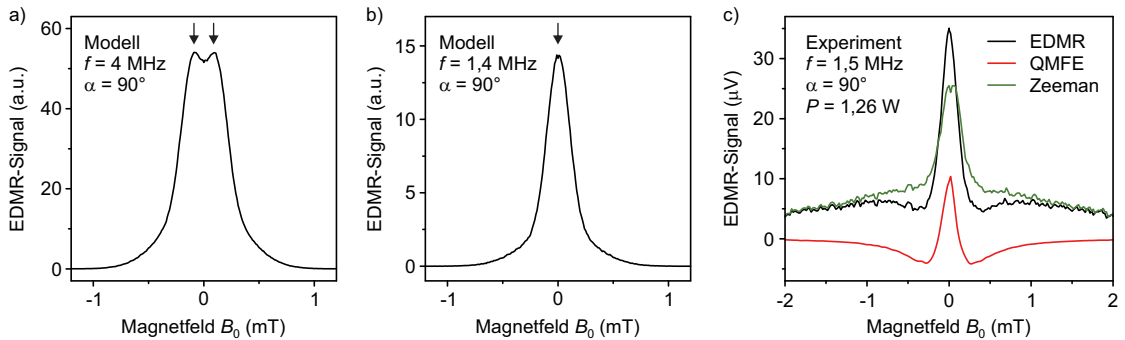


Abbildung 6.13: EDMR-Spektren von d-MEHPPV bei kleinsten Anregungsfrequenzen. a) Simulation des resonanten Anteils der EDMR-Spektren basierend auf der Verteilung der Hyperfeinfelder nach Anhang B für $f = 4 \text{ MHz}$ mit einer Auflösung von $10 \mu\text{T}$. Die Zeeman-Resonanzen, markiert durch Pfeile, sind gerade noch als getrennte Peaks sichtbar. b) Simulation für $f = 1,4 \text{ MHz}$. Aufgrund der endlichen Linienbreite überlagern sich die Resonanzen zu einem einzigen Peak. c) EDMR-Messung bei $f = 1,5 \text{ MHz}$ mit beispielhafter Zerlegung in quasistatischen (rot) und resonanten Anteil (grün). Die Messung wurde bei $P = 1,26 \text{ W}$ und $\alpha = 90^\circ$ durchgeführt.

EDMR-Signal die Beiträge der Zeeman-Resonanzen identifizieren. Allerdings beschränkte sich die bisherige Behandlung des quasistatischen Magnetfeldeffektes auf den Grenzfall $f \rightarrow 0$. Der Verlauf der Effektamplitude hin zu höheren Anregungsfrequenzen, welche vergleichbar oder sogar größer als die inverse Spinkohärenzzeit in d-MEHPPV sind, ist nicht Gegenstand des präsentierten Modells. In gewissen Grenzen kann er experimentell anhand von EDMR-Spektren bestimmt werden (vgl. Abb. 5.10a), bei sehr geringen Frequenzen ist jedoch keine eindeutige Zuordnung der Signalbeiträge mehr möglich.

Dennoch spricht die Entwicklung sowohl der Linienform als auch der Intensität des EDMR-Spektrums mit der Anregungsfrequenz dafür, dass auch um $f = 1$ MHz Zeeman-Resonanzen noch zum Gesamtsignal beitragen. Wie Abb. 6.3 zeigt, nimmt der Grad der Signalinversion mit abnehmender Anregungsfrequenz zu und ist auch bei $f = 0,5$ MHz noch nicht gesättigt. Zudem weist die Intensität des EDMR-Signals eine nicht vollständig monotone Frequenzabhängigkeit auf. Diese Beobachtungen sind konsistent mit der Interpretation, dass das Gesamtsignal zusammengesetzt ist aus einem quasistatischen Beitrag, welcher mit zunehmender Anregungsfrequenz abnimmt, und Zeeman-Resonanzen, deren Intensität mit f anwächst.

Hier sei nochmals erwähnt, dass eine frequenzabhängige Zerlegung des EDMR-Signals in resonante und quasistatische Beiträge Zugriff auf die Verteilung der Spinkohärenzzeiten des Emittermaterials liefern könnte. Dazu ist allerdings zusätzlich die genaue Kenntnis aller weiteren Mechanismen nötig, welche zur Frequenzabhängigkeit der Resonanzintensität bzw. des QMFE beitragen. Eine beispielhafte Zerlegung einer EDMR-Messung an d-MEHPPV bei $f = 1,5$ MHz, $P = 1,26$ W und $\alpha = 90^\circ$ ist in Abb. 6.13c) gegeben. Dabei wurde angenommen, dass die Amplitude des quasistatischen Magnetfeldeffektes bei dieser Anregungsfrequenz auf 50 % ihres Ausgangswertes im Grenzfall $f \rightarrow 0$ abgefallen ist. Zur Bestimmung der Spinkohärenzzeiten müssten derartige Zerlegungen in eindeutiger Art und Weise für eine Reihe von Anregungsfrequenzen durchgeführt und mit einem Modell für die Frequenzabhängigkeit der Zeeman-Resonanzen oder des quasistatischen Magnetfeldeffektes analysiert werden.

Einen zweiten Hinweis auf das Vorliegen von Magnetresonanz beim Erdmagnetfeld liefert die Anisotropie der statischen Magnetfeldeffekte und ihre Reaktion auf oszillierende Magnetfelder. In Abschnitt 4.3 wurde demonstriert, dass die resonante Anregung einer SyPPV-OLED in einem statischen Magnetfeld von $B_0 = 400$ μ T bei $f = 11$ MHz zur Randomisierung der oop-Anisotropie der statischen Magnetfeldeffekte führt. Nichtresonante Anregung bei $f = 280$ MHz hatte dagegen keine derartigen Auswirkungen. Während diese Beobachtungen noch die Möglichkeit eines „Niederfrequenzeffektes“ offen lassen, so liegt es doch nahe, dass das Scrambling der Anisotropie ein resonanter Effekt ist. In diesem Fall wäre der Nachweis der Randomisierung der Anisotropie bei $B_0 = 50$ μ T und $f = 1,4$ MHz nicht nur ein vollständigeres Analogon zu Desorientierungsexperimenten an Zugvögeln [218–220], sondern auch ein indirekter Nachweis dafür, dass in OLEDs Zeeman-Resonanzen bei geomagnetischen Feldern angeregt werden können.

Entsprechende Experimente wurden an einer SyPPV-OLED bei $I = 10$ μ A unter kontinuierlicher Hochfrequenzanregung bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt. Bei konstan-

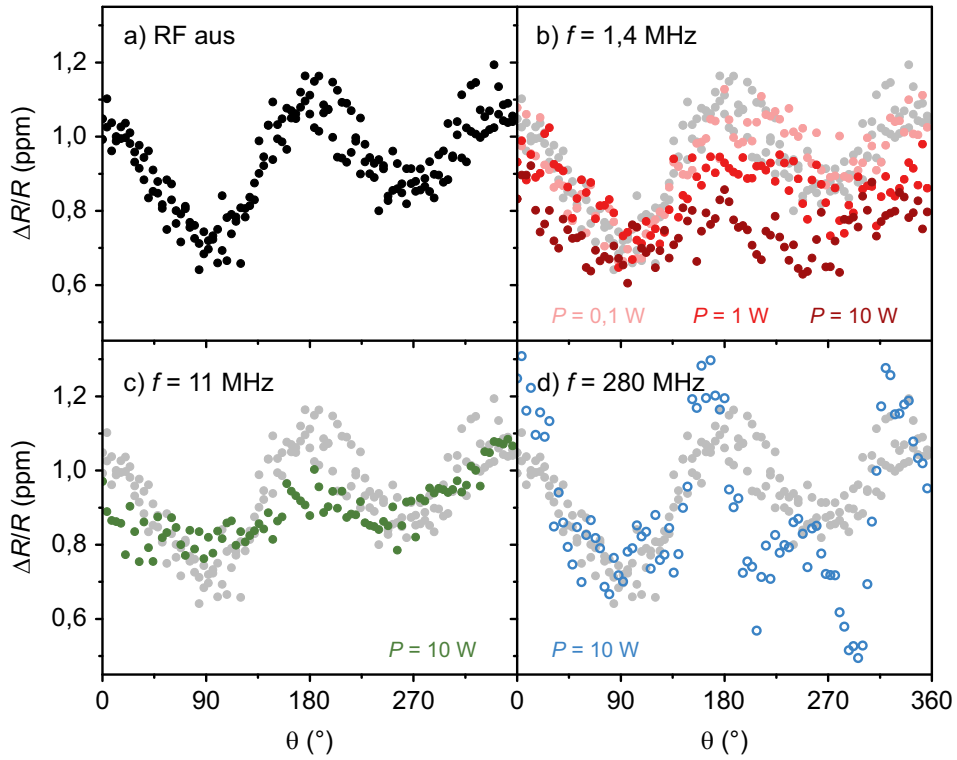


Abbildung 6.14: Randomisierung der Anisotropie einer SyPPV-OLED durch Hochfrequenzanregung bei $B_0 = 50 \mu\text{T}$. a) Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes ohne Hochfrequenzanregung. b) Anisotropie unter kontinuierlicher resonanter Anregung bei $f = 1,4 \text{ MHz}$ für $P = 0,1 \text{ W}$, $P = 1 \text{ W}$ und $P = 10 \text{ W}$. c) Anregung leicht außerhalb der Resonanz bei $f = 11 \text{ MHz}$ und $P = 10 \text{ W}$. d) Nichtresonante Anregung mit $f = 280 \text{ MHz}$ und $P = 10 \text{ W}$.

tem Betrag des statischen externen Magnetfeldes $B_0 = 50 \mu\text{T}$ wurde der Polarwinkel θ variiert und der Magnetowiderstand gemessen. Dabei wurde stets die nominell senkrechte Anregungsgeometrie beibehalten (vgl. die Diskussion in Abschnitt 4.3). Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.14 zusammengefasst. Jede gezeigte Kurve ist das Resultat der Mittelung über 40 einzelne Messungen, für die Referenzkurve ohne Hochfrequenzanregung wurden 80 Kurven gemittelt.

Abbildung 6.14a) zeigt die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes bei $B_0 = 50 \mu\text{T}$. Deutlich ist die zweizählige Anisotropie mit $a \approx 30\%$ ähnlich zu Abb. 4.5c) zu erkennen. Die Asymmetrie zwischen $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 270^\circ$ ist wohl auf eine unvollständige Korrektur des Erdmagnetfeldes mit einem verbleibenden Feld der Größenordnung $3 \mu\text{T}$ zurückzuführen. Regt man die OLED resonant zu B_0 an, d. h. bei $f = 1,4 \text{ MHz}$, so kommt es abhängig von der Anregungsleistung bzw. vom Betrag des Anregungsfeldes B_1 zu einer Abschwächung der Anisotropie. Während für $P = 0,1 \text{ W}$ entsprechend $B_1 \approx 13 \mu\text{T}$ kaum eine Änderung der Winkelabhängigkeit zu erkennen ist, so ist die Anisotropie bei $P = 1 \text{ W}$, $B_1 \approx 41 \mu\text{T}$ oder gar bei $P = 10 \text{ W}$, $B_1 \approx 130 \mu\text{T}$ deutlich reduziert. Zusätzlich kommt es zu einer Verschiebung der Basislinie, welche aufgrund des quasistatischen Ma-

gnetfeldeffektes im Gegensatz zu den Ergebnissen in Abb. 4.22 hin zu kleineren Werten des Magnetowiderstandes erfolgt (vgl. Abb. 4.21c). Auch bei $f = 11$ MHz und $P = 20$ W resultiert eine Abschwächung der Anisotropie, welche allerdings etwas weniger stark ausfällt als für vollständig resonante Anregung. Dies mag ein Hinweis auf die resonante Natur des Prozesses sein, da nach dieser Interpretation der Effekt der Hochfrequenzanregung der Resonanzkurve von SyPPV zentriert um $B_0 = 50$ μ T folgen sollte. Vollständig nichtresonante Anregung mit $f = 280$ MHz führt dagegen nicht zur Randomisierung der Anisotropie, wenn auch zu einem signifikant erhöhten Rauschen.

Um die Aussagekraft der experimentellen Daten angemessen beurteilen zu können, bedarf es einer Diskussion der Relevanz des quasistatischen Magnetfeldeffektes. Nach den oben angeführten Betrachtungen ist dieser bei $f = 1,4$ MHz wohl schon in signifikantem Maße ausgeprägt, sodass Änderungen seiner Linienform oder Amplitude bei Variation von θ zu Artefakten führen können. Dies ist insbesondere relevant, da $\vec{B}_1$ wie bereits diskutiert z -Komponenten aufweist, welche je nach Wert von θ parallel oder senkrecht zu $\vec{B}_0$ stehen. Andererseits lässt Abb. 6.7b) erkennen, dass der quasistatische Magnetfeldeffekt von d-MEHPPV bei $B_0 = 50$ μ T noch nahezu isotrop ist. Umso mehr ist dies für SyPPV mit einer deutlich verbreiterten Linienform zu erwarten. Quantitativ betrachtet würde eine Spannungsänderung aufgrund der Richtungsabhängigkeit des quasistatischen Effektes um 0,1 μ V, welche für $P = 10$ W nicht auszuschließen wäre, bei $I = 10$ μ A und einem nominellen OLED-Widerstand am Betriebspunkt von etwa 240 k Ω eine Widerstandsänderung um etwa 0,05 ppm bedingen. Dies könnte zwar den beobachteten Effekt nicht vollständig erklären, aber doch signifikant dazu beitragen.

Im Grenzbereich zwischen resonanten und quasistatischen Magnetfeldeffekten stellt sich zudem die Frage nach der Richtung des gesamten externen Magnetfeldes $\vec{B}_{\text{tot}}$ für derart geringe Werte von B_0 . Diese bestimmt letztendlich gemäß den Experimenten zur Anisotropie der statischen Magnetfeldeffekte den Wert des Bauteilwiderstandes. Für $\vec{B}_1 \parallel \hat{y}$ und $\theta = 90^\circ$ ist dies aufgrund der verschwindenden in-plane Anisotropie unerheblich. Ist dagegen $\vec{B}_0$ nominell senkrecht zur Probenebene gerichtet ($\theta = 0^\circ$), so wird $\vec{B}_{\text{tot}}$ bei genügend starken Anregungsfeldern teilweise in die Probenebene gezogen, was effektiv die Anisotropie vermindern würde. Ähnliche Überlegungen lassen sich für die z -Komponenten von $\vec{B}_1$ anstellen.

Diese Betrachtungen zeigen, dass die vorliegende Fragestellung und die Anforderungen an die Verlässlichkeit der Datenanalyse die in dieser Arbeit verfügbaren experimentellen Möglichkeiten an ihre Grenzen bringen. Die Ergebnisse liefern starke Indizien dafür, dass tatsächlich resonante Anregung bei $f = 1,4$ MHz zur Randomisierung der Anisotropie bei $B_0 = 50$ μ T führt. Eine derartige Beobachtung könnte als indirekter Nachweis von Zeeman-Resonanzen beim Erdmagnetfeld interpretiert werden und wäre durchaus von biophysikalischer Relevanz. Um diese Hypothese jedoch zweifelsfrei zu verifizieren, ist es nötig zu zeigen, dass die Randomisierung der Anisotropie ein resonanter Effekt ist und dass die Messdaten nicht durch Artefakte aufgrund von Inhomogenitäten von $\vec{B}_1$ und der daraus folgenden Richtungsabhängigkeit quasistatischer und resonanter Signalbeiträge verfälscht werden. Für beide Anforderungen ist ein genaueres Verständnis der Frequenzabhängigkeit des quasistatischen Magnetfeldeffektes essenziell. Neue Erkennt-

nisse diesbezüglich könnte auch die Verwendung anderer Modulationstechniken für die Lock-in-Detektion, wie etwa die Phasenmodulation, oder das maßgeschneiderte Sampling der Lock-in-Daten, etwa bei $B_1 \approx 0$, liefern. Zudem scheint es lohnenswert, in Zukunft Anstrengungen in experimentelle Aufbauten mit erhöhter Magnetfeldhomogenität zu investieren.

Anhand der präsentierten Experimente im Bereich niedrigster Anregungsfrequenz wird deutlich, dass das Zusammenspiel resonanter und quasistatischer Magnetfeldeffekte und die damit verbundene Spinpaardynamik alles andere als trivial sind. Gerade wenn die Larmorfrequenz der Spinpräzession vergleichbar wird mit den inversen Spinrelaxationszeiten T_1 und T_2 , fällt es schwer, eine Intuition für die entstehenden Magnetfeldeffekte zu entwickeln. Daher ist es erforderlich, dieses Parameterregime zusätzlich zum Experiment auch mit numerischen Modellen weiter zu erforschen. Andererseits ist zu erwarten, dass die Fülle von beobachteten Phänomenen, wie die Frequenzabhängigkeit der Magnetresonanz oder das Auftreten und die Entwicklung des quasistatischen Magnetfeldeffektes, durch Vergleich von Experiment und Theorie die noch stringendere Überprüfung von Modellen für die Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern erlauben wird.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt statische, quasistatische und resonante Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden. OLEDs fungieren hier als prototypisches Beispiel für die Materialklasse der organischen Halbleiter, deren Magnetfeldeffekte häufig im Rahmen des Radikalpaarmechanismus interpretiert werden. Auch für die in dieser Arbeit untersuchten OLED-Emittermaterialien, SyPPV, h-MEHPPV, d-MEHPPV und mCP:DMDB-PZ, konnte gezeigt werden, dass die auftretenden Magnetfeldeffekte auf der mT-Skala durch das Radikalpaarmodell der spinabhängigen Rekombination beschrieben werden können. Da organische Leuchtdioden auch bei Raumtemperatur Spinrelaxationszeiten der Größenordnung 1 μ s aufweisen, eignen sie sich hervorragend zur Untersuchung der zugrundeliegenden Spinphysik mit vergleichsweise einfachen experimentellen Mitteln. Als experimentelle Techniken kamen dafür hauptsächlich die Bestimmung der magnetfeldabhängigen Änderung des Bauteilwiderstandes und der Elektrolumineszenz sowie die Magnetresonanz zur Anwendung.

Durch Experimente an den Emittermaterialien MEHPPV und mCP:DMDB-PZ konnten einige zentrale Aspekte des Radikalpaarmodells visualisiert und verifiziert werden. Insbesondere demonstriert die Änderung der Breite des Magnetowiderstandes und der Magnetoelektrolumineszenz bei Deuterierung des Emittermaterials die entscheidende Rolle der Hyperfeinkopplung bei der Entstehung der Magnetfeldeffekte. Dies wird unterstützt durch die Verringerung der Linienbreite der Magnetresonanz bei Reduzierung der Hyperfeinfelder. Weiterhin ist es durch den Einsatz dual emittierender Moleküle möglich, die magnetfeldabhängige Variation der Singulett-Triplett-Balance in der Emitterschicht direkt über die Antikorrelation statischer wie resonanter Magnetfeldeffekte in Fluoreszenz und Phosphoreszenz zu veranschaulichen.

Gegenwärtig konzentrieren sich Anstrengungen aus verschiedenen Forschungsdisziplinen auf die Frage, ob der Radikalpaarmechanismus auch biologische Relevanz besitzt hinsichtlich der Orientierungsfähigkeit von Zugvögeln am Erdmagnetfeld. Im Rahmen dieser Arbeit konnte demonstriert werden, dass OLEDs als Folge ihrer langen Spinrelaxationszeiten eine bemerkenswerte Magnetfeldsensitivität auch auf sehr geringen Feldskalen < 1 mT aufweisen. Folglich sind diese Bauteile geeignet, um Experimente zur Natur des Radikalpaarmechanismus bei geomagnetischen Feldstärken unter kontrollierten Laborbedingungen durchzuführen.

Ein besonderer Fokus liegt daher in dieser Arbeit auf der Richtungsabhängigkeit der statischen Magnetfeldeffekte. So konnte für die fluoreszierenden Emittermaterialien eine Anisotropie mit einem charakteristischen Übergang zwischen zweizähliger und vierzähliger Symmetrie beobachtet werden. Zum ersten Mal gelang es, in einer OLED eine An-

isotropie im Magnetowiderstand bei $B_0 = 50 \mu\text{T}$ nachzuweisen, deren Stärke etwa 30 % beträgt. Begleitet wurden diese Experimente von quantenstatistischen Simulationen im Rahmen des Dichtematrixformalismus. In Kollaboration mit Dr. V. V. Mkhitarian konnte die Phänomenologie der Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte in d-MEHPPV-OLEDs qualitativ reproduziert und eine anisotrope Verteilung der Hyperfeinfelder als ihre Hauptursache identifiziert werden. Darüber hinaus zeigen erste Experimente, dass die Anisotropie der Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden durch hochfrequente Anregung randomisiert werden kann.

Bei der Untersuchung resonanter Magnetfeldeffekte im Bereich niedriger statischer Magnetfelder treten im Falle genügend starker Anregung neben der fundamentalen Zeeman-Resonanz Signaturen weiterer resonanter Übergänge auf. Diese sind auf Multiphotonresonanzen, also Übergänge unter Beteiligung von mehreren Photonen mit gegebenenfalls unterschiedlicher Polarisierung, zurückzuführen. Anhand der experimentellen Charakterisierung im Rahmen der vorliegenden Arbeit lassen sie sich gut in den Kontext der Spinphysik in organischen Halbleitern einbinden. So konnte der Einfluss der Hyperfeinkopplung und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung für die Zweiphotonen- bzw. die Halbfeldresonanz experimentell herausgestellt werden.

Überdies ist das Auftreten zusätzlicher Resonanzen Teil des Übergangs in das Regime ultrastarker Licht-Materie-Wechselwirkung, bei der die Rabi-Frequenz als Indikator für die Stärke der Kopplung mit dem Lichtfeld die Larmorfrequenz der Spinpräzession im statischen Magnetfeld sowie die Relaxationsraten übersteigt. Anzeichen davon finden sich auch in der Veränderung der Linienform der fundamentalen Resonanz. Als Resultat einer Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. C. Boehme und Prof. Dr. P. L. Burn sowie mit Dr. V. V. Mkhitarian konnten sowohl die Entwicklung der Zeeman-Resonanz als auch das Auftreten und Verhalten weiterer resonanter Übergänge im Rahmen des Floquet-Formalismus beschrieben werden, welcher im Kontext der organischen Halbleiter einen neuartigen theoretischen Ansatz darstellt.

Das Vordringen in immer neue Bereiche der Licht-Materie-Wechselwirkung durch Magnetresonanzexperimente bei immer geringeren statischen Feldern wird erschwert durch das Auftreten eines neuen Signalbeitrags bei sehr geringen Anregungsfrequenzen von der Größenordnung 1 MHz. Bei derart langen Periodendauern der Hochfrequenzanregung erfahren die Spinpaare das Anregungsfeld $\vec{B}_1$ als zusätzlichen Beitrag zum gesamten äußeren Feld $\vec{B}_{\text{tot}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$, was zur Entstehung des quasistatischen Magnetfeldeffektes führt. Nachdem ähnliche Signale bereits in chemisch detektierten Magnetresonanzexperimenten beobachtet und analysiert wurden, liefert die vorliegende Arbeit die erste experimentelle Charakterisierung dieses Effektes in OLEDs sowie eine intuitive Modellierung, welche neben der Linienform erstmals auch die Signalamplitude einschließt. Das quantitative Verständnis des quasistatischen Magnetfeldeffektes bietet eine Möglichkeit zur Bestimmung der Stärke des Anregungsfeldes B_1 , wie anhand von weiterführenden Experimenten demonstriert werden konnte. Im Gegensatz zu etablierten Methoden stützt sich dieser Ansatz nicht auf die Analyse der Zeeman-Resonanz.

Die hier vorgestellten Ergebnisse bieten vielfältige Perspektiven und Anknüpfungspunkte für zukünftige Untersuchungen. Im Folgenden sollen einige dieser Ideen kurz skizziert werden. Sinnvoll erscheint eine Gliederung in Themen, welche speziell die Magnetspektroskopie von OLEDs betreffen, Aspekte der Licht-Materie-Wechselwirkung sowie Fragestellungen, die von biophysikalischer Relevanz sein könnten.

Die wesentlichen Ursachen sowohl für statische als auch für resonante Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden scheinen verstanden zu sein. Dennoch entziehen sich einige Details weiterhin der vollständigen Klärung. Beispielhaft zu nennen sind die Werte der Raten, die die Spinpaarkinetik in OLEDs bestimmen, insbesondere die Verhältnisse $\frac{k_T}{k_S}$ bzw. $\frac{d_T}{d_S}$, welche die spinabhängige Dissoziation von Ladungsträgerpaaren zu freien Ladungen bzw. deren spinabhängige Rekombination zu Exzitonen steuern. Durch die simultane Detektion von Magnetowiderstand und Magnetoelektrolumineszenz, ggf. sogar aufgelöst nach der Spinmultiplizität, steht nun eine größere Zahl an Informationskanälen zur Verfügung, als in den meisten anderen Studien herangezogen wird. Großes Potential liegt in der Nutzung dieser Ressourcen auch für zeitaufgelöste Experimente wie die gepulste Magnetresonanz. Über die konsistente Reproduktion der experimentellen Beobachtungen in allen Detektionskanälen durch Modellrechnungen könnte es gelingen, die Vergleichsrelationen zwischen den relevanten Raten und deren Verhältnisse festzulegen. Auch die in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Diskrepanzen der Ergebnisse für verschiedene Detektionskanäle lassen sich einerseits auffassen als Fragestellungen, welche der Lösung bedürfen, andererseits jedoch als Informationsquelle und Testkriterium für die qualitative wie quantitative Modellierung der Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden. Eine besondere Herausforderung für ebendiese Modellierung stellt der Übergang von „effektiven“ Ladungsträgerpaaren, deren Spin-Spin-Wechselwirkungen durch feste Werte D und J charakterisiert sind [119], zu realistisch gewichteten Verteilungen dieser Parameter dar. Hier könnte es sich als nützlich erweisen, Magnetfeldeffekte aus verschiedenen Detektionskanälen, für die Spinpaar-Ensembles mit unterschiedlichen Verteilungen von D und J das Messsignal erzeugen, zu analysieren.

Eine besondere Fülle von Fragestellungen ergibt sich bei der Untersuchung dual emittierender Materialien. Da die Phosphoreszenz durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aktiviert wird, ist zu erwarten, dass in diesen Materialien Signaturen der Spin-Bahn-Kopplung in der Magnetspektroskopie mit einfacheren Mitteln zu beobachten sein werden, als in konventionellen, rein fluoreszierenden Emittern. Die Tatsache, dass die Emittermoleküle in eine Matrix eingebettet sind, wirft Fragen auf bezüglich der Lokalisierung der Komponenten der Ladungsträgerpaare und damit hinsichtlich der effektiven Spin-Spin-Wechselwirkungen und ihrer Auswirkungen auf statische wie resonante Magnetfeldeffekte. Diese Fragestellungen werden gegenwärtig in der Arbeitsgruppe behandelt [211].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind durch die eingesetzten Spulen zur Magnetfelderzeugung auf den Bereich $|B_0| < 30 \text{ mT}$ limitiert. Die dabei beobachteten Magnetfeldeffekte konnten im Rahmen des Radikalpaarmodells interpretiert werden, wobei weitere Beiträge nicht auszuschließen sind. Im Hause durchgeführte Experimente bei kryogenen Temperaturen zeigen bei höheren Feldstärken bis etwa 200 mT

weitere Magnetfeldeffekte, welche zusätzlichen Mechanismen wie der Triplett-Polaron-Wechselwirkung oder der Triplett-Triplett-Annihilation zuzuschreiben sind [59, 180]. Um Magnetfelder dieser Größenordnung auch am hier verwendeten Aufbau zu ermöglichen und so den Anschluss an besagte Ergebnisse aus Tieftemperaturmessungen herzustellen, wäre die Implementation von Wasserkühlung für die Feldspulen zweckmäßig. Dadurch könnte der Einfluss der oben erwähnten Mechanismen an OLEDs mit der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Bauteilstruktur untersucht werden. In diesem Kontext kommt den Parametern Bauteilstrom und Temperatur, welche in der vorliegenden Arbeit keine große Rolle spielten, eine besondere Bedeutung zu. Die Abschätzung der relativen Stärke der jeweiligen Mechanismen stellt einen wichtiger Baustein für die angemessene Modellierung der Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern dar.

Von großer Relevanz, nicht nur im Kontext von organischen Leuchtdioden, ist die korrekte, und im Optimalfall intuitive, Beschreibung der Spinpaardynamik in organischen Halbleitern im Regime kleinster Larmorfrequenzen ω_L . Dies gilt zum einen für statische Probleme, wie das Zustandekommen des *ultra-small magnetic-field effect*, vielmehr aber noch in Gegenwart hochfrequenter Anregungsfelder. Dieser Parameterbereich wurde bisher nur selten untersucht [209, 259]. In vielen Experimenten in dieser Arbeit liegen sowohl die Larmor- als auch die Rabifrequenz Ω_R im Bereich der inversen Spinrelaxationszeiten T_1 und T_2 . Damit stellt sich zwangsläufig die Frage, wodurch die Anregung und – zusätzlich – die Beobachtbarkeit von Magnetresonanz in diesem Parameterregime limitiert wird. Insbesondere wird diese Fragestellung motiviert durch die experimentellen Beobachtungen der Frequenzabhängigkeit der Resonanzintensität und das Auftreten des quasistatischen Magnetfeldeffektes.

Einige weitere offene Fragen im Bereich geringer Larmorfrequenzen verbleiben hinsichtlich des Übergangs zum Regime starker Anregung. Phänomene kollektiver Spindynamik wie der AC-Zeeman-Effekt und der Spin-Dicke-Effekt wurden in OLEDs stets bei $B_0 \approx 3 \text{ mT}$ untersucht [46, 119, 210]. In den vorliegenden Experimenten bei geringeren statischen Feldern treten diese Effekte dagegen trotz des großen Verhältnisses $\frac{B_1}{B_0}$ nicht auf, was wohl auf den Beitrag der Hyperfeinfelder zum quantisierenden Magnetfeld zurückzuführen ist. Um verlässliche Vorhersagen diesbezüglich zu erhalten und das Wechselspiel von B_0 , B_1 und B_{hyp} korrekt zu erfassen, scheint es erstrebenswert, systematische Modellrechnungen durchzuführen. Sollte sich die aufgestellte Hypothese bewahrheiten, so wäre die Synthese von Emitttermaterialien mit zweidimensional ausgedehnten Konjugationspfaden und somit minimierter Hyperfeinkopplung anzustreben. So könnte die Rolle der Hyperfeinfelder experimentell überprüft, das Regime starker Anregung schon bei geringeren Werten von B_1 erreicht und wohl auch die Detektionsgrenze für Zeeman-Resonanzen zu noch geringeren Anregungsfrequenzen verschoben werden.

Organische Leuchtdioden bieten als Materialsystem die Möglichkeit, die Physik der starken und ultrastarken Licht-Materie-Wechselwirkung anhand von magnetischen Dipolübergängen zu untersuchen. Bislang wurde dafür – auch im Falle organischer Halbleiter – hauptsächlich auf elektrische Dipolübergänge zurückgegriffen [47–51, 54, 282]. Wie in Abschnitt 5.2.4 ausgeführt, entstehen in Gegenwart hoher Anregungsfelder hybride Licht-

Materie-Zustände. Ein zeitaufgelöster Ansatz einschließlich der Konzeption geeigneter Pulsfolgen und -formen zur Anregung von resonanter Spinpaardynamik würde Zugriff auf deren Kohärenzeigenschaften bieten. Zudem ist es vorstellbar, dass mit einem weiteren oszillierenden Feld $\vec{B}_2$ resonante Übergänge zwischen den resonanten Zuständen selbst, beispielsweise zwischen den durch den AC-Zeeman-Effekt aufgespaltenen Resonanzlinien, induziert werden können.

Um in tiefere Bereiche der Licht-Materie-Wechselwirkung vorzudringen, empfiehlt es sich auch, verschiedene Konzepte zur Anregung der Magnetresonanz in Betracht zu ziehen. Neben der bereits erfolgreich eingesetzten Miniaturisierung der Bauteile [119, 210] könnten aus der Kernspinresonanz entlehnte Schaltungsdesigns oder die Ausnutzung oszillierender Streufelder von magnetisch geordneten Materialien [281] die Erzeugung hoher Anregungsfelder erleichtern. Zu beiden Ansätzen wurden bereits Vorarbeiten durchgeführt. Es ist zu erwarten, dass diese Methoden zur Erzeugung hoher Anregungsfelder die platzsparende Implementation der eben genannten Experimente erleichtern.

Zuletzt erfordert der Themenkomplex der anisotropen Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden noch beträchtliche experimentelle und theoretische Anstrengungen. Während die wesentlichen Charakteristika durch Simulationen reproduziert und ein grundlegendes Verständnis bezüglich der relevanten Beiträge gewonnen werden konnte, so sind die materialspezifischen Unterschiede in der Ausprägung der Anisotropie noch weitgehend ungeklärt. Insbesondere gelang es bisher nicht, das magnetfeldabhängige Verhalten der Anisotropie in den protonierten Emittermaterialien anhand von Simulationen nachzuvollziehen. Dies ist wohl dem enormen Parameterraum zuzuschreiben, der zur Modellierung der experimentellen Beobachtungen existiert. Neben den Kennzahlen, welche die Anisotropie an sich beschreiben, gilt es auch korrekte Annahmen bezüglich der Spinpaarkinetik zu treffen. Wie oben ausgeführt können die experimentellen Beobachtungen daher als Prüfstein für angenommene Parameterkonfigurationen dienen. Dabei kommt auch der Winkelabhängigkeit der Resonanzlinienbreiten eine wichtige Rolle zu, da diese unmittelbar von der Anisotropie der Hyperfeinfelder beeinflusst wird. Die Erfassung der quantitativen Details durch Modellrechnungen und die weitere experimentelle Untersuchung, etwa für unterschiedliche Ordnungsgrade der Polymerfilme, werden weiterhin verfolgt.

In diesem Zusammenhang wäre es von Interesse, wie bereits in [103] vorgeschlagen, neben der Magnetoolektrolumineszenz auch die Anisotropie der Magnetophotolumineszenz zu untersuchen. Im letzteren Fall liegt keinerlei gerichteter Ladungstransport vor, sodass als einzige makroskopische Quelle der Richtungsabhängigkeit von Magnetfeldeffekten die Morphologie des Polymerfilms verbleibt. Sollte tatsächlich, wie die experimentellen Ergebnisse aus Abschnitt 4.1.3 nahelegen, der Einfluss des Ladungsträgertransports von untergeordneter Natur sein, so wären auch für bloße Polymerfilme anisotrope Magnetfeldeffekte zu erwarten, welche im Wesentlichen identische Charakteristika zu den in dieser Arbeit gezeigten aufweisen. Jedoch stellt die Detektion von Magnetfeldeffekten in der Photolumineszenz fluoreszierender Polymerfilme eine Herausforderung dar, da der Großteil der optisch angeregten Zustände unmittelbar nach der Anregung strahlend zer-

fällt. Die Erzeugung von elektrostatisch gebundenen Ladungsträgerpaaren, welche zu einem Magnetfeldeffekt beitragen könnten, ist dementsprechend äußerst ineffizient. In Filmen aus dual emittierenden Molekülen konnte allerdings Magnetophotolumineszenz nachgewiesen werden [107], sodass für derartige Materialsysteme der Vergleich der Anisotropie in Magnetoелеktrolumineszenz und Magnetophotolumineszenz neue Einsichten liefern könnte.

Die Bestimmung der mikroskopischen Anisotropie der Hyperfeinkopplung, frei von makroskopischer Unordnung, könnte künftig gelingen durch Experimente auf der Ebene einzelner Moleküle oder Aggregate, welche ladungsgetrennte Zustände aufweisen [283, 284]. Vorläufige Ergebnisse weisen auch hier auf Magnetfeldeffekte analog zum Radikalpaarmechanismus hin, welche über die zeitliche Emissionscharakteristik nach optischer Anregung detektiert werden können. Eine Untersuchung der Anisotropie dieser Magnetfeldeffekte wäre realisierbar über die Auswahl von Molekülensembles mit ähnlichen Orientierungen anhand der Anregungspolarisation. Auch dieser Ansatz wird gegenwärtig in der Arbeitsgruppe entwickelt.

Besondere Relevanz kommt schließlich der Randomisierung der Anisotropie durch Hochfrequenzanregung zu, welche im Rahmen dieser Arbeit für $B_0 = 400 \mu\text{T}$ und $B_1 \sim 100 \mu\text{T}$ erstmals gezeigt werden konnte. Vorläufige Ergebnisse weisen auf einen derartigen Effekt auch bei $B_0 = 50 \mu\text{T} \approx B_{\text{Erde}}$ hin, was eine recht weitgehende Analogie zu den Desorientierungsexperimenten an Zugvögeln darstellen würde [18, 218] und ein indirekter Beleg für die Anregung von Zeeman-Resonanzen bei geomagnetischen Feldern wäre. Um diese Resultate zweifelsfrei zu bestätigen, muss nachgewiesen werden, dass das Scrambling der Anisotropie ein resonanter Effekt ist. Gegenwärtig wird dies vor allem durch die Inhomogenität des Anregungsfeldes und die Breite des Resonanzspektrums erschwert. Durch die Entwicklung verbesserter experimenteller Aufbauten und die Verwendung von Emittermaterialien mit geringerer Hyperfeinkopplung sollten diese Probleme zu lösen sein. Zusätzlich muss bei sehr geringen Anregungsfrequenzen, wie zur resonanten Anregung in geomagnetischen Feldern nötig, sichergestellt werden, dass die Winkelabhängigkeit nicht durch die Richtungsabhängigkeit des quasistatischen Magnetfeldeffektes verfälscht wird. Auch hier wird eine verbesserte Magnetfeldhomogenität Abhilfe schaffen. Darüber hinaus bietet sich noch der Ansatz an, die Hyperfeinkopplung durch Kernspinresonanz anstelle von Elektronenspinresonanz zu stören und so möglicherweise die eben genannten Hindernisse zu umgehen.

Eine Leitfrage zukünftiger Experimente sollte sein, ob die Anisotropie der Magnetfeldeffekte in OLEDs bei geomagnetischen Feldern auch durch schwache breitbandige Anregung randomisiert werden kann. Dem liegt die Motivation zugrunde, die Ursache für die experimentellen Beobachtungen in [20] nachzuvollziehen und so der Lösung eines Rätsels näher zu kommen, welches die Menschheit schon Jahrtausende beschäftigt [1–3].

A Hamiltonoperatoren der relevanten Wechselwirkungen

Während für große statische Magnetfelder die Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern qualitativ im Bild der Larmorpräzession der Elektronenspins um eine durch $\vec{B}_0$ dominierte Achse beschrieben werden können, ist eine quantenmechanische Behandlung für die quantitative Modellierung unabdingbar. Dies gilt insbesondere im Regime kleiner B_0 , wo die Spin-Spin-Wechselwirkungen, d. h. die Hyperfeinwechselwirkung, die Dipol-Dipol-Kopplung und die Austauschwechselwirkung, die Präzessions- bzw. Quantisierungsachse signifikant mitbestimmen. Daher sollen in diesem Anhang die Beiträge der in Abschnitt 2.1 eingeführten Wechselwirkungen zum Hamiltonoperator eines Ladungsträgerpaares zusammengefasst werden. Dies beschränkt sich auf die Spinanteile der quantenmechanischen Zustände.

Die quantenmechanischen Operatoren der relevanten Wechselwirkungen können sowohl in der Zwei-Spin-Basis ($|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$) als auch in der Singulett-Triplett-Basis (S, T_0, T_+, T_-) = $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\right)$ formuliert werden. Zwischen beiden vermittelt die Transformationsmatrix

$$\underline{M} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

in dem Sinne, dass ein Operator $\hat{O}$ durch

$$\hat{O}_{ST} = \underline{M}\hat{O}\underline{M}^T \quad (\text{A.2})$$

von der Zwei-Spin- in die Singulett-Triplett-Basis überführt wird. Diese ist auch die für die vorliegende Arbeit bevorzugte Wahl, da die Spinmultiplizität der Ladungsträgerpaare letztendlich die untersuchten Magnetfeldeffekte bestimmt.

In Matrixform sind die nun angeführten Hamiltonoperatoren folgendermaßen zu interpretieren: Die Diagonalelemente geben die Energieeigenwerte der Basiszustände an. Mischungen bzw. Übergänge zwischen verschiedenen Basiszuständen werden durch die Außerdiagonalelemente vermittelt. Dies ist im Rahmen der zeitunabhängigen Störungstheorie bzw. anhand der von Neumann-Gleichung für die Zeitentwicklung der Dichtematrix ersichtlich.

Der Zeeman-Hamiltonoperator für zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen im homogenen Magnetfeld $\vec{B}$ mit identischen, isotropen g -Faktoren für beide Spins schreibt sich in der Zwei-Spin-Basis:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{Zee}} &= \frac{g\mu_B}{\hbar} \left((\hat{\vec{B}} \cdot \hat{\vec{s}}) \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes (\hat{\vec{B}} \cdot \hat{\vec{s}}) \right) \\ &= \frac{g\mu_B}{2} \begin{pmatrix} 2B_z & B_x - iB_y & B_x - iB_y & 0 \\ B_x + iB_y & 0 & 0 & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & 0 & 0 & B_x - iB_y \\ 0 & B_x + iB_y & B_x + iB_y & -2B_z \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (\text{A.3})$$

mit dem dyadischen Produkt $\otimes$, dem Spinoperator $\hat{\vec{s}} = \frac{\hbar}{2}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ sowie den Einheits- und Pauli-Matrizen

$$\mathbb{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.\quad (\text{A.4})$$

Die Transformation in die Singulett-Triplett-Basis liefert

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{Zee,ST}} &= \underline{M} \hat{H}_{\text{Zee}} \underline{M}^T \\ &= \frac{g\mu_B}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}(B_x + iB_y) & \sqrt{2}(B_x - iB_y) \\ 0 & \sqrt{2}(B_x - iB_y) & 2B_z & 0 \\ 0 & \sqrt{2}(B_x + iB_y) & 0 & -2B_z \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (\text{A.5})$$

Aus der Struktur von $\hat{H}_{\text{Zee,ST}}$ ist ersichtlich, dass ein äußeres Magnetfeld in z -Richtung zu einer energetischen Verschiebung der Zustände T_+ und T_- führt. Ein äußeres Feld transversal zur Quantisierungsachse $\hat{z}$ hat dagegen eine Mischung der Triplettzustände zur Folge.

Sind die g -Faktoren der beiden Spins unterschiedlich, $g_1 \neq g_2$, so resultiert aus einer analogen Behandlung der Δg -Effekt, welcher auch Mischterme zwischen den Zuständen S und T_0 hervorruft:

$$\hat{H}_{\Delta g} = \frac{\mu_B}{\hbar} \left((g_1 \hat{\vec{B}} \cdot \hat{\vec{s}}) \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes (g_2 \hat{\vec{B}} \cdot \hat{\vec{s}}) \right).\quad (\text{A.6})$$

Aufgrund der Hyperfeinkopplung erfahren die Spins an verschiedenen Orten unterschiedliche Magnetfelder. Dies führt auf den Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{hyp}} &= \frac{g\mu_B}{\hbar} \left((\hat{\vec{B}}_{\text{hyp},1} \cdot \hat{\vec{s}}) \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes (\hat{\vec{B}}_{\text{hyp},2} \cdot \hat{\vec{s}}) \right) \equiv \frac{g\mu_B}{\hbar} \left((\hat{\vec{B}}_{\text{h},1} \cdot \hat{\vec{s}}) \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes (\hat{\vec{B}}_{\text{h},2} \cdot \hat{\vec{s}}) \right) \\ &= \frac{g\mu_B}{2} \begin{pmatrix} B_{\text{h},z,1} + B_{\text{h},z,2} & B_{\text{h},x,1} - iB_{\text{h},y,1} & B_{\text{h},x,2} - iB_{\text{h},y,2} & 0 \\ B_{\text{h},x,1} + iB_{\text{h},y,1} & -B_{\text{h},z,1} + B_{\text{h},z,2} & 0 & B_{\text{h},x,2} - iB_{\text{h},y,2} \\ B_{\text{h},x,2} + iB_{\text{h},y,2} & 0 & B_{\text{h},z,1} - B_{\text{h},z,2} & B_{\text{h},x,1} - iB_{\text{h},y,1} \\ 0 & B_{\text{h},x,2} + iB_{\text{h},y,2} & B_{\text{h},x,1} + iB_{\text{h},y,1} & -B_{\text{h},z,1} - B_{\text{h},z,2} \end{pmatrix},\end{aligned}\quad (\text{A.7})$$

der in der Singulett-Triplett-Basis folgende Form hat:

$$\hat{H}_{\text{hyp,ST}} = \frac{g\mu_B}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\Delta B_{h,z} & \frac{\Delta B_{h,x} + i\Delta B_{h,y}}{\sqrt{2}} & \frac{-\Delta B_{h,x} + i\Delta B_{h,y}}{\sqrt{2}} \\ -\Delta B_{h,z} & 0 & \frac{\Sigma B_{h,x} + i\Sigma B_{h,y}}{\sqrt{2}} & \frac{\Sigma B_{h,x} - i\Sigma B_{h,y}}{\sqrt{2}} \\ \frac{\Delta B_{h,x} - i\Delta B_{h,y}}{\sqrt{2}} & \frac{\Sigma B_{h,x} - i\Sigma B_{h,y}}{\sqrt{2}} & \Sigma B_{h,z} & 0 \\ \frac{-\Delta B_{h,x} - i\Delta B_{h,y}}{\sqrt{2}} & \frac{\Sigma B_{h,x} + i\Sigma B_{h,y}}{\sqrt{2}} & 0 & -\Sigma B_{h,z} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

Dabei ist $\Delta B_i = B_{i,1} - B_{i,2}$ und $\Sigma B_i = B_{i,1} + B_{i,2}$. Man erkennt, dass Differenzen in den Hyperfeinfeldern entlang der Quantisierungsachse Übergänge zwischen S und T_0 induzieren. Das bloße Vorhandensein von transversalen Hyperfeinfeldern mischt die Tripletzustände untereinander, während Differenzen in den transversalen Hyperfeinfeldern zu Übergängen zwischen S und T_+ bzw. T_- führen. Dies ist die Grundlage für das Schema in Abb. 2.9a).

Zusätzlich zu diesen Argumenten muss beachtet werden, dass die Effizienz der Mischung zwischen zwei Zuständen mit zunehmender Energiedifferenz $E_f - E_i$ der beiden Zustände, welche aus der Gesamtstärke aller beteiligten Wechselwirkungen resultiert, abnimmt. So wird beispielsweise die Spinnmischung zwischen S und T_+ unterdrückt, wenn ein starkes externes Magnetfeld $\vec{B}_0 \parallel \hat{z}$ angelegt wird, da die Energieaufspaltung zwischen S und T_+ gemäß Gl. A.5 ansteigt. Übergänge zwischen S und T_0 dagegen bleiben davon unbeeinflusst, da die beiden Zustände auch in der Gegenwart von $\vec{B}_0$ unter Vernachlässigung der Dipol-Dipol- und der Austauschwechselwirkung isoenergetisch bleiben.

Der Hamiltonoperator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Spins $\hat{s}_1$ und $\hat{s}_2$ mit dem Operator des Verbindungsvektors $\hat{r} = (x, y, z)$ lässt sich unter Verwendung der Dipol-Dipol-Kopplungskonstante $D = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{4\pi r^3}$ schreiben als

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{dip}} &= \frac{D}{\hbar^2} \left(\hat{s}_1 \otimes \hat{s}_2 - 3 \frac{(\hat{r} \cdot \hat{s}_1) \otimes (\hat{r} \cdot \hat{s}_2)}{r^2} \right) \\ &= \frac{D}{4} \left(\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - 3 \begin{pmatrix} z^2 & z(x-iy) & z(x-iy) & (x-iy)^2 \\ z(x+iy) & -z^2 & x^2+y^2 & -z(x-iy) \\ z(x+iy) & x^2+y^2 & -z^2 & -z(x-iy) \\ (x+iy)^2 & -z(x+iy) & -z(x+iy) & z^2 \end{pmatrix} \right). \quad (\text{A.9}) \end{aligned}$$

Die Transformation in die Singulett-Triplett-Basis ergibt

$$\hat{H}_{\text{dip,ST}} = \frac{D}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + 3 \frac{z^2 - x^2 - y^2}{r^2} & -\sqrt{2} \frac{3z(x+iy)}{r^2} & \sqrt{2} \frac{3z(x-iy)}{r^2} \\ 0 & -\sqrt{2} \frac{3z(x-iy)}{r^2} & 1 - \frac{3z^2}{r^2} & -3 \frac{x^2 - y^2 - 2ixy}{r^2} \\ 0 & \sqrt{2} \frac{3z(x+iy)}{r^2} & -3 \frac{x^2 - y^2 + 2ixy}{r^2} & 1 - \frac{3z^2}{r^2} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.10})$$

Folglich hat die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwei Effekte: Sie bedingt eine Mischung der Tripletzustände untereinander, während S abgekoppelt bleibt. Gleichzeitig resultiert eine Energieverschiebung der Tripletzustände, abhängig von der Ausrichtung des Verbindungsvektors $\vec{r}$. Dementsprechend beeinflusst die Dipol-Dipol-Wechselwirkung indirekt auch die Singulett-Triplett-Mischung.

Für die Austauschwechselwirkung gilt:

$$\hat{H}_{\text{exc}} = -\frac{1}{2}J\mathbb{1} \otimes \mathbb{1} - \frac{2}{\hbar^2}J\langle \hat{\vec{s}} \otimes \hat{\vec{s}} \rangle = \begin{pmatrix} -J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -J & 0 \\ 0 & -J & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -J \end{pmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

In der Singulett-Triplett-Basis ist der Hamiltonoperator diagonal,

$$\hat{H}_{\text{exc,ST}} = \begin{pmatrix} J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -J & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -J & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -J \end{pmatrix}, \quad (\text{A.12})$$

sodass die Austauschwechselwirkung keine Mischterme zwischen Zuständen hervorruft. Entscheidend sind hier die Diagonalelemente, welche zu Energieverschiebungen führen: Für $J > 0$ sind die Triplettzustände gegenüber dem Singulettzustand um $2J$ energetisch begünstigt. Bei bereits vorhandener Spinnmischung führt dies zu einer Anpassung der Energiedifferenzen zwischen den Zuständen, sodass trotz der diagonalen Struktur ein Effekt auf die Mischung resultieren kann.

Magnetresonanz schließlich wird durch ein oszillierendes Magnetfeld $\vec{B}_1(t)$, welches gewöhnlich senkrecht auf $\vec{B}_0 \parallel \hat{z}$ steht, angeregt. Sind die g -Faktoren der beiden beteiligten Ladungsträgerspins gleich, so erhält man analog zu Gl. A.5 in der Singulett-Triplett-Basis

$$\hat{H}_{1,\text{ST}} = \frac{g\mu_B}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_{1,x}(t) + iB_{1,y}(t) & B_{1,x}(t) - iB_{1,y}(t) \\ 0 & B_{1,x}(t) - iB_{1,y}(t) & 0 & 0 \\ 0 & B_{1,x}(t) + iB_{1,y}(t) & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.13})$$

Die Hochfrequenzanregung vermittelt also nur zwischen T_0 und T_+ bzw. T_0 und T_- . Die Ankopplung an den Singulettzustand und damit ein beobachtbares Magnetresonanzsignal erfolgt erst durch die hyperfeinfeldinduzierte Spinnmischung, sodass letztendlich Abb. 2.13 resultiert. Lässt man verschiedene g -Faktoren g_1, g_2 zu, so existieren zusätzlich noch Matricelemente, die S an T_+ und T_- koppeln.

Für parallele Anregung, $\vec{B}_1 \parallel \vec{B}_0 \parallel \hat{z}$, sieht man dagegen leicht, dass keinerlei Übergänge erlaubt sind. Lediglich bei unterschiedlichen g -Faktoren ergibt sich ein Mischkanal zwischen S und T_0 analog zum statischen Δg -Effekt.

Im Gegensatz zu statischen Magnetfeldern ($\omega = 0$) kann das mit einer endlichen Kreisfrequenz ω oszillierende Anregungsfeld $\vec{B}_1$ Energiequanten $\hbar\omega$ zur Verfügung stellen. Daher sinkt die Übergangsrate nicht mit der Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand $E_f - E_i$ sondern mit der Verstimmung $\Delta = E_f - E_i - \hbar\omega$.

B Einfluss der Hyperfeinfelder auf die Linienform der Magnetresonanz

In diesem Abschnitt soll ein Modell vorgestellt werden, welches auf Basis der Hyperfeinfeldverteilungen für ein bestimmtes Material das Magnetresonanzspektrum berechnet. Zunächst erfolgt ein Einblick in den numerischen Ansatz des Modells, bevor einige Vorhersagen und deren Relevanz im Kontext der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente besprochen werden.

Modellierung der Magnetresonanzspektren

Der Code für das zu beschreibende Modell ist in der Programmiersprache Python verfasst und wurde in Zusammenarbeit mit Felix Braun entwickelt. Die Grundidee ist, basierend auf realistischen Verteilungen der Hyperfeinfeldkomponenten $B_{\text{hyp},i}$ mit $i \in \{x, y, z\}$ die Resonanzbedingung Gl. 3.3 zu lösen:

$$hf = g\mu_B |\vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{hyp}}|. \quad (\text{B.1})$$

Dies geschieht numerisch, indem bei fester Ausrichtung des äußeren Magnetfeldes $\vec{B}_0$ und gegebener Anregungsfrequenz f zu jeder Realisation von $\vec{B}_{\text{hyp}} = (B_{\text{hyp},x}, B_{\text{hyp},y}, B_{\text{hyp},z})$ diejenigen Werte $B_0 = B_{\text{EPR}}$ bestimmt werden, für die die Resonanzbedingung erfüllt ist. Je nach Wahl von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_{\text{hyp}}$ gibt es maximal zwei Lösungen, die sich im Allgemeinen nicht nur durch das Vorzeichen unterscheiden. Um die Effizienz der Anregung für verschiedene Ausrichtungen von $\vec{B}_1$ zu $\vec{B}_s = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{hyp}}$ zu berücksichtigen, wird eine Richtung des Anregungsfeldes definiert und für jede Lösung von Gl. 3.3 der Winkel zwischen $\vec{B}_1$ und $\vec{B}_s$ berechnet. Bildet man das Histogramm über alle Realisierungen von $\vec{B}_{\text{hyp}}$ und gewichtet jede Eintragung mit $\cos^2(\frac{\vec{B}_1 \cdot \vec{B}_s}{B_1 B_s})$, so erhält man ein idealisiertes Magnetresonanzspektrum.

Um realistische Ergebnisse zu erhalten, werden für jede Hyperfeinfeldkomponente gaußförmige Verteilungen gemäß Gl. 3.6 mit $\mu = 0$ angenommen. Für die Standardabweichung σ wird je nach Material ein Wert aus Tab. 3.1 eingesetzt. Um ein Resonanzspektrum mit zwei Komponenten für Elektronen und Löcher nachzubilden, werden N_{tot} Iterationen durchgeführt, wobei $N_{\text{tot}} \frac{R}{R+1}$ auf $\sigma = \Delta B_1$ und $N_{\text{tot}} \frac{1}{R+1}$ auf $\sigma = \Delta B_2$ entfallen. Wir wollen uns hier auf isotrope Hyperfeinfeldverteilungen beschränken.

So erhält man bei $N_{\text{tot}} = 1 \cdot 10^7$, einem Magnetfeldbereich von -15 bis 15 mT mit Schrittweite $10 \mu\text{T}$, $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$ und den experimentell erhaltenen Parametern für h-MEHPV ($\Delta B_1 = 0,86$ mT, $\Delta B_2 = 0,19$ mT und $R = 2,5$) innerhalb von etwa 30 Sekunden das

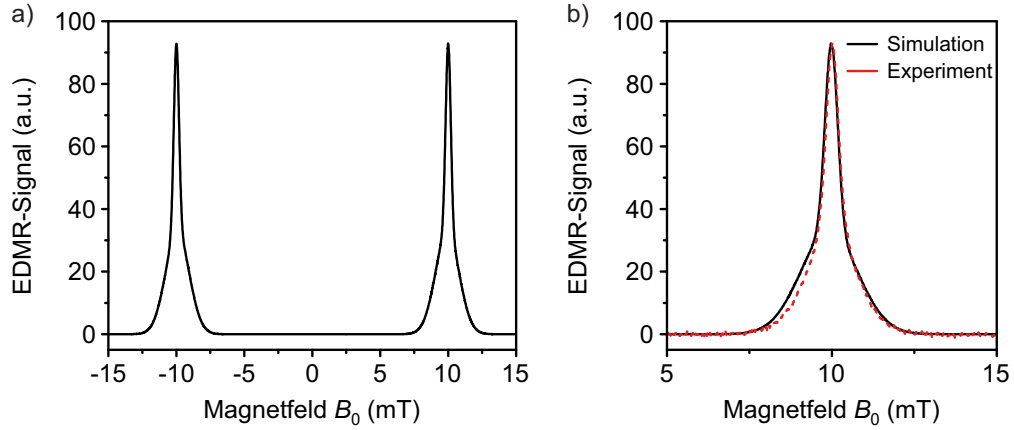


Abbildung B.1: Modellrechnung zum Resonanzspektrum von h-MEHPPV. a) Simulation für $f = 280$ MHz und $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$ mit den Parametern aus Tab. 3.1. b) Vergleich der simulierten Resonanzlinie (schwarz) mit dem experimentellen Ergebnis für $P = 1,26$ W (rot).

in Abbildung B.1a) gezeigte Resonanzspektrum. Dieses ist insofern idealisiert, als der Einfluss der Dipol-Dipol- und der Austauschwechselwirkung sowie eine eventuelle Anisotropie der Hyperfeinfeldverteilungen völlig vernachlässigt wird.

Ergebnisse

Bei genauerer Betrachtung der Resonanzlinie fällt auf, dass in der Modellrechnung eine signifikante Asymmetrie zu beobachten ist. Dies ist eine Konsequenz der Komponenten von $\vec{B}_{\text{hyp}}$, welche transversal zu $\vec{B}_0$ gerichtet sind, und tritt besonders deutlich zu Tage, wenn $B_0 \gg |B_{\text{hyp}}|$ nicht mehr erfüllt ist. Im Gegensatz zu den longitudinalen Komponenten erhöhen transversale Hyperfeinfeldern stets den Betrag des Gesamtfeldes, welches ein gegebener Ladungsträgerspin erfährt, sodass das externe Feld zur Erfüllung der Resonanzbedingung abgesenkt wird. Mit zunehmenden transversalen Hyperfeinfeldkomponenten bzw. abnehmender Anregungsfrequenz resultiert also eine Verzerrung sowie eine Verschiebung des Resonanzspektrums zum Magnetfeld-Nullpunkt hin. Für die Ladungsträgerspezies, welche die größeren Hyperfeinfeldern erfährt, ist dieser Effekt stärker ausgeprägt, mit der Folge dass sich auch die beiden Gaußkurven der Resonanzlinie gegeneinander verschieben.

Diese Effekte lassen sich durch eine Modifikation der Anpassungsfunktion Gl. 3.7 quantifizieren. Durch Einführung eines eigenen Parameters für das Zentrum jeder der beiden Gaußkurven erhält man:

$$DG_{2c}(B_0) = y_0 + \frac{A}{\Delta B_1 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(B_0 - B_{\text{EPR},1})^2}{2\Delta B_1^2}\right) + \frac{A}{R\Delta B_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(B_0 - B_{\text{EPR},2})^2}{2\Delta B_2^2}\right). \quad (\text{B.2})$$

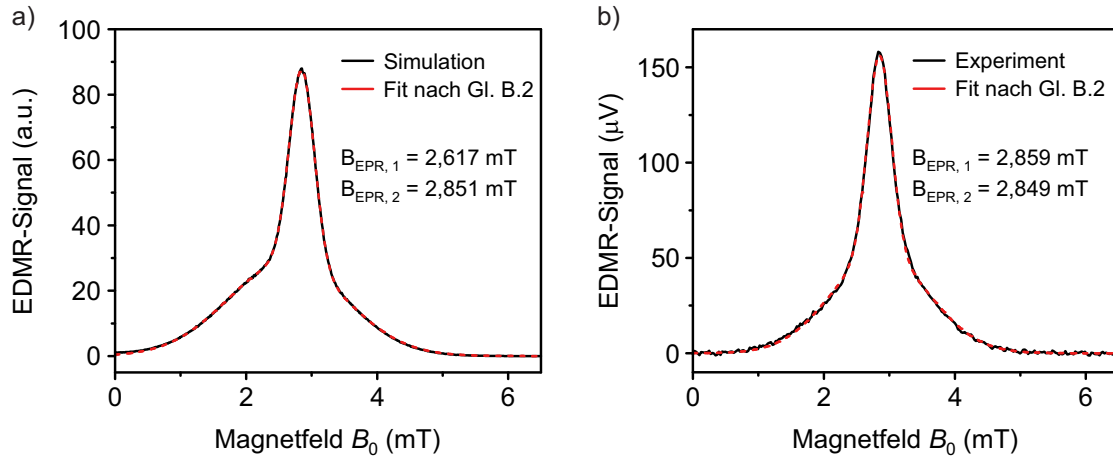


Abbildung B.2: Verschiebung der Resonanzkurven von h-MEHPPV bei $f = 80 \text{ MHz}$. a) Simuliertes EPR-Spektrum mit Anpassung durch Gl. B.2. Die Resonanzpositionen der breiten und der schmalen Komponente sind angegeben. b) Experimentell bei $P = 1,26 \text{ W}$ bestimmtes EDMR-Spektrum. Die Verschiebungen der Resonanzlinien haben für Simulation und Experiment unterschiedliche Vorzeichen.

Die Anpassung des simulierten EPR-Spektrums mit dieser Funktion liefert folgende Parameter: $B_{\text{EPR},1} = 9,934 \text{ mT}$, $B_{\text{EPR},2} = 10,004 \text{ mT}$, $\Delta B_1 = 0,863 \text{ mT}$, $\Delta B_2 = 0,190 \text{ mT}$ und $R = 2,48$. Mit dem für $g = 2$ berechneten Resonanzfeld von $B_{\text{EPR}} = 10,003 \text{ mT}$ ergibt sich also eine Verschiebung des breiten Anteils um etwa $70 \mu\text{T}$. Bemerkenswert ist, dass die restlichen Fitparameter dennoch mit großer Genauigkeit die Startwerte reproduzieren. Dies gilt mit $\Delta B_1 = 0,865 \text{ mT}$, $\Delta B_2 = 0,190 \text{ mT}$ und $R = 2,48$ auch für die Anpassung mit Gl. 3.7.

Die Situation ändert sich nur geringfügig bei weiterer Reduktion der Anregungsfrequenz. Auch bei $f = 80 \text{ MHz}$, dem geringsten sinnvollen Wert, bevor der Überlapp beider Resonanzpeaks die Anpassung erschwert, weichen die mit Gl. B.2 bzw. Gl. 3.7 extrahierten Linienbreiten weniger als 5 % bzw. 7 % von den Eingangsparametern ab, obwohl die Verschiebung des breiten Anteils bereits $240 \mu\text{T}$ gegenüber dem berechneten Wert von $2,858 \text{ mT}$ beträgt. Der schmale Teil des Resonanzspektrums ist aufgrund der geringeren Hyperfeinfelder deutlich weniger stark betroffen ($7 \mu\text{T}$ für $f = 80 \text{ MHz}$). Der R -Wert sinkt um etwa 10 % auf $R = 2,24$, da für große transversale Hyperfeinfeldkomponenten und $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$ das gesamte statische Feld $\vec{B}_s$ mit sinkendem B_0 im Allgemeinen einen kleineren Winkel zu $\vec{B}_1$ einnimmt. Infolge der somit weniger effizienten Anregung wird dann die breite Komponente des Resonanzspektrums unterdrückt. Stets kann aber die erhaltene Linienform mit größter Genauigkeit durch Gl. B.2 beschrieben werden, wie Abbildung B.2a) demonstriert. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass es trotz des Einflusses der transversalen Hyperfeinfeldkomponenten gerechtfertigt ist, die Linienform durch die Summe zweier Gaußkurven zu modellieren. Zudem entstehen keine signifikanten Fehler durch die Extraktion der Parameter ΔB_1 , ΔB_2 und R , wenn das Resonanzfeld von der Größenordnung 10 mT ist.

Wie die Abbildungen B.1b) und B.2b) verdeutlichen, scheinen die eben beschriebenen Effekte im Experiment nicht im gleichen Maße realisiert zu sein. Zwar stimmt das simulierte Resonanzspektrum gut mit dem experimentell bei $f = 280$ MHz und $P = 1,26$ W erhaltenen EDMR-Spektrum von h-MEHPPV überein. Die Anpassung mit Gl. B.2 liefert jedoch eine Verschiebung der breiten gegenüber der schmalen Komponente von nur $16 \mu\text{T}$. Für geringe Anregungsfrequenzen beobachtet man sogar eine Umkehrung der Verschiebung. So ergibt sich für $f = 80$ MHz ein Versatz von $-10 \mu\text{T}$.

Diese Diskrepanz zwischen Modell und experimentellen Beobachtungen ist gegenwärtig nicht erklärbar. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Dipol-Dipol- und die Austauschwechselwirkung sowie die Anisotropie der Hyperfeinfeldverteilungen, welche hier vernachlässigt sind, eine Rolle spielen.

Für Realisierungen mit großen transversalen Hyperfeinfeldkomponenten hat Gl. 3.3 bei kleinen Anregungsfrequenzen keine Lösung mehr. Dementsprechend sinkt die Zahl der zum Resonanzspektrum beitragenden Ladungsträgerpaare und damit auch dessen Fläche mit abnehmender Frequenz f . Dieser Umstand ist auch im vorliegenden Modell enthalten, sodass eine Abschätzung getroffen werden kann, in welcher Weise dieser Effekt die Frequenzabhängigkeit der Resonanzfläche oder -intensität beeinflusst. In Abbildung B.3 ist für $N_{\text{tot}} = 1 \cdot 10^7$ und $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$ die normierte Fläche des Spektrums (a) bzw. dessen normierte Intensität (b) als Funktion der Anregungsfrequenz aufgetragen. Dazu wurden Hyperfeinfeldverteilungen generiert, die diejenigen von h-MEHPPV und d-MEHPPV anhand der Parameter aus Tab. 3.1 imitieren.

Für h-MEHPPV bleibt die Fläche des Resonanzspektrums bis etwa $f = 80$ MHz unverändert, bevor sie für geringere Frequenzen abfällt und bei etwa $f = 25$ MHz die Hälfte

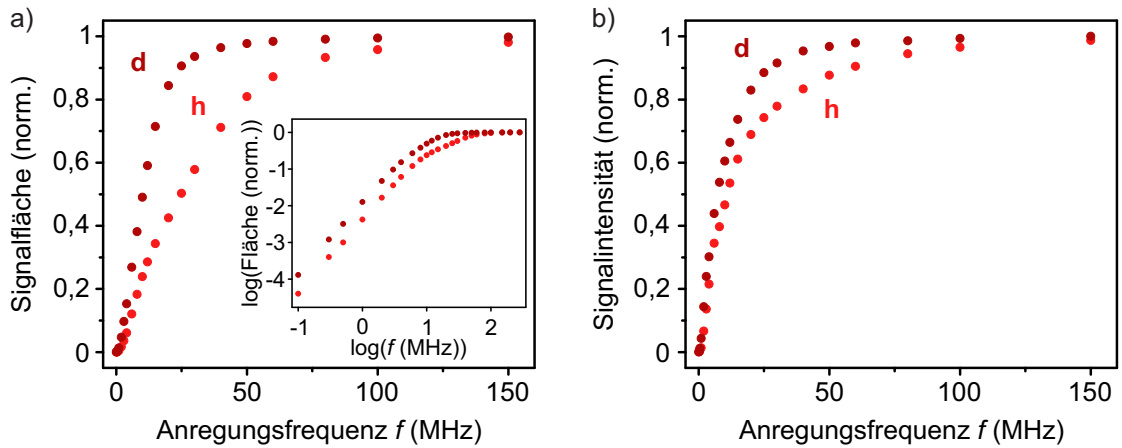


Abbildung B.3: Modellierter Verlauf der Fläche und der Intensität des Resonanzspektrums mit der Anregungsfrequenz. a) Frequenzabhängigkeit der normierten Fläche des Resonanzspektrums. Das Inset zeigt eine doppel-logarithmische Darstellung. b) Normierte Resonanzintensität als Funktion der Frequenz. Die Normierung erfolgte auf die Werte im Grenzfalle unendlicher Anregungsfrequenz. Alle Rechnungen wurden mit $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$ durchgeführt. Die Ergebnisse für h-MEHPPV sind hellrot, diejenigen für d-MEHPPV dunkelrot gefärbt.

ihres ursprünglichen Wertes erreicht hat. Die Resonanzintensität ist bei etwa 11 MHz auf die Hälfte abgesunken. Der niedrigere Wert ist vor allem auf den Überlapp der Resonanzen bei positiven und negativen Magnetfeldern zurückzuführen. Aufgrund der geringeren Hyperfeinfelder sind diese Werte in d-MEHPPV zu noch kleineren Frequenzen hin verschoben: Bis etwa $f = 30$ MHz bleibt die Fläche konstant, bei etwa $f = 10$ MHz hat sie sich halbiert. Für die Intensität ist dies bei etwa 7 MHz der Fall. Für sehr geringe Anregungsfrequenzen ~ 1 MHz strebt die Fläche gemäß einem Potenzgesetz gegen null, wie die doppelt-logarithmische Darstellung im Inset in Abb. B.3a) zeigt.

Eine weitere Anwendung des Modells liegt in der Bestimmung der Grenzfrequenz, bis zu welcher für gegebene Hyperfeinfeldverteilungen, also für ein bestimmtes Material, die Zeeman-Resonanzen bei $\pm B_{\text{EPR}}$ noch als getrennte Peaks auflösen sind. Entsprechende Modellrechnungen für den Fall senkrechter Anregung sind für SyPPV, h-MEHPPV und d-MEHPPV in Abbildung B.4 aufgeführt.

Es wird deutlich, dass im untersuchten Frequenzbereich die Stärke der Hyperfeinfelder die Auflösungsgrenze der Zeeman-Resonanzen bestimmt: In den protonierten Materialien liegt diese um $f = 8$ MHz, in d-MEHPPV bei etwa 4 MHz. Im Experiment konnten jedoch noch geringere Werte erzielt werden: So gelang nach Optimierung der Messparameter für SyPPV die Trennung der Zeeman-Resonanzen bei $f = 5,5$ MHz [89], für d-MEHPPV sogar bei $f = 3,2$ MHz (siehe [212] und Abschnitt 6.1.2), obwohl in der Realität der quasistatische Magnetfeldeffekt als positiver Beitrag um $B_0 = 0$ mT hinzukommt. Wieder ist hier der Verweis auf die Spin-Spin-Wechselwirkungen und die Anisotropie der Hyperfeinfelder geboten.

Aus einem weiteren Grund ist vorstellbar, dass die hier ausgeführte Behandlung die Nachweisgrenze überschätzt: Anregungsfrequenzen der Größenordnung 3 MHz sind vergleichbar mit den typischen inversen Spinkohärenzzeiten in organischen Halbleitern. Die-

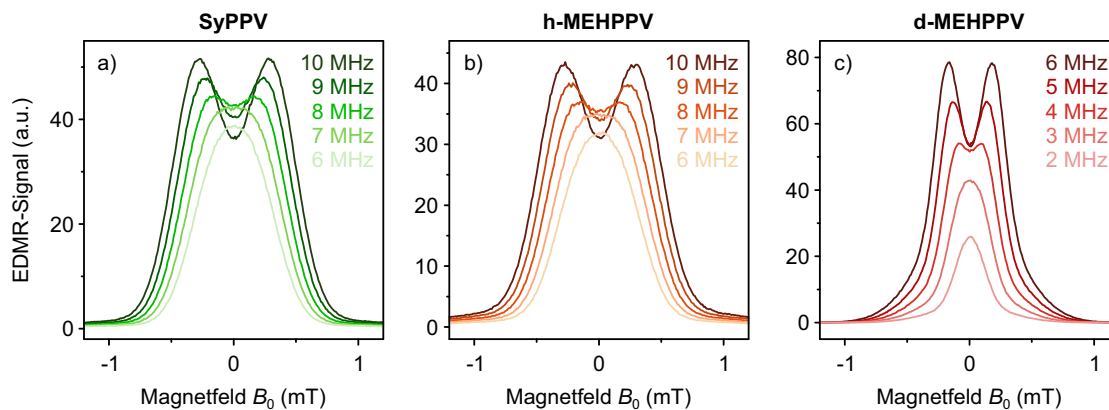


Abbildung B.4: Simulation der Resonanzlinienform für SyPPV (a), h-MEHPPV (b) und d-MEHPPV (c) im Bereich niedrigster Anregungsfrequenzen. In SyPPV und h-MEHPPV können die Zeeman-Resonanzen noch bis $f = 8$ MHz als getrennte Peaks identifiziert werden, in d-MEHPPV liegt die Nachweisgrenze bei etwa 4 MHz.

se sind unter anderem von Fluktuationen der Hyperfeinwechselwirkung bestimmt. Nun tragen jedoch vor allem Ladungsträgerpaare mit Kohärenzzeiten größer als die Periode der Hochfrequenzanregung zum Signal der Zeeman-Resonanzen bei. Daher könnte sich die Gewichtung des Resonanzspektrums bei niedrigen Anregungsfrequenzen zugunsten der schmalen Linie verlagern und R absinken, was zur besseren Unterscheidbarkeit der Zeeman-Peaks bei $\pm B_{\text{EPR}}$ führte.

Da in dem beschriebenen Ansatz zur Modellierung der Magnetresonanz die Effizienz der hochfrequenten Anregung in Abhängigkeit der relativen Ausrichtung von $\vec{B}_s$ und $\vec{B}_1$ für jede einzelne Konfiguration der Hyperfeinfelder berücksichtigt ist, kann damit prinzipiell auch die im Experiment realisierte Variation des Winkels α zwischen $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$ untersucht werden. Dazu werden die Magnetresonanzspektren von h-MEHPPV und d-MEHPPV, welche deutlich unterschiedliche Linienformen aufweisen, mit den Parametern aus Tab. 3.1 imitiert und α in 15° -Schritten variiert. In Abbildung B.5 sind die entsprechenden Ergebnisse im Bereich des Hochfeldlimits ($f = 280$ MHz) und im Regime $B_0 \sim B_{\text{hyp}}$ ($f = 22$ MHz) zusammengefasst.

Wie erwartet sinkt die Resonanzintensität in allen Fällen für $\alpha \rightarrow 0^\circ$ deutlich ab. Im Gültigkeitsbereich des Hochfeldlimits (a, c), welcher einer detaillierten experimentellen Untersuchung bisher verschlossen blieb, folgen die Flächen unter der Resonanzkurve näherungsweise der Funktionalität $\sin^2 \alpha$. Sobald die Hyperfeinfelder signifikant zu Betrag und Richtung von $\vec{B}_s$ beitragen (b, d), verbleibt auch bei paralleler Anregung noch eine nennenswerte Resonanzintensität. Insofern reproduzieren die Simulationsergebnisse qualitativ die experimentellen Beobachtungen, gezeigt in den Abbildungen 5.1a), 5.8a) und D.4. In der Tat ergibt sich aus den Modellrechnungen jedoch stets eine deutlich stärkere Unterdrückung für $\alpha \rightarrow 0^\circ$ als im Experiment. Neben dem Einfluss der hier vernachlässigten Dipol-Dipol- und Austauschwechselwirkung dürfte die Inhomogenität des Anregungsfeldes $\vec{B}_1$ zu diesem Umstand beitragen: Bei Variation der Ausrichtung von $\vec{B}_0$ in der Probenebene bleiben die senkrecht zur Probe orientierten Komponenten von $\vec{B}_1$ stets auch senkrecht zu $\vec{B}_0$, sodass auch für den nominellen Fall $\alpha = 0$ die Bedingung vollständig paralleler Anregung im Experiment nicht erreicht wird.

Darüber hinaus liefern die Modellrechnungen Vorhersagen zur Abhängigkeit der Linienform, insbesondere des R -Wertes, vom Winkel zwischen $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$, wie etwa aus Abb. B.5d) ersichtlich ist. Diese sollen hier nicht näher ausgeführt werden, sind aber anhand der vorgestellten Konzepte nachvollziehbar. Für den Fall, dass das hier besprochene Modell auch in der Realität zur Beschreibung der Magnetresonanz geeignet ist, könnten diese Vorhersagen als Testkriterium für die Homogenität des Anregungsfeldes dienen.

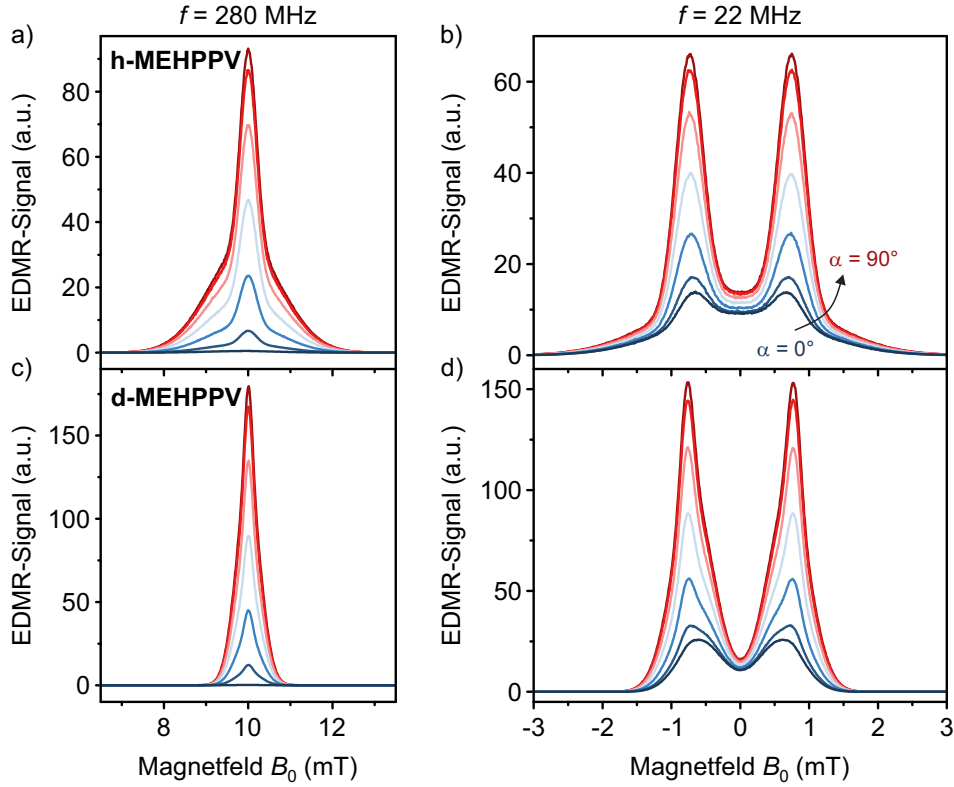


Abbildung B.5: Modellierter Winkelabhängigkeit der Magnetresonanz in h-MEHPPV (a, b) und d-MEHPPV (c, d). Dargestellt sind die Fälle $f = 280$ MHz und $f = 22$ MHz. Die Variation des Winkels α zwischen $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$ ist im Übergang der Farben von Blau ($\alpha = 0^\circ$) nach Rot ($\alpha = 90^\circ$) kodiert.

Abschließend sei noch erwähnt, dass mit einem ähnlichen Ansatz für eine gegebene Hyperfeinfeldverteilung die mittlere Differenz der Larmorfrequenzen der Spins eines Ladungsträgerpaares in Abhängigkeit von $\vec{B}_0$ bestimmt werden kann. Dies liefert eine grobe Abschätzung des Beitrags zur Kohärenzzeit T_2^* aufgrund von Dephasierung. Für die verwendeten Emittiermaterialien erhält man jedoch Dephasierungsraten der Größenordnung 100 MHz, was im Widerspruch zu den experimentell beobachteten T_2^* -Zeiten der Größenordnung 100 ns steht [105, 137]. Möglicherweise ist dies ein Hinweis darauf, dass die zeitliche Änderung der Hyperfeinfelder aufgrund molekularer Dynamik mit berücksichtigt werden muss, was die Dephasierung infolge ungestörter Präzession unterbindet.

C Schemata der experimentellen Aufbauten

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde eine Reihe von Konfigurationen des experimentellen Aufbaus verwendet, die sich untereinander nur geringfügig unterscheiden.

Die wesentlichen Aspekte werden erfasst durch die grundlegenden Anordnungen zur Messung von Magnetowiderstand bzw. MEL und den Aufbau zur Lock-in-Detektion von elektrisch bzw. optisch detektierter Magnetresonanz. Diese sind in Abbildung C.1 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Abstand der Magnetspulen zur Probe nicht korrekt wiedergegeben. Auch die fest installierten Helmholtz-Spulenpaare zur Kompensation des Erdmagnetfeldes und der Lichtwellenleiter zum Transport des Elektrolumineszenzsignals sind nicht eingezeichnet.

Hier seien noch einige häufig verwendete Modifikationen der grundlegenden Aufbauten angesprochen, die auch an entsprechender Stelle im Haupttext beschrieben sind: Zur Erzeugung von sehr kleinen statischen Magnetfeldern und zur Kontrolle der Ausrichtung von $\vec{B}_0$ wurde anstelle des eingezeichneten einzelnen Spulenpaares das Ensemble der drei Helmholtz-Spulenpaare verwendet. Vereinzelt erfolgte auch eine Verdrehung des Probenhalters inklusive CPW gegenüber den Magnetspulen. Zur Detektion von Magnetresonanz wurde stellenweise auf die Lock-in-Technik verzichtet, sodass anstelle der Lock-in-Verstärker Multimeter zur Signalaufzeichnung eingesetzt wurden. Zuletzt erforderte die simultane Detektion der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz an dualen Emittern die spektrale Trennung des Elektrolumineszenzsignals durch die in Abb. 3.3b) gezeigte Anordnung. Dementsprechend waren in diesem Fall drei Multimeter bzw. Lock-in-Verstärker zur Signalaufzeichnung notwendig.

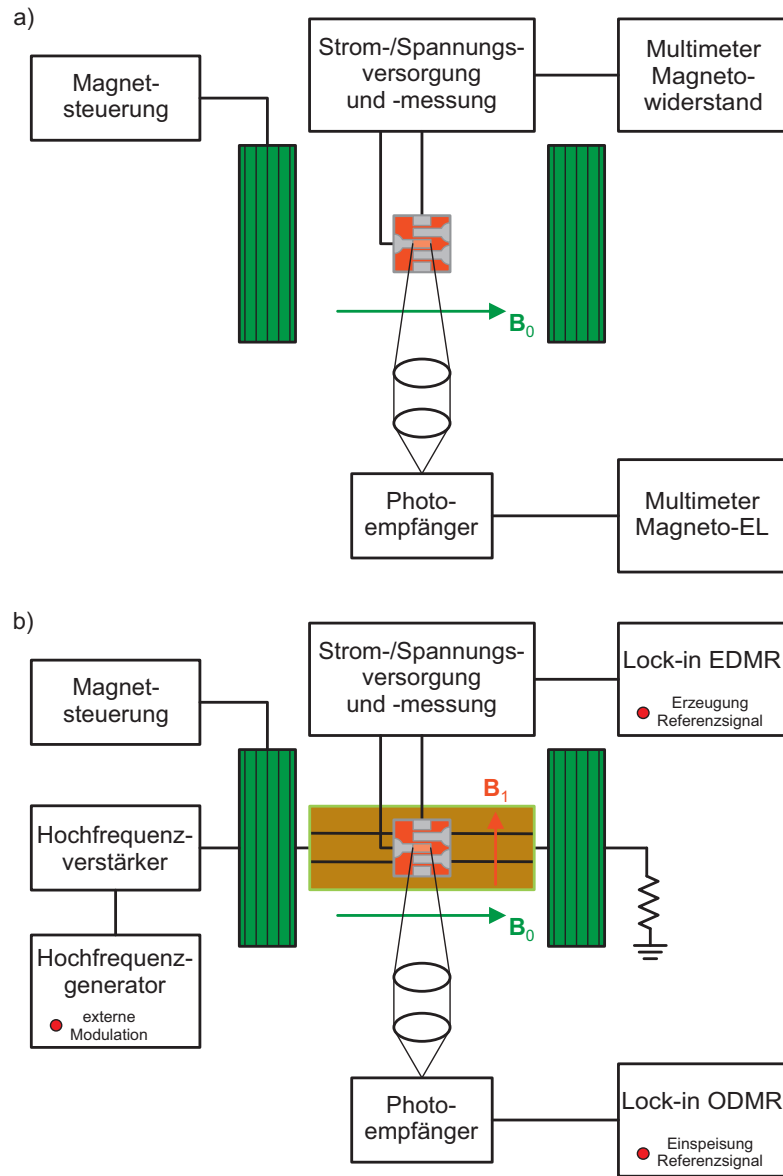


Abbildung C.1: Schemazeichnungen des experimentellen Aufbaus. a) Setup zur Detektion von Magnetowiderstand und Magnetoelktrolumineszenz. Grün dargestellt ist ein Spulenpaar zur Erzeugung des statischen Magnetfeldes $\vec{B}_0$. b) Aufbau für EDMR und ODMR unter Verwendung der Lock-in-Messtechnik inklusive koplanarem Wellenleiter zur Erzeugung des Anregungsfeldes $\vec{B}_1$ und Abschlusswiderstand. Das Referenzsignal zur Amplitudenmodulation der Hochfrequenzanregung mit der Frequenz f_{mod} (rote Punkte) wird vom internen Oszillator eines der Lock-in-Verstärker erzeugt.

D Ergänzende Datensätze

Zuletzt seien einige Datensätze aufgeführt, welche die im Haupttext besprochenen Messungen ergänzen. Sie sind nicht essenziell für die Argumentation innerhalb dieser Arbeit, tragen jedoch zu einer vollständigeren Charakterisierung der verwendeten Materialien bzw. ihrer Magnetfeldeffekte bei.

Magnetresonanz unter kontinuierlicher RF-Anregung in MEHPPV

Zunächst zeigt Abbildung D.1, dass auch im System MEHPPV Magnetresonanz unter kontinuierlicher Hochfrequenzanregung detektiert werden kann. Dafür kamen eine Anregungsfrequenz von $f = 280 \text{ MHz}$ und eine Anregungsleistung von $P = 10 \text{ W}$ zur Anwendung. Die Messungen wurden an OLEDs basierend auf h-MEHPPV (a) und d-MEHPPV (b) vorgenommen, welche bei $I = 100 \mu\text{A}$ betrieben wurden. Wie in Abb. 3.15 zeigen die Graphen die statischen Magnetowiderstandseffekte, welchen resonante Peaks um $B_{\text{EPR}} = \pm 10 \text{ mT}$ überlagert sind. Die Signalausprägung ist insgesamt sehr ähnlich zu den Messungen an SyPPV-OLEDs. Wie erwartet äußern sich die reduzierten Hyperfeinfelder von d-MEHPPV in im Vergleich zu h-MEHPPV deutlich verringerten Breiten sowohl der statischen als auch der resonanten Magnetfeldeffekte.

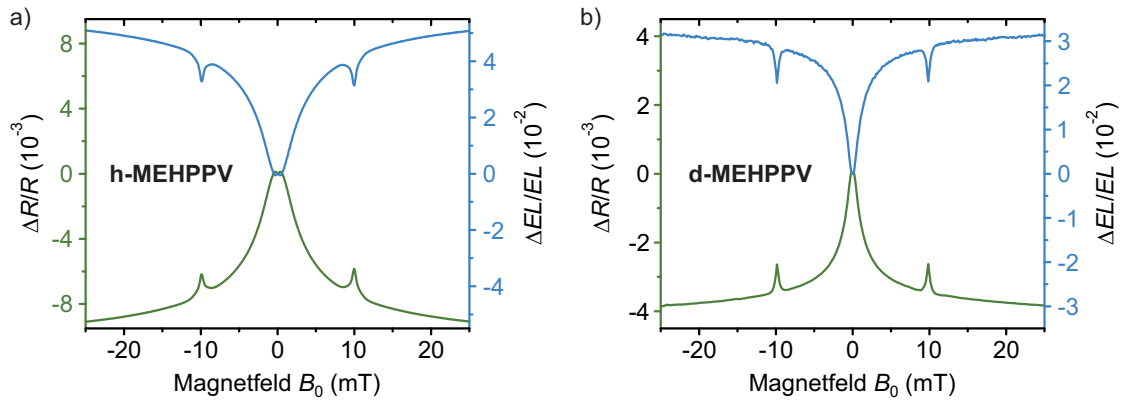


Abbildung D.1: CW-Magnetresonanz im System MEHPPV. a) h-MEHPPV. b) d-MEHPPV. Die Messungen wurden bei $f = 280 \text{ MHz}$ und $P = 10 \text{ W}$ durchgeführt. Die Stromstärke betrug $I = 100 \mu\text{A}$.

Durch Subtraktion von Magnetowiderstandskurven mit und ohne kontinuierliche Hochfrequenzanregung erhält man ähnlich zur Lock-in-Messtechnik das EDMR-Spektrum

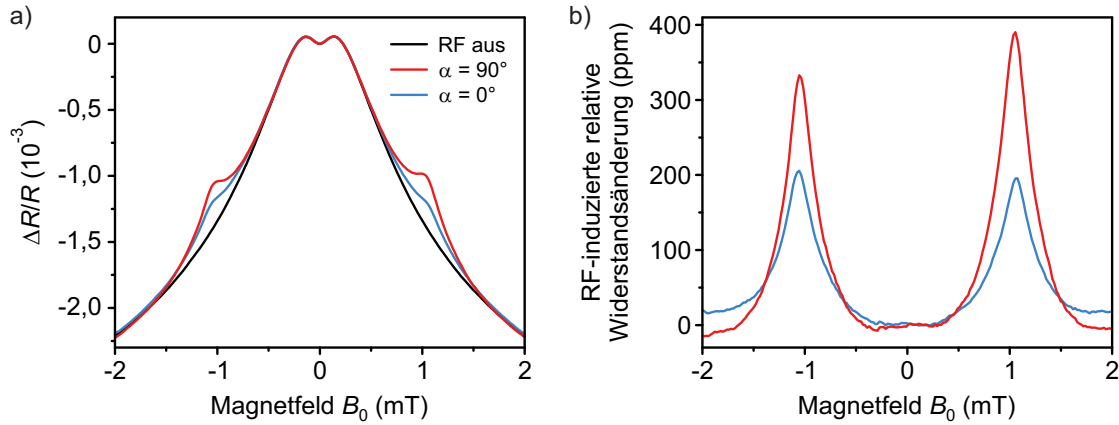


Abbildung D.2: Elektrisch detektierte Magnetresonanz in d-MEHPPV unter CW-Anregung. a) Rohdaten ohne RF-Anregung (schwarz) bzw. unter kontinuierlicher Anregung bei $f = 30$ MHz und $P = 10$ W (rot für $\alpha = 90^\circ$, blau für $\alpha = 0^\circ$). b) Isolierter Effekt der Hochfrequenzanregung, gewonnen aus der Differenz der Magnetowiderstandskurven.

[174]. Dies ist am Beispiel von d-MEHPPV bei $f = 30$ MHz und $P = 10$ W in Abbildung D.2 demonstriert. Während Abb. D.2a) Magnetowiderstandskurven mit und ohne Hochfrequenzanregung zeigt, ist in Abb. D.2b) die von der RF-Anregung induzierte Änderung des Bauteilwiderstandes, also die Differenz der Magnetowiderstandskurven, aufgetragen. Die Resonanzposition von nur knapp über 1 mT erlaubt es, mit dem Helmholtzspulenaufbau Messungen unter senkrechter ($\alpha = 90^\circ$) sowie unter paralleler Anregung ($\alpha = 0^\circ$) vorzunehmen. Damit kann auch die teilweise Unterdrückung des Resonanzsignals für $\vec{B}_1 \parallel \vec{B}_0$ veranschaulicht werden.

Quasistatischer Magnetfeldeffekt unter kontinuierlicher RF-Anregung

Diese Technik kann auch im Regime kleinster Frequenzen angewendet werden, um den quasistatischen Effekt auf eine möglichst direkte Art und Weise zu detektieren. Abbildung D.3 zeigt Messungen bei einer Anregungsfrequenz von $f = 0,1$ MHz und verschiedenen RF-Leistungen. In a) und b) sind für senkrechte bzw. parallele Anregung die Magnetowiderstandskurven für verschiedene Anregungsleistungen dargestellt. Man erkennt, dass diese mit zunehmender Leistung als Konsequenz des QMFE um $B_0 = 0$ mT abflachen. Dass dies für $\alpha = 90^\circ$ und $\alpha = 0^\circ$ unterschiedlich stark ausgeprägt ist, zeigen noch deutlicher Abb. D.3c, d), die wiederum durch Differenzbildung der Magnetowiderstandskurven entstanden. Die resultierenden Signale weisen die typischen Charakteristika des quasistatischen Magnetfeldeffektes auf und ähneln den per Lock-in-Detektion erhaltenen Ergebnissen. Zu beachten ist, dass die Signale aufgrund der Definition des relativen Magnetowiderstandes bei $B_0 = 0$ mT alle in etwa den Wert null aufweisen.

Der genauere Vergleich der Linienform für die verschiedenen Detektionsverfahren könnte Aufschluss über die noch ungeklärten Aspekte des quasistatischen Magnetfeldeffektes geben. Zudem werden derartige Messungen von Nutzen sein, um den Einfluss des QM-

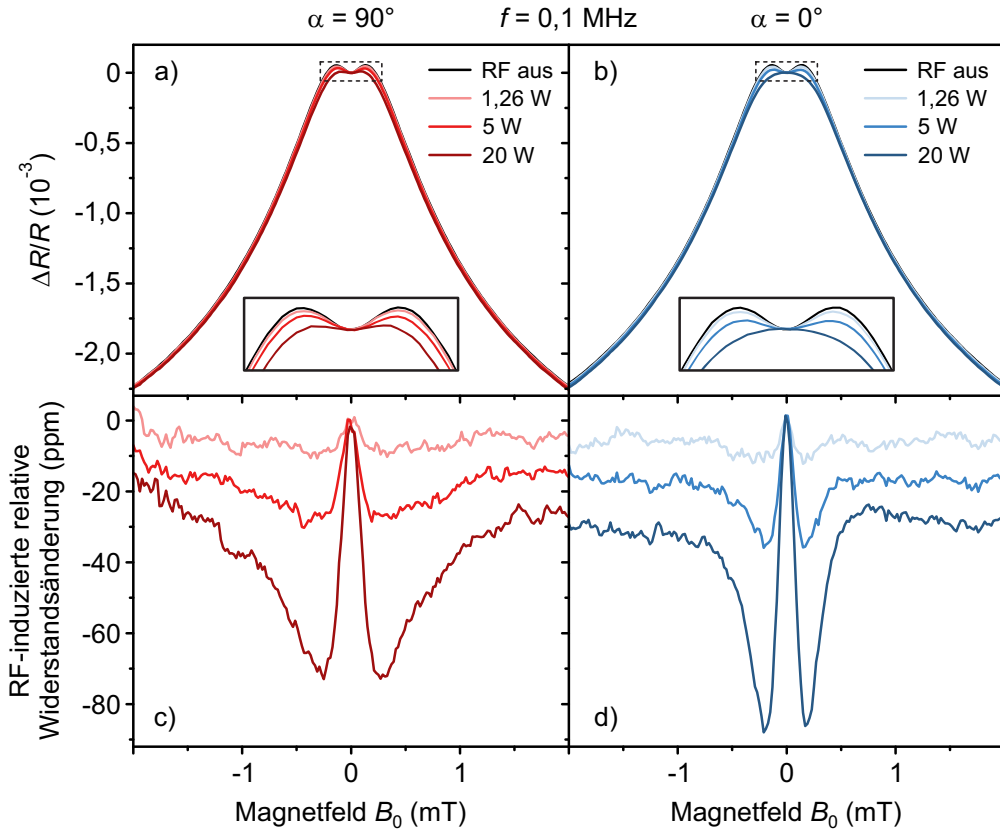


Abbildung D.3: Detektion des quasistatischen Magnetfeldeffekts unter kontinuierlicher Hochfrequenzanregung. a) Magnetowiderstandskurven ohne RF-Anregung (schwarz) und bei Anregung unter $\alpha = 90^\circ$ mit $f = 0,1$ MHz für verschiedene Anregungsleistungen (rot). b) Wie a), jedoch für den Fall paralleler Anregung: $\alpha = 0^\circ$ (blau). c, d) RF-induzierte Signale, erhalten durch Differenzbildung der jeweiligen Magnetowiderstandskurven.

FE auf die Winkelabhängigkeit der Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden unter Hochfrequenzanregung quantitativ besser beurteilen zu können. Dafür sind im Gegensatz zu den gegenwärtig vorliegenden Resultaten Messungen an derselben Probe (insbesondere mit dem gleichen Emitttermaterial) an einem festen Betriebspunkt ohne größeren zeitlichen Versatz erstrebenswert.

Zweiphotonenresonanz in SyPPV und h-MEHPPV

Auch die protonierten Emitttermaterialien SyPPV und h-MEHPPV zeigen Signaturen der Zweiphotonenresonanz. Dies kann durch Messreihen analog zu den in Abb. 5.8a) gezeigten demonstriert werden. Die Datenaufnahme erfolgte per Lock-in-Detektion und mit vollständiger Amplitudenmodulation des Hochfrequenzsignals bei $f_{\text{mod}} = 232$ Hz. In Abbildung D.4 sind EDMR-Spektren für SyPPV (a) und h-MEHPPV (b) dargestellt, welche unter Anregung mit $f = 22$ MHz und $P = 20$ W entstanden. Wie bei den Expe-

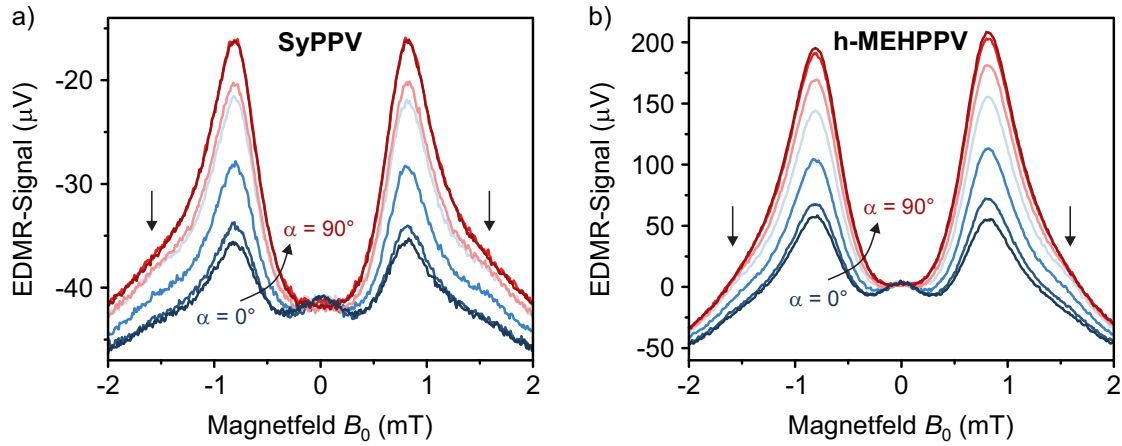


Abbildung D.4: Zweiphotonenresonanz in protonierten Emitttermaterialien. a) Magnetresonanz in SyPPV bei $f = 22$ MHz und $P = 20$ W. b) Ergebnisse analoger Messungen mit identischen Parametern an einer h-MEHPPV-OLED. Die Signaturen der Zweiphotonenresonanz sind mit schwarzen Pfeilen markiert. Alle Messungen erfolgten mit eingebautem 34,65 MHz-Tiefpassfilter und bei $I = 100$ μ A.

perimenten an d-MEHPPV wird ein Tiefpassfilter mit einer Grenzfrequenz von 34,65 MHz verwendet, um Artefakte aufgrund von höheren Harmonischen des Anregungssignals zu unterdrücken.

Obwohl das Zweiphotonensignal nur schwach ausgeprägt ist, so ist es doch, vor allem für $\alpha = 30^\circ$ und $\alpha = 45^\circ$, deutlich als Schulter in den Ausläufern der fundamentalen Zeeman-Resonanz zu erkennen. Die Ergebnisse legen nahe, dass für die verwendeten Parameter die Winkelabhängigkeit der Fundamentalen sowie der Zweiphotonenresonanz qualitativ ähnlich zu derjenigen in d-MEHPPV ist. Der Peak um $B_0 = 0$ mT ist dem quasistatischen Magnetfeldeffekt zuzuschreiben. Alle Signalbeiträge sind gegenüber denjenigen in d-MEHPPV infolge der größeren Hyperfeinfelder deutlich verbreitert. Aus diesem Grund ist allein mit den vorliegenden Messungen auch keine Korrektur des Signaloffsets möglich. Dafür müsste bei entsprechendem Bedarf ein Verfahren wie das in [212] beschriebene angewendet werden.

E Publikationsliste

- S. Mankovsky, S. Polesya, K. Chadova, H. Ebert, J. B. Staunton, T. Gruenbaum, M. A. W. Schoen, C. H. Back, X. Z. Chen & C. Song. Temperature-dependent transport properties of FeRh, *Phys. Rev. B* **95**, 155139 (2017).
- T. Grünbaum, S. Bange, M. Kronseder, C. H. Back & J. M. Lupton. Electrical detection of ferromagnetic resonances with an organic light-emitting diode, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52**, 485108 (2019).
- T. Grünbaum, S. Milster, H. Kraus, W. Ratzke, S. Kurrmann, V. Zeller, S. Bange, C. Boehme & J. M. Lupton. OLEDs as models for bird magnetoreception: detecting electron spin resonance in geomagnetic fields, *Faraday Discuss.* **221**, 92 (2020).
- A. M. Alvertis *et al.* Quantum coherence in complex environments: general discussion, *Faraday Discuss.* **221**, 168 (2020).
- A. M. Alvertis *et al.* Spectroscopic signatures of quantum effects: general discussion, *Faraday Discuss.* **221**, 322 (2020).
- S. C. Althorpe *et al.* Emerging opportunities and future directions: general discussion, *Faraday Discuss.* **221**, 564 (2020).
- Y. Wang, M. M. Decker, T. N. G. Meier, X. Chen, C. Song, T. Grünbaum, W. Zhao, J. Zhang, L. Chen & C. H. Back. Spin pumping during the antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition of iron-rhodium, *Nat. Commun.* **11**, 275 (2020).
- D. M. Stoltzfus, G. Joshi, H. Popli, S. Jamali, M. Kavand, S. Milster, T. Grünbaum, S. Bange, A. Nahlawi, M. Y. Teferi, S. I. Atwood, A. E. Leung, T. A. Darwish, H. Malissa, P. L. Burn, J. M. Lupton & C. Boehme. Perdeuteration of poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (d-MEH-PPV): control of microscopic charge-carrier spin-spin coupling and of magnetic-field effects in optoelectronic devices, *J. Mater. Chem. C* **8**, 2764 (2020).

-
- S. Milster, T. Grünbaum, S. Bange, S. Kurrmann, H. Kraus, D. M. Stoltzfus, A. E. Leung, T. A. Darwish, P. L. Burn, C. Boehme and J. M. Lupton. Perdeuterated Conjugated Polymers for Ultralow-Frequency Magnetic Resonance of OLEDs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 9388 (2020).
 - S. Jamali, V. V. Mkhitarian, H. Malissa, A. Nahlawi, H. Popli, T. Grünbaum, S. Bange, S. Milster, D. M. Stoltzfus, A. E. Leung, T. A. Darwish, P. L. Burn, J. M. Lupton & C. Boehme. Floquet spin states in OLEDs, *Nat. Commun.* **12**, 465 (2021).
 - T. Grünbaum, S. Bange, W. Jiang, A. E. Leung, T. A. Darwish, P. L. Burn & J. M. Lupton. Measuring the Magnetic Field Amplitude of rf Radiation by the Quasistatic Magnetic Field Effect in Organic Light-Emitting Diodes, *Phys. Rev. Appl.* **15**, 064001 (2021).

F Konferenzbeiträge

Internationale Konferenzen

- Regensburg–Tohoku Workshop on Solid-State Physics and Spintronics, Sendai, Japan, 28.03.–30.03.2017
Suppression of parasitic AMR signals in measurements of the inverse spin Hall effect (Poster)
- DPG-Frühjahrstagung, Berlin, 11.03.–16.03.2018
Detection of ferromagnetic resonance with a proximate organic light emitting diode (Vortrag)
- 7th International Conference on Spin in Organic Semiconductors, Halle (Saale), 13.08.–16.08.2018
Electrical Detection of Ferromagnetic Resonance with an Organic Light-Emitting Diode (Vortrag)
- DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, 31.03.–05.04.2019
Electron paramagnetic resonance detected in a metal-free fluorescence-phosphorescence dual-emitter OLED (Vortrag)
- Faraday Discussion "Quantum effects in complex systems", Coventry, United Kingdom, 11.09.–13.09.2019
OLEDs as model systems for bird magnetoreception: detecting electron spin resonance in geomagnetic fields (Artikel, Vortrag)

Interne Veranstaltungen des SFB 1277

- Interner Workshop des SFB 689 und SFB 1277, Frauenchiemsee, 04.10.–06.10.2017
Electrically detected ferromagnetic resonance in YIG/OLED stacks (Vortrag)
- Interner Workshop des SFB 1277, Niederalteich, 08.10.–10.10.2018
Electrical Detection of Ferromagnetic Resonance with an Organic Light-Emitting Diode (Poster)
- Interner Workshop des SFB 1277, Kostenz, 07.10.–09.10.2019
Monitoring singlet-triplet interconversion in dual-emitter OLEDs (Poster)
- Interner Workshop des SFB 1277, Regensburg, 26.11.–27.11.2020
Floquet spin states in OLEDs (Vortrag)

Literaturverzeichnis

1. Jer 8,7.
2. Hiob 39,26.
3. Darwin, C. R. in *Mental evolution in animals. With a posthumous essay on instinct by Charles Darwin*. (Hrsg. Romanes, G. J.) 355–384 (Kegan Paul Trench und Co., London, 1883).
4. Gill, Jr., R. E., Tibbitts, T. L., Douglas, D. C., Handel, C. M., Mulcahy, D. M., Gottschalck, J. C., Warnock, N., McCaffery, B. J., Battley, P. F. & Piersma, T. Extreme endurance flights by landbirds crossing the Pacific Ocean: ecological corridor rather than barrier? *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* **276**, 447–457 (2009).
5. Klaassen, R. H. G., Alerstam, T., Carlsson, P., Fox, J. W. & Lindström, Å. Great flights by great snipes: long and fast non-stop migration over benign habitats. *Biology Letters* **7**, 833–835 (2011).
6. Battley, P. F. *u. a.* Contrasting extreme long-distance migration patterns in bar-tailed godwits *Limosa lapponica*. *Journal of Avian Biology* **43**, 21–32 (2012).
7. von Middendorff, A. *Die Isepiptesen Russlands. Grundlagen zur Erforschung der Zugzeiten und Zugrichtungen der Vögel Russlands*. (Buchdruckerei der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, St. Petersburg, 1855).
8. Merkel, F. W. & Wiltschko, W. Magnetismus und Richtungsfinden zugunruhiger Rotkehlchen (*Erithacus rubecula*). *Vogelwarte* **23**, 71–77 (1965).
9. Wiltschko, W. & Wiltschko, R. Magnetic Compass of European Robins. *Science* **176**, 62–64 (1972).
10. Wiltschko, W., Munro, U., Ford, H. & Wiltschko, R. Magnetic inclination compass: a basis for the migratory orientation of birds in the Northern and Southern Hemisphere. *Experientia* **49**, 167–170 (1993).
11. Johnsen, S. & Lohmann, K. J. The physics and neurobiology of magnetoreception. *Nature Reviews Neuroscience* **6**, 703–712 (2005).
12. Hore, P. J. & Mouritsen, H. The Radical-Pair Mechanism of Magnetoreception. *Annual Review of Biophysics* **45**, 299–344 (2016).
13. Mouritsen, H. Long-distance navigation and magnetoreception in migratory animals. *Nature* **558**, 50–59 (2018).
14. Falkenberg, G., Fleissner, G., Schuchardt, K., Kuehbacher, M., Thalau, P., Mouritsen, H., Heyers, D., Wellenreuther, G. & Fleissner, G. Avian Magnetoreception: Elaborate Iron Mineral Containing Dendrites in the Upper Beak Seem to Be a Common Feature of Birds. *PLoS ONE* **5**, e9231 (2010).

15. Treiber, C. D. *u. a.* Clusters of iron-rich cells in the upper beak of pigeons are macrophages not magnetosensitive neurons. *Nature* **484**, 367–370 (2012).
16. Edelman, N. B. *u. a.* No evidence for intracellular magnetite in putative vertebrate magnetoreceptors identified by magnetic screening. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **112**, 262–267 (2015).
17. Wiltschko, W., Munro, U., Ford, H. & Wiltschko, R. Red light disrupts magnetic orientation of migratory birds. *Nature* **364**, 525–527 (1993).
18. Ritz, T., Thalau, P., Phillips, J. B., Wiltschko, R. & Wiltschko, W. Resonance effects indicate a radical-pair mechanism for avian magnetic compass. *Nature* **429**, 177–180 (2004).
19. Zapka, M. *u. a.* Visual but not trigeminal mediation of magnetic compass information in a migratory bird. *Nature* **461**, 1274–1277 (2009).
20. Engels, S., Schneider, N. L., Lefeldt, N., Hein, C. M., Zapka, M., Michalik, A., Elbers, D., Kittel, A., Hore, P. J. & Mouritsen, H. Anthropogenic electromagnetic noise disrupts magnetic compass orientation in a migratory bird. *Nature* **509**, 353–356 (2014).
21. Xu, J. *u. a.* Magnetic sensitivity of cryptochrome 4 from a migratory songbird. *Nature* **594**, 535–540 (2021).
22. Schulten, K. & Swenberg, C. E. A Biomagnetic Sensory Mechanism Based on Magnetic Field Modulated Coherent Electron Spin Motion. *Zeitschrift für Physikalische Chemie NF* **111**, 1–5 (1978).
23. Ritz, T., Adem, S. & Schulten, K. A model for Photoreceptor-Based Magnetoreception in Birds. *Biophysical Journal* **78**, 707–718 (2000).
24. Rodgers, C. T. & Hore, P. J. Chemical magnetoreception in birds: The radical pair mechanism. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **106**, 353–360 (2009).
25. Hill, E. & Ritz, T. Can disordered radical pair systems provide a basis for a magnetic compass in animals? *Journal of the Royal Society Interface* **7**, 265–271 (2010).
26. Solov'yov, I. A., Mouritsen, H. & Schulten, K. Acuity of a Cryptochrome and Vision-Based Magnetoreception System in Birds. *Biophysical Journal* **99**, 40–49 (2010).
27. Lau, J. C. S., Rodgers, C. T. & Hore, P. J. Compass magnetoreception in birds arising from photo-induced radical pairs in rotationally disordered cryptochromes. *Journal of the Royal Society Interface* **9**, 3329–3337 (2012).
28. Kaptein, R. & Oosterhoff, J. L. Chemically induced dynamic nuclear polarization II. *Chemical Physics Letters* **4**, 195–197 (1969).
29. Closs, G. L. A Mechanism Explaining Nuclear Spin Polarizations in Radical Combination Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **91**, 4552–4554 (1969).
30. Closs, G. L. & Trifunac, A. D. Chemically Induced Nuclear Spin Polarization as a Tool for Determination of Spin Multiplicities of Radical-Pair Precursors. *Journal of the American Chemical Society* **4549**, 4554–4555 (1969).
31. Closs, G. L. & Trifunac, A. D. Theory of Chemically Induced Nuclear Spin Polarization. III. Effect of Isotropic *g* Shifts in the Components of Radical Pairs with One Hyperfine Interaction. *Journal of the American Chemical Society* **4549**, 2183–2184 (1970).
32. Kaplan, D., Solomon, I. & Mott, N. F. Explanation of the Large Spin-Dependent Recombination Effect in Semiconductors. *Journal de Physique Lettres* **39**, 51–54 (1978).

33. Turro, N. J. Influence of nuclear spin on chemical reactions: Magnetic isotope and magnetic field effects (A Review). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **80**, 609–621 (1983).
34. Steiner, U. E. & Ulrich, T. Magnetic Field Effects in Chemical Kinetics and Related Phenomena. *Chemical Reviews* **89**, 51–147 (1989).
35. Brocklehurst, B. Magnetic fields and radical reactions: recent developments and their role in nature. *Chemical Society Reviews* **31**, 301–311 (2002).
36. van Dijk, B., Carpenter, J. K. H., Hoff, A. J. & Hore, P. J. Magnetic Field Effects on the Recombination Kinetics of Radical Pairs. *J. Phys. Chem. B* **102**, 464–472 (1998).
37. Prigodin, V. N., Bergeson, J. D., Lincoln, D. M. & Epstein, A. J. Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductors. *Synthetic Metals* **156**, 757–761 (2006).
38. Kersten, S. P., Schellekens, A. J., Koopmans, B. & Bobbert, P. A. Magnetic-Field Dependence of the Electroluminescence of Organic Light-Emitting Diodes: A Competition between Exciton Formation and Spin Mixing. *Physical Review Letters* **106**, 197402 (2011).
39. Maeda, K., Robinson, A. J., Henbest, K. B., Hogben, H. J., Biskup, T., Ahmad, M., Schleicher, E., Weber, S., Timmel, C. R. & Hore, P. J. Magnetically sensitive light-induced reactions in cryptochrome are consistent with its proposed role as a magnetoreceptor. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **109**, 4774–4779 (2012).
40. Sheppard, D. M. W. *u. a.* Millitesla magnetic field effects on the photocycle of an animal cryptochrome. *Scientific Reports* **7**, 42228 (2017).
41. Maeda, K., Henbest, K. B., Cintolesi, F., Kuprov, I., Rodgers, C. T., Liddell, P. A., Gust, D., Timmel, C. R. & Hore, P. J. Chemical compass model of avian magnetoreception. *Nature* **453**, 387–390 (2008).
42. Kerpál, C., Richert, S., Storey, J. G., Pillai, S., Liddell, P. A., Gust, D., Mackenzie, S. R., Hore, P. J. & Timmel, C. R. Chemical compass behaviour at microtesla magnetic fields strengthens the radical pair hypothesis of avian magnetoreception. *Nature Communications* **10**, 3707 (2019).
43. Liedvogel, M., Maeda, K., Henbest, K., Schleicher, E., Simon, T., Timmel, C. R., Hore, P. J. & Mouritsen, H. Chemical Magnetoreception: Bird Cryptochrome 1a Is Excited by Blue Light and Forms Long-Lived Radical-Pairs. *PLoS ONE* **2**, e1106 (2007).
44. Wiltschko, R., Thalau, P., Gehring, D., Nießner, C., Ritz, T. & Wiltschko, W. Magnetoreception in birds: the effect of radio-frequency fields. *Journal of the Royal Society Interface* **12**, 20141103 (2015).
45. McClure, D. S. Spin-Orbit Interaction in Aromatic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **20**, 682–686 (1952).
46. Waters, D. P., Joshi, G., Kavand, M., Limes, M. E., Malissa, H., Burn, P. L., Lupton, J. M. & Boehme, C. The spin-Dicke effect in OLED magnetoresistance. *Nature Physics* **11**, 910–914 (2015).
47. Frisk Kockum, A., Miranowicz, A., De Liberato, S., Savasta, S. & Nori, F. Ultrastrong coupling between light and matter. *Nature Reviews Physics* **1**, 19–40 (2019).
48. Forn-Díaz, P., Lamata, L., Rico, E., Kono, J. & Solano, E. Ultrastrong coupling regimes of light-matter interaction. *Reviews of Modern Physics* **91**, 025005 (2019).

49. Schwartz, T., Hutchison, J. A., Genet, C. & Ebbesen, T. W. Reversible Switching of Ultrastrong Light-Molecule Coupling. *Physical Review Letters* **106**, 196405 (2011).
50. Gambino, S. *u. a.* Exploring Light-Matter Interaction Phenomena under Ultrastrong Coupling Regime. *ACS Photonics* **1**, 1042–1048 (2014).
51. Genco, A., Ridolfo, A., Savasta, S., Patanè, S., Gigli, G. & Mazzeo, M. Bright Polariton Coumarin-Based OLEDs Operating in the Ultrastrong Coupling Regime. *Advanced Optical Materials* **6**, 1800364 (2018).
52. Forn-Díaz, P., García-Ripoll, J. J., Peropadre, B., Orgiazzi, J. L., Yurtalan, M. A., Belyansky, R., Wilson, C. M. & Lupascu, A. Ultrastrong coupling of a single artificial atom to an electromagnetic continuum in the nonperturbative regime. *Nature Physics* **13**, 39–43 (2017).
53. Yoshihara, F., Fuse, T., Ashhab, S., Kakuyanagi, K., Saito, S. & Semba, K. Superconducting qubit-oscillator circuit beyond the ultrastrong-coupling regime. *Nature Physics* **13**, 44–47 (2017).
54. Bayer, A., Pozimski, M., Schambeck, S., Schuh, D., Huber, R., Bougeard, D. & Lange, C. Terahertz Light-Matter Interaction beyond Unity Coupling Strength. *Nano Letters* **17**, 6340–6344 (2017).
55. Nguyen, T. D., Hukic-Markosian, G., Wang, F., Wojcik, L., Li, X.-G., Ehrenfreund, E. & Vardeny, Z. V. Isotope effect in spin response of π -conjugated polymer films and devices. *Nature Materials* **9**, 345–352 (2010).
56. Lewis, A. M., Fay, T. P., Manolopoulos, D. E., Kerpel, C., Richert, S. & Timmel, C. R. On the low magnetic field effect in radical pair reactions. *The Journal of Chemical Physics* **149**, 034103 (2018).
57. Lee, S.-Y., Paik, S., McCamey, D. R. & Boehme, C. Modulation frequency dependence of continuous-wave optically/electrically detected magnetic resonance. *Physical Review B* **86**, 115204 (2012).
58. Boehme, C. & Lips, K. Theory of time-domain measurement of spin-dependent recombination with pulsed electrically detected magnetic resonance. *Physical Review B* **68**, 245105 (2003).
59. Schellekens, A. J., Wagemans, W., Kersten, S. P., Bobbert, P. A. & Koopmans, B. Microscopic modeling of magnetic-field effects on charge transport in organic semiconductors. *Physical Review B* **84**, 075204 (2011).
60. Lewis, A. M., Fay, T. P. & Manolopoulos, D. E. An efficient quantum mechanical method for radical pair recombination reactions. *The Journal of Chemical Physics* **145**, 244101 (2016).
61. Fay, T. P., Lindoy, L. P. & Manolopoulos, D. E. Spin-selective electron transfer reactions of radical pairs: Beyond the Haberkorn master equation. *The Journal of Chemical Physics* **149**, 064107 (2018).
62. Fay, T. P. & Manolopoulos, D. E. Radical pair intersystem crossing: Quantum dynamics or incoherent kinetics? *Journal of Chemical Physics* **150**, 151102 (2019).
63. Haken, H. & Wolf, H. C. *Atom- und Quantenphysik* 8. Aufl. (Springer, Berlin Heidelberg New York, 2004).
64. Schweiger, A. & Jeschke, G. *Principles of pulse electron paramagnetic resonance* 1. Aufl. (Oxford University Press, 2001).

65. Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. & Laloë, F. *Quantenmechanik, Band 1* 4. Aufl. (De Gruyter, 2009).
66. Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. & Laloë, F. *Quantenmechanik, Band 2* 4. Aufl. (De Gruyter, 2010).
67. Coey, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials* 1. Aufl. (Cambridge University Press, 2010).
68. Dolinsek, J., Vilfan, M. & Zumer, S. *Novel NMR and EPR Techniques* 1. Aufl. (Springer Berlin Heidelberg New York, 2006).
69. Weil, J. A. & Bolton, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance* 2. Aufl. (Wiley, New Jersey, 2007).
70. Atkins, P. W. The role of electron exchange in CIDEP. *Chemical Physics Letters* **66**, 403–405 (1979).
71. Syage, J. . A. A vector model for CIDEP. The role of exchange interaction. *Chemical Physics Letters* **91**, 378–382 (1982).
72. Brocklehurst, B. & McLauchlan, K. A. Free radical mechanism for the effects of environmental electromagnetic fields on biological systems. *International Journal of Radiation Biology* **69**, 3–24 (1996).
73. Akamatu, H., Inokuchi, H. & Matsunaga, Y. Organic Semiconductors with High Conductivity. I. Complexes between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Halogens. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **29**, 213–218 (1956).
74. Kallmann, H. & Pope, M. Positive Hole Injection into Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics* **32**, 300–301 (1960).
75. Kallmann, H. & Pope, M. Bulk Conductivity in Organic Crystals. *Nature* **186**, 31–33 (1960).
76. Sano, M., Pope, M. & Kallmann, H. Electroluminescence and Band Gap in Anthracene. *The Journal of Chemical Physics* **43**, 2920–2921 (1965).
77. Pope, M. & Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* 2. Aufl. (Oxford University Press, 1999).
78. Brütting, W. & Adachi, C. *Physics of Organic Semiconductors* 2. Aufl. (Wiley, Weinheim, 2012).
79. Müllen, K. & Scherf, U. *Organic Light-Emitting Devices* 1. Aufl. (Wiley, Weinheim, 2006).
80. Kersting, R., Lemmer, U., Deussen, M., Bakker, H. J., Mahrt, R. F., Kurz, H., Arkhipov, V. I., Bässler, H. & Göbel, E. O. Ultrafast Field-Induced Dissociation of Excitons in Conjugated Polymers. *Physical Review Letters* **73**, 1440–1443 (1994).
81. van der Horst, J.-W., Bobbert, P. A., Michels, M. A. J. & Bässler, H. Calculation of excitonic properties of conjugated polymers using the Bethe-Salpeter equation. *Journal of Chemical Physics* **114**, 6950–6957 (2001).
82. Monkman, A. P., Burrows, H. D., Hartwell, L. J., Horsburgh, L. E., Hamblett, I. & Navaratnam, S. Triplet Energies of π -Conjugated Polymers. *Physical Review Letters* **86**, 1358–1361 (2001).
83. Köhler, A., Wilson, J. S., Friend, R. H., Al-Suti, M. K., Khan, M. S., Gerhard, A. & Bässler, H. The singlet–triplet energy gap in organic and Pt-containing phenylene ethynylene polymers and monomers. *Journal of Chemical Physics* **116**, 9457–9463 (2002).

84. Samuel, I. D. W., Crystall, B., Rumbles, G., Burn, P. L., Holmes, A. B. & Friend, R. H. The efficiency and time-dependence of luminescence from poly(*p*-phenylene vinylene) and derivatives. *Chemical Physics Letters* **213**, 472–478 (1993).
85. Schulten, K. & Wolynes, P. G. Semiclassical description of electron spin motion in radicals including the effect of electron hopping. *The Journal of Chemical Physics* **68**, 3292–3297 (1978).
86. van Schooten, K. J., Baird, D. L., Limes, M. E., Lupton, J. M. & Boehme, C. Probing long-range carrier-pair spin-spin interactions in a conjugated polymer by detuning of electrically detected spin beating. *Nature Communications* **6**, 6688 (2015).
87. Geng, R., Daugherty, T. T., Do, K., Luong, H. M. & Nguyen, T. D. A review on organic spintronic materials and devices: I. Magnetic field effect on organic light emitting diodes. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **1**, 128–140 (2016).
88. Groff, R. P., Merrifield, R. E., Suna, A. & Avakian, P. Magnetic Hyperfine Modulation of Dye-Sensitized Delayed Fluorescence in an Organic Crystal. *Physical Review Letters* **29**, 429–431 (1972).
89. Grünbaum, T., Milster, S., Kraus, H., Ratzke, W., Kurrmann, S., Zeller, V., Bange, S., Boehme, C. & Lupton, J. M. OLEDs as models for bird magnetoception: detecting electron spin resonance in geomagnetic fields. *Faraday Discussions* **221**, 92–109 (2020).
90. Frankevich, E. L., Lymarev, A. A., Sokolik, I., Karasz, F. E., Blumstengel, S., Baughman, R. H. & Hörhold, H. H. Polaron-pair generation in poly(phenylene vinylenes). *Physical Review B* **46**, 9320–9324 (1992).
91. Canfield, J. M., Belford, R. L., Debrunner, P. G. & Schulten, K. A perturbation treatment of oscillating magnetic fields in the radical pair mechanism using the Liouville equation. *Chemical Physics* **195**, 59–69 (1995).
92. Kalinowski, J., Cocchi, M., Virgili, D., Di Marco, P. & Fattori, V. Magnetic field effects on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes. *Chemical Physics Letters* **380**, 710–715 (2003).
93. McCamey, D. R., Lee, S.-Y., Paik, S.-Y., Lupton, J. M. & Boehme, C. Spin-dependent dynamics of polaron pairs in organic semiconductors. *Physical Review B* **82**, 125206 (2010).
94. Lawrence, J. E., Lewis, A. M., Manolopoulos, D. E. & Hore, P. J. Magnetoelectroluminescence in organic light-emitting diodes. *The Journal of Chemical Physics* **144**, 214109 (2016).
95. Adams, B., Sinayskiy, I. & Petruccione, F. An open quantum system approach to the radical pair mechanism. *Scientific Reports* **8**, 15719 (2018).
96. Ashton, J. P. & Lenahan, P. M. Multiple-photon transitions in electrically detected magnetic resonance measurements of 4H-SiC transistors. *Physical Review B* **102**, 020101 (2020).
97. Harmon, N. J., McMillan, S. R., Ashton, J. P., Lenahan, P. M. & Flatté, M. E. Modeling of Near Zero-Field Magnetoresistance and Electrically Detected Magnetic Resonance in Irradiated Si/SiO₂ MOSFETs. *IEEE Transactions on Nuclear Science* **67**, 1669–1673 (2020).
98. Grissom, C. B. Magnetic Field Effects in Biology: A Survey of Possible Mechanisms with Emphasis on Radical-Pair Recombination. *Chemical Reviews* **95**, 3–24 (1995).

99. Yoshii, T., Ahmad, M. & Helfrich-Förster, C. Cryptochrome Mediates Light-Dependent Magnetosensitivity of *Drosophila*'s Circadian Clock. *PLoS Biology* **7**, 0813–0819 (2009).
100. Stoltzfus, D. M. *u. a.* Perdeuteration of poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (d-MEH-PPV): control of microscopic charge-carrier spin–spin coupling and of magnetic-field effects in optoelectronic devices. *Journal of Materials Chemistry C* **8**, 2764–2771 (2020).
101. Bergeson, J. D., Prigodin, V. N., Lincoln, D. M. & Epstein, A. J. Inversion of Magnetoresistance in Organic Semiconductors. *Physical Review Letters* **100**, 067201 (2008).
102. Bagnich, S. A., Niedermeier, U., Melzer, C., Sarfert, W. & von Seggern, H. Electron-hole pair mechanism for the magnetic field effect in organic light emitting diodes based on poly(paraphenylene vinylene). *Journal of Applied Physics* **106**, 113702 (2009).
103. Wagemans, W., Schellekens, A. J., Kemper, M., Bloom, F. L., Bobbert, P. A. & Koopmans, B. Spin-Spin Interactions in Organic Magnetoresistance Probed by Angle-Dependent Measurements. *Physical Review Letters* **106**, 196802 (2011).
104. Bayliss, S. L., Greenham, N. C., Friend, R. H., Bouchiat, H. & Chepelianskii, A. D. Spin-dependent recombination probed through the dielectric polarizability. *Nature Communications* **6**, 8534 (2015).
105. McCamey, D. R., Seipel, H. A., Paik, S.-Y., Walter, M. J., Borys, N. J., Lupton, J. M. & Boehme, C. Spin Rabi flopping in the photocurrent of a polymer light-emitting diode. *Nature Materials* **7**, 723–728 (2008).
106. Xu, Z. & Hu, B. Photovoltaic Processes of Singlet and Triplet Excited States in Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **18**, 2611–2617 (2008).
107. Ratzke, W. Spinspektroskopie für organische Halbleiter. *Dissertation, Universität Regensburg* (2019).
108. Baker, W. J., Keevers, T. L., Lupton, J. M., McCamey, D. R. & Boehme, C. Slow Hopping and Spin Dephasing of Coulombically Bound Polaron Pairs in an Organic Semiconductor at Room Temperature. *Physical Review Letters* **108**, 267601 (2012).
109. Ritz, T. Quantum effects in biology: Bird navigation. *Procedia Chemistry* **3**, 262–275 (2011).
110. Schott, S. *u. a.* Polaron spin dynamics in high-mobility polymeric semiconductors. *Nature Physics* **15**, 814–822 (2019).
111. Lau, J. C. S., Wagner-Rundell, N., Rodgers, C. T., Green, N. J. B. & Hore, P. J. Effects of disorder and motion in a radical pair magnetoreceptor. *Journal of the Royal Society Interface* **7**, 257–264 (2010).
112. Gauger, E. M., Rieper, E., Morton, J. J. L., Benjamin, S. C. & Vedral, V. Sustained Quantum Coherence and Entanglement in the Avian Compass. *Physical Review Letters* **106**, 040503 (2011).
113. Huebl, H., Hoehne, F., Grolik, B., Stegner, A. R., Stutzmann, M. & Brandt, M. S. Spin Echoes in the Charge Transport through Phosphorus Donors in Silicon. *Physical Review Letters* **100**, 177602 (2008).
114. Groesbeck, M. *u. a.* Separation of Spin and Charge Transport in Pristine π -Conjugated Polymers. *Physical Review Letters* **124**, 067702 (2020).
115. Harmon, N. J. & Flatté, M. E. Distinguishing Spin Relaxation Mechanisms in Organic Semiconductors. *Physical Review Letters* **110**, 176602 (2013).

- 116. Morton, J. J. L., Tyryshkin, A. M., Ardavan, A., Porfyrakis, K., Lyon, S. A. & Briggs, G. A. D. Electron spin relaxation of N@C₆₀ in CS₂. *The Journal of Chemical Physics* **124** (2006).
- 117. Miller, R., van Schooten, K. J., Malissa, H., Joshi, G., Jamali, S., Lupton, J. M. & Boehme, C. Morphology effects on spin-dependent transport and recombination in polyfluorene thin films. *Physical Review B* **94**, 214202 (2016).
- 118. Reufer, M., Walter, M. J., Lagoudakis, P. G., Hummel, A. B., Kolb, J. S., Roskos, H. G., Scherf, U. & Lupton, J. M. Spin-conserving carrier recombination in conjugated polymers. *Nature Materials* **4**, 340–346 (2005).
- 119. Jamali, S. *u. a.* Floquet spin states in OLEDs. *Nature Communications* **12**, 465 (2021).
- 120. Yang, C. G., Ehrenfreund, E. & Vardeny, Z. V. Polaron Spin-Lattice Relaxation Time in π -Conjugated Polymers from Optically Detected Magnetic Resonance. *Physical Review Letters* **99**, 157401 (2007).
- 121. Wagemans, W. & Koopmans, B. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors. *Physica Status Solidi B* **248**, 1029–1041 (2011).
- 122. Janssen, P., Cox, M., Wouters, S. H. W., Kemerink, M., Wienk, M. M. & Koopmans, B. Tuning organic magnetoresistance in polymer-fullerene blends by controlling spin reaction pathways. *Nature Communications* **4**, 2286 (2013).
- 123. Bobbert, P. A., Nguyen, T. D., van Oost, F. W. A., Koopmans, B. & Wohlgenannt, M. Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance. *Physical Review Letters* **99**, 216801 (2007).
- 124. Bloom, F. L., Wagemans, W., Kemerink, M. & Koopmans, B. Separating Positive and Negative Magnetoresistance in Organic Semiconductor Devices. *Physical Review Letters* **99**, 257201 (2007).
- 125. Jouravlev, O. N. & Nazarov, Y. V. Electron Transport in a Double Quantum Dot Governed by a Nuclear Magnetic Field. *Physical Review Letters* **96**, 176804 (2006).
- 126. Danon, J. & Nazarov, Y. V. Pauli spin blockade in the presence of strong spin-orbit coupling. *Physical Review B* **80**, 041301 (2009).
- 127. Ern, V. & Merrifield, R. E. Magnetic field effect on triplet exciton quenching in organic crystals. *Physical Review Letters* **21**, 609–611 (1968).
- 128. Desai, P., Shakya, P., Kreouzis, T., Gillin, W. P., Morley, N. A. & Gibbs, M. R. J. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs. *Physical Review B* **75**, 094423 (2007).
- 129. Hu, B. & Wu, Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nature Materials* **6**, 985–991 (2007).
- 130. Baker, W. J., Keevers, T. L., Boehme, C. & McCamey, D. R. Using coherent dynamics to quantify spin coupling within triplet-exciton/polaron complexes in organic diodes. *Physical Review B* **92**, 041201 (2015).
- 131. Keevers, T. L., Baker, W. J. & McCamey, D. R. Theory of exciton-polaron complexes in pulsed electrically detected magnetic resonance. *Physical Review B* **91**, 205206 (2015).
- 132. Kepler, R. G., Caris, J. C., Avakian, P. & Abramson, E. Triplet excitons and delayed fluorescence in anthracene crystals. *Physical Review Letters* **10**, 400–402 (1963).

133. Johnson, R. C., Merrifield, R. E., Avakian, P. & Flippen, R. B. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in molecular crystals. *Physical Review Letters* **19**, 285–287 (1967).
134. Merrifield, R. E. Theory of Magnetic Field Effects on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons. *The Journal of Chemical Physics* **48**, 4318–4319 (1968).
135. Johnson, R. C. & Merrifield, R. E. Effects of Magnetic Fields on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons in Anthracene Crystals. *Physical Review B* **1**, 896–902 (1970).
136. Wang, F. J., Bäessler, H. & Valy Vardeny, Z. Magnetic Field Effects in π -Conjugated Polymer-Fullerene Blends: Evidence for Multiple Components. *Physical Review Letters* **101**, 236805 (2008).
137. Baker, W. J., McCamey, D. R., van Schooten, K. J., Lupton, J. M. & Boehme, C. Differentiation between polaron-pair and triplet-exciton polaron spin-dependent mechanisms in organic light-emitting diodes by coherent spin beating. *Physical Review B* **84**, 165205 (2011).
138. Kavand, M., Baird, D., van Schooten, K., Malissa, H., Lupton, J. M. & Boehme, C. Discrimination between spin-dependent charge transport and spin-dependent recombination in π -conjugated polymers by correlated current and electroluminescence-detected magnetic resonance. *Physical Review B* **94**, 075209 (2016).
139. Wang, J., Chepelianskii, A., Gao, F. & Greenham, N. C. Control of exciton spin statistics through spin polarization in organic optoelectronic devices. *Nature Communications* **3**, 1191 (2012).
140. Scharff, T., Ratzke, W., Zipfel, J., Klemm, P., Bange, S. & Lupton, J. M. Complete polarization of electronic spins in OLEDs. *Nature Communications* **12**, 2071 (2021).
141. Lepine, D. J. Spin-Dependent Recombination on Silicon Surface. *Physical Review B* **6**, 436–441 (1972).
142. Solomon, I. Spin-dependent recombination in a silicon p - n junction. *Solid State Communications* **20**, 215–217 (1976).
143. Boehme, C. & Lips, K. Electrical Detection of Spin Coherence in Silicon. *Physical Review Letters* **91**, 246603 (2003).
144. Street, R. A. Recombination in a -Si:H: Spin-dependent effects. *Physical Review B* **26**, 3588–3604 (1982).
145. Dersch, H., Schweitzer, L. & Stuke, J. Recombination processes in a -Si:H: Spin-dependent photoconductivity. *Physical Review B* **28**, 4678–4684 (1983).
146. Stegner, A. R., Boehme, C., Huebl, H., Stutzmann, M., Lips, K. & Brandt, M. S. Electrical detection of coherent ^{31}P spin quantum states. *Nature Physics* **2**, 835–838 (2006).
147. Morishita, H., Vlasenko, L. S., Tanaka, H., Semba, K., Sawano, K., Shiraki, Y., Eto, M. & Itoh, K. M. Electrical detection and magnetic-field control of spin states in phosphorus-doped silicon. *Physical Review B* **80**, 205206 (2009).
148. Ashton, J. P., Manning, B. R., Barker, W. R. & Lenahan, P. M. Ultra-low field frequency-swept electrically detected magnetic resonance. *Journal of Applied Physics* **129**, 083903 (2021).
149. van Oort, E., Manson, N. B. & Glasbeek, M. Optically detected spin coherence of the diamond N–V centre in its triplet ground state. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **21**, 4385–4391 (1988).

150. Nazare, M. H., Mason, P. W., Watkins, G. D. & Kanda, H. Optical detection of magnetic resonance of nitrogen and nickel in high-pressure synthetic diamond. *Physical Review B* **51**, 16741–16745 (1995).
151. Glaser, E. R., Kennedy, T. A., Doverspike, K., Rowland, L. B., Gaskill, D. K., Freitas, J. A., Asif Khan, M., Olson, D. T., Kuznia, J. N. & Wickenden, D. K. Optically detected magnetic resonance of GaN films grown by organometallic chemical-vapor deposition. *Physical Review B* **51**, 13326–13336 (1995).
152. Roundy, R. C. & Raikh, M. E. Organic magnetoresistance under resonant ac drive. *Physical Review B* **88**, 125206 (2013).
153. McCamey, D. R., van Schooten, K. J., Baker, W. J., Lee, S.-Y., Paik, S.-Y., Lupton, J. M. & Boehme, C. Hyperfine-Field-Mediated Spin Beating in Electrostatically Bound Charge Carrier Pairs. *Physical Review Letters* **104**, 017601 (2010).
154. Geng, R. *u. a.* Effect of Charge Localization on the Effective Hyperfine Interaction in Organic Semiconducting Polymers. *Physical Review Letters* **120**, 086602 (2018).
155. Malissa, H., Miller, R., Baird, D. L., Jamali, S., Joshi, G., Bursch, M., Grimme, S., van Tol, J., Lupton, J. M. & Boehme, C. Revealing weak spin-orbit coupling effects on charge carriers in a π -conjugated polymer. *Physical Review B* **97**, 161201 (2018).
156. Timmel, C. R. & Hore, P. J. Oscillating magnetic field effects on the yields of radical pair reactions. *Chemical Physics Letters* **257**, 401–408 (1996).
157. Chauvet, O., Paschen, S., Bussac, M. N. & Zuppiroli, L. Triplet Bipolarons in Disordered Conducting Polymers: an ESR Study. *Europhysics Letters* **26**, 619–624 (1994).
158. Behrends, J., Schnegg, A., Lips, K., Thomsen, E. A., Pandey, A. K., Samuel, I. D. W. & Keeble, D. J. Bipolaron Formation in Organic Solar Cells Observed by Pulsed Electrically Detected Magnetic Resonance. *Physical Review Letters* **105**, 176601 (2010).
159. Shinar, J. Optically detected magnetic resonance studies of luminescence-quenching processes in π -conjugated materials and organic light-emitting devices. *Laser & Photonics Reviews* **6**, 767–786 (2012).
160. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L. & Holmes, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539–541 (1990).
161. Burns, S., MacLeod, J., Trang Do, T., Sonar, P. & Yambem, S. D. Effect of thermal annealing Super Yellow emissive layer on efficiency of OLEDs. *Scientific Reports* **7**, 40805 (2017).
162. Lee, S.-Y., Paik, S.-Y., McCamey, D. R., Yu, J., Burn, P. L., Lupton, J. M. & Boehme, C. Tuning Hyperfine Fields in Conjugated Polymers for Coherent Organic Spintronics. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 2019–2021 (2011).
163. Malissa, H., Kavand, M., Waters, D. P., van Schooten, K. J., Burn, P. L., Vardeny, Z. V., Saam, B., Lupton, J. M. & Boehme, C. Room-temperature coupling between electrical current and nuclear spins in OLEDs. *Science* **345**, 1487–1490 (2014).
164. Nguyen, T. D., Gautam, B. R., Ehrenfreund, E. & Vardeny, Z. V. Magnetoconductance Response in Unipolar and Bipolar Organic Diodes at Ultrasmall Fields. *Physical Review Letters* **105**, 166804 (2010).
165. Nguyen, T. D., Ehrenfreund, E. & Vardeny, Z. V. Organic magneto-resistance at small magnetic fields; compass effect. *Organic Electronics* **14**, 1852–1855 (2013).

166. Fuller, G. H. Nuclear Spins and Moments. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **5**, 835–1092 (1976).
167. Saik, V. O., Anisimov, O. A. & Molin, Y. N. ESR signals of radical-ion pairs detected optically by triplet-excited molecules in liquid solutions. *Chemical Physics Letters* **116**, 138–141 (1985).
168. Kraus, H., Bange, S., Frunder, F., Scherf, U., Boehme, C. & Lupton, J. M. Visualizing the radical-pair mechanism of molecular magnetic field effects by magnetic resonance induced electrofluorescence to electrophosphorescence interconversion. *Physical Review B* **95**, 241201 (2017).
169. Ratzke, W., Bange, S. & Lupton, J. M. Direct Detection of Singlet-Triplet Interconversion in OLED Magnetoelectroluminescence with a Metal-Free Fluorescence-Phosphorescence Dual Emitter. *Physical Review Applied* **9**, 054038 (2018).
170. Ratzke, W. *u. a.* Effect of Conjugation Pathway in Metal-Free Room-Temperature Dual Singlet-Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 4802–4808 (2016).
171. Hirata, Y. & Tanaka, I. Intersystem crossing to the lowest triplet state of phenazine following singlet excitation with a picosecond pulse. *Chemical Physics Letters* **43**, 568–570 (1976).
172. Chaudhuri, D. *u. a.* Metal-Free OLED Triplet Emitters by Side-Stepping Kasha’s Rule. *Angewandte Chemie - International Edition* **52**, 13449–13452 (2013).
173. Francis, T. L., Mermer, Ö., Veeraraghavan, G. & Wohlgenannt, M. Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New Journal of Physics* **6**, 185 (2004).
174. Baker, W. J., Ambal, K., Waters, D. P., Baarda, R., Morishita, H., van Schooten, K., McCamey, D. R., Lupton, J. M. & Boehme, C. Robust absolute magnetometry with organic thin-film devices. *Nature Communications* **3**, 898 (2012).
175. Mermer, Ö., Veeraraghavan, G., Francis, T. L., Sheng, Y., Nguyen, D. T., Wohlgenannt, M., Köhler, A., Al-Suti, M. K. & Khan, M. S. Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices. *Physical Review B* **72**, 205202 (2005).
176. Klemm, P., Bange, S., Pöllmann, A., Boehme, C. & Lupton, J. M. Nanotesla magnetoresistance in π -conjugated polymer devices. *Physical Review B* **95**, 241407 (2017).
177. Silva, G. B., Nüesch, F., Zuppiroli, L. & Graeff, C. F. O. Spin dependent transport and recombination in organic light-emitting diodes. *Physica Status Solidi C* **2**, 3661–3664 (2005).
178. Joshi, G. *u. a.* Separating hyperfine from spin-orbit interactions in organic semiconductors by multi-octave magnetic resonance using coplanar waveguide microresonators. *Applied Physics Letters* **109**, 103303 (2016).
179. Joshi, G., Teferi, M. Y., Miller, R., Jamali, S., Baird, D., van Tol, J., Malissa, H., Lupton, J. M. & Boehme, C. Isotropic Effective Spin-Orbit Coupling in a Conjugated Polymer. *Journal of the American Chemical Society* **140**, 6758–6762 (2018).
180. Cox, M., Zhu, F., Veerhoek, J. M. & Koopmans, B. Anisotropic magnetoconductance in polymer thin films. *Physical Review B* **89**, 195204 (2014).

181. Wohlgenannt, M., Tandon, K., Mazumdar, S., Ramasesha, S. & Vardeny, Z. V. Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in π -conjugated polymers. *Nature* **409**, 494–497 (2001).
182. Wohlgenannt, M., Jiang, X. M., Vardeny, Z. V. & Janssen, R. A. J. Conjugation-Length Dependence of Spin-Dependent Exciton Formation Rates in Π -Conjugated Oligomers and Polymers. *Physical Review Letters* **88**, 197401 (2002).
183. Barford, W. Theory of singlet exciton yield in light-emitting polymers. *Physical Review B* **70**, 205204 (2004).
184. Staerk, H., Kühnle, W., Treichel, R. & Weller, A. Magnetic field dependence of intramolecular exciplex formation in polymethylenelinked A–D systems. *Chemical Physics Letters* **118**, 19–24 (1985).
185. Batchelor, S. N., Kay, C. W. M., McLauchlan, K. A. & Shkrob, I. A. Time-Resolved and Modulation Methods in the Study of the Effects of Magnetic Fields on the Yields of Free-Radical Reactions. *Journal of Physical Chemistry* **97**, 13250–13258 (1993).
186. Brocklehurst, B. Spin Correlation in the Geminat Recombination of Radical Ions in Hydrocarbons. Part 1.—Theory of the magnetic field effect. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **72**, 1869–1884 (1976).
187. Timmel, C. R., Till, U., Brocklehurst, B., McLauchlan, K. A. & Hore, P. J. Effects of weak magnetic fields on free radical recombination reactions. *Molecular Physics* **95**, 71–89 (1998).
188. Groff, R. P., Suna, A., Avakian, P. & Merrifield, R. E. Magnetic hyperfine modulation of dye-sensitized delayed fluorescence in organic crystals. *Physical Review B* **9**, 2655–2660 (1974).
189. Allred, J. C., Lyman, R. N., Kornack, T. W. & Romalis, M. V. High-Sensitivity Atomic Magnetometer Unaffected by Spin-Exchange Relaxation. *Physical Review Letters* **89**, 130801 (2002).
190. Kominis, I. K., Kornack, T. W., Allred, J. C. & Romalis, M. V. A subfemtotesla multichannel atomic magnetometer. *Nature* **422**, 596–599 (2003).
191. Drung, D., Aßmann, C., Beyer, J., Kirste, A., Peters, M., Ruede, F. & Schurig, T. Highly sensitive and easy-to-use SQUID sensors. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **17**, 699–704 (2007).
192. Kitching, J. Chip-scale atomic devices. *Applied Physics Reviews* **5**, 031302 (2018).
193. Wolf, T., Neumann, P., Nakamura, K., Sumiya, H., Ohshima, T., Isoya, J. & Wrachtrup, J. Subpicotesla Diamond Magnetometry. *Physical Review X* **5**, 041001 (2015).
194. Barry, F., Turner, M. J., Schloss, J. M., Glenn, D. R., Song, Y., Lukin, M. D., Park, H. & Walsworth, R. L. Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **113**, 14133–14138 (2016).
195. Barry, J. F., Schloss, J. M., Bauch, E., Turner, M. J., Hart, C. A., Pham, L. M. & Walsworth, R. L. Sensitivity optimization for NV-diamond magnetometry. *Reviews of Modern Physics* **92**, 15004 (2020).
196. Amirsolaimani, B., Gangopadhyay, P., Persoons, A. P., Showghi, S. A., LaComb, L. J., Norwood, R. A. & Peyghambarian, N. High sensitivity magnetometer using nanocomposite polymers with large magneto-optic response. *Optics Letters* **43**, 4615–4618 (2018).

197. Cochrane, C. J., Blacksberg, J., Anders, M. A. & Lenahan, P. M. Vectorized magnetometer for space applications using electrical readout of atomic scale defects in silicon carbide. *Scientific Reports* **6**, 37077 (2016).
198. Nguyen, T. D., Basel, T. P., Pu, Y.-J., Li, X.-G., Ehrenfreund, E. & Vardeny, Z. V. Isotope effect in the spin response of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) based devices. *Physical Review B* **85**, 245437 (2012).
199. Rolfe, N. J., Heeney, M., Wyatt, P. B., Drew, A. J., Kreouzis, T. & Gillin, W. P. The effect of deuteration on organic magnetoresistance. *Synthetic Metals* **161**, 608–612 (2011).
200. Weller, A., Nolting, F. & Staerk, H. A quantitative interpretation of the magnetic field effect on hyperfine-coupling-induced triplet formation from radical ion pairs. *Chemical Physics Letters* **96**, 24–27 (1983).
201. Klemm, P., Bange, S., Malissa, H., Boehme, C. & M., L. J. Temperature and current dependence of the magnetoresistive behavior of poly(styrene-sulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT:PSS). *Journal of Photonics for Energy* **8**, 032216 (2018).
202. Hutchison, C. A. & Mangum, B. W. Paramagnetic Resonance Absorption in Naphthalene in Its Phosphorescent State. *The Journal of Chemical Physics* **29**, 952–953 (1958).
203. van der Waals, J. H. & de Groot, M. S. Paramagnetic resonance in phosphorescent aromatic hydrocarbons. I: Naphthalene. *Molecular Physics* **2**, 333–340 (1959).
204. Batchelor, S. N., McLauchlan, K. A. & Shkrob, I. A. Reaction yield detected magnetic resonance and magnetic field effect studies of radical pairs containing electronically excited organic radicals. *Molecular Physics* **77**, 75–109 (1992).
205. Swanson, L. S., Shinar, J., Brown, A. R., Bradley, D. D. C., Friend, R. H., Burn, P. L., Kraft, A. & Holmes, A. B. Electroluminescence-detected magnetic-resonance study of poly(paraphenylenevinylene) (PPV)-based light-emitting diodes. *Physical Review B* **46**, 15072–15077 (1992).
206. Eickelkamp, T., Roth, S. & Mehring, M. Electrically detected magnetic resonance in photoexcited fullerenes. *Molecular Physics* **95**, 967–972 (1998).
207. Silva, G. B., Santos, L. F., Faria, R. M. & Graeff, C. F. O. EDMR of MEH-PPV LEDs. *Physica B: Condensed Matter* **308–310**, 1078–1080 (2001).
208. Dyakonov, V., Rösler, G., Schwoerer, M. & Frankevich, E. L. Evidence for triplet inter-chain polaron pairs and their transformations in polyphenylenevinylene. *Physical Review B* **56**, 3852–3861 (1997).
209. Wedge, C. J., Rodgers, C. T., Norman, S. A., Baker, N., Maeda, K., Henbest, K. B., Timmel, C. R. & Hore, P. J. Radiofrequency polarization effects in low-field electron paramagnetic resonance. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 6573–6579 (2009).
210. Jamali, S., Joshi, G., Malissa, H., Lupton, J. M. & Boehme, C. Monolithic OLED-Microwire Devices for Ultrastrong Magnetic Resonant Excitation. *Nano Letters* **17**, 4648–4653 (2017).
211. Braun, F. Elektronenspinresonanz in OLEDs basierend auf dual Singulett-Triplett emittierenden Matrix-Emitter Systemen. *Masterarbeit, Universität Regensburg* (2020).
212. Milster, S. u. a. Perdeuterated Conjugated Polymers for Ultralow-Frequency Magnetic Resonance of OLEDs. *Angewandte Chemie - International Edition* **59**, 9388–9392 (2020).
213. Leask, M. J. M. A physicochemical mechanism for magnetic field detection by migratory birds and homing pigeons. *Nature* **267**, 144–145 (1977).

- 214. Wiltschko, W. & Wiltschko, R. Disorientation of inexperienced young pigeons after transportation in total darkness. *Nature* **291**, 433–434 (1981).
- 215. Liedvogel, M. & Mouritsen, H. Cryptochromes—a potential magnetoreceptor: what do we know and what do we want to know? *Journal of the Royal Society Interface* **7**, 147–162 (2010).
- 216. Mouritsen, H. & Hore, P. J. The magnetic retina: light-dependent and trigeminal magnetoreception in migratory birds. *Current Opinion in Neurobiology* **22**, 343–352 (2012).
- 217. Dodson, C. A., Hore, P. J. & Wallace, M. I. A radical sense of direction: signalling and mechanism in cryptochrome magnetoreception. *Trends in Biochemical Sciences* **38**, 435–446 (2013).
- 218. Thalau, P., Ritz, T., Stapput, K., Wiltschko, R. & Wiltschko, W. Magnetic compass orientation of migratory birds in the presence of a 1.315 MHz oscillating field. *Naturwissenschaften* **92**, 86–90 (2005).
- 219. Ritz, T., Wiltschko, R., Hore, P. J., Rodgers, C. T., Stapput, K., Thalau, P., Timmel, C. R. & Wiltschko, W. Magnetic Compass of Birds is Based on a Molecule with Optimal Directional Sensitivity. *Biophysical Journal* **96**, 3451–3457 (2009).
- 220. Kavokin, K., Chernetsov, N., Pakhomov, A., Bojarinova, J., Kobylkov, D. & Namozov, B. Magnetic orientation of garden warblers (*Sylvia borin*) under 1.4 MHz radiofrequency magnetic field. *Journal of the Royal Society Interface* **11**, 20140451 (2014).
- 221. Wiltschko, W., Stapput, K., Thalau, P. & Wiltschko, R. Avian magnetic compass: fast adjustment to intensities outside the normal functional window. *Naturwissenschaften* **93**, 300–304 (2006).
- 222. Winklhofer, M., Dylka, E., Thalau, P., Wiltschko, W. & Wiltschko, R. Avian magnetic compass can be tuned to anomalously low magnetic intensities. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* **280** (2013).
- 223. Schwarze, S., Schneider, N.-L., Reichl, T., Dreyer, D., Lefeldt, N., Engels, S., Baker, N., Hore, P. J. & Mouritsen, H. Weak Broadband Electromagnetic Fields are More Disruptive to Magnetic Compass Orientation in a Night-Migratory Songbird (*Erithacus rubecula*) than Strong Narrow-Band Fields. *Frontiers in Behavioral Neuroscience* **10**, 55 (2016).
- 224. Henbest, K. B., Kukura, P., Rodgers, C. T., Hore, P. J. & Timmel, C. R. Radio Frequency Magnetic Field Effects on a Radical Recombination Reaction: A Diagnostic Test for the Radical Pair Mechanism. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 8102–8103 (2004).
- 225. Solov'yov, I. A. & Schulten, K. Reaction Kinetics and Mechanism of Magnetic Field Effects in Cryptochrome. *Journal of Physical Chemistry B* **116**, 1089–1099 (2012).
- 226. Hiscock, H. G., Worster, S., Kattnig, D. R., Steers, C., Jin, Y., Manolopoulos, D. E., Mouritsen, H. & Hore, P. J. The quantum needle of the avian magnetic compass. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **113**, 4634–4639 (2016).
- 227. Hiscock, H. G., Kattnig, D. R., Manolopoulos, D. E. & Hore, P. J. Floquet theory of radical pairs in radiofrequency magnetic fields. *The Journal of Chemical Physics* **145**, 124117 (2016).
- 228. Hiscock, H. G., Mouritsen, H., Manolopoulos, D. E. & Hore, P. J. Disruption of Magnetic Compass Orientation in Migratory Birds by Radiofrequency Electromagnetic Fields. *Biophysical Journal* **113**, 1475–1484 (2017).

- 229. Lambert, N., Chen, Y.-N., Cheng, Y.-C., Li, C.-M., Chen, G.-Y. & Nori, F. Quantum biology. *Nature Physics* **9**, 10–18 (2013).
- 230. Harmon, N. J. & Flatté, M. E. Effects of spin-spin interactions on magnetoresistance in disordered organic semiconductors. *Physical Review B* **85**, 245213 (2012).
- 231. Déjean, V. *u. a.* Detection of magnetic field effects by confocal microscopy. *Chemical Science* **11**, 7772–7781 (2020).
- 232. McBranch, D., Campbell, I. H., Smith, D. L. & Ferraris, J. P. Optical determination of chain orientation in electroluminescent polymer films. *Applied Physics Letters* **66**, 1175–1177 (1995).
- 233. 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. *Optics Communications* **183**, 109–121 (2000).
- 234. Tammer, M. & Monkman, A. P. Measurement of the Anisotropic Refractive Indices of Spin Cast Thin Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-*p*-phenylenevinylene) (MEH-PPV) Films. *Advanced Materials* **14**, 210–212 (2002).
- 235. Gaudin, O. P. M., Samuel, I. D. W., Amriou, S. & Burn, P. L. Annealing-enhanced birefringence and aggregation in MEH-PPV: A spectroscopic ellipsometry study. *Journal of Applied Physics* **127**, 093101 (2020).
- 236. Mkhitarian, V. V., Danilović, D., Hippola, C., Raikh, M. E. & Shinar, J. Comparative analysis of magnetic resonance in the polaron pair recombination and the triplet exciton-polaron quenching models. *Physical Review B* **97**, 035402 (2018).
- 237. Haberkorn, R. & Dietz, W. Theory of spin-dependent recombination in semiconductors. *Solid State Communications* **35**, 505–508 (1980).
- 238. Barabanov, A., Tretiak, O. & L'vov, V. Complete theoretical analysis of the Kaplan-Solomon-Mott mechanism of spin-dependent recombination in semiconductors. *Physical Review B* **54**, 2571–2577 (1996).
- 239. Grünbaum, T., Mkhitarian, V. V., Schmid, E., Dallinger, F., Bange, S., Jiang, W., Leung, A. E., Darwish, T. A., Burn, P. L. & Lupton, J. M. Highly anisotropic magnetoresistance of OLEDs in geomagnetic fields – a model of avian magnetoreception? (unveröffentlicht, 2022).
- 240. Morton, J. R. Electron Spin Resonance Spectra of Oriented Radicals. *Chemical Reviews* **64**, 453–471 (1964).
- 241. Kuroda, S., Noguchi, T. & Ohnishi, T. Electron Nuclear Double Resonance Observation of π -Electron Defect States in Undoped Poly(Paraphenylene Vinylene). *Physical Review Letters* **72**, 286–289 (1994).
- 242. Shimoi, Y., Abe, S., Kuroda, S. & Murata, K. Polarons and their ENDOR spectra in poly(*p*-phenylene vinylene). *Solid State Communications* **95**, 137–141 (1995).
- 243. Kuroda, S., Marumoto, K., Ito, H., Greenham, N. C., Friend, R. H., Shimoi, Y. & Abe, S. Spin distributions and excitation spectra of optically generated polarons in poly(*p*-phenylenevinylene) derivatives. *Chemical Physics Letters* **325**, 183–188 (2000).
- 244. Mkhitarian, V. V. & Dobrovitski, V. V. Polaron spin echo envelope modulations in an organic semiconducting polymer. *Physical Review B* **95**, 214202 (2017).
- 245. Schmid, E. Anisotrope Magnetfeldeffekte in OLEDs bei kleinen Magnetfeldern. *Bachelorarbeit, Universität Regensburg* (2019).

- 246. Grünbaum, T., Bange, S., Jiang, W., Leung, A. E., Darwish, T. A., Burn, P. L. & Lupton, J. M. Measuring the Magnetic Field Amplitude of rf Radiation by the Quasistatic Magnetic Field Effect in Organic Light-Emitting Diodes. *Physical Review Applied* **15**, 064001 (2021).
- 247. Kobylkov, D., Wynn, J., Winklhofer, M., Chetverikova, R., Xu, J., Hiscock, H., Hore, P. J. & Mouritsen, H. Electromagnetic 0.1–100 kHz noise does not disrupt orientation in a night-migrating songbird implying a spin coherence lifetime of less than 10 μ s. *Journal of the Royal Society Interface* **16**, 20190716 (2019).
- 248. Tang, J. & Norris, J. R. Theoretical Calculations of Microwave Effects on the Triplet Yield in Photosynthetic Reaction Centers. *Chemical Physics Letters* **94**, 77–80 (1983).
- 249. Lersch, W. & Michel-Beyerle, M. E. Magnetic field effects on the recombination of radical ions in reaction centers of photosynthetic bacteria. *Chemical Physics* **78**, 115 (1983).
- 250. Morozov, V. A. & Doktorov, A. B. Theory of multiquantum optically detected ESR spectra of radical pairs. I. General theory. Resonances in parallel radio-frequency field. *Chemical Physics* **153**, 313–331 (1991).
- 251. Morozov, V. A. & Doktorov, A. B. Theory of multiquantum optically detected ESR spectra of radical pairs. II. Resonances in perpendicular radio-frequency field. *Chemical Physics* **153**, 333–350 (1991).
- 252. Norris, J. R., Bowman, M. K., Budil, D. E., Tang, J., Wraight, C. A. & Closs, G. L. Magnetic characterization of the primary state of bacterial photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **79**, 5532–5536 (1982).
- 253. Wasielewski, M. R., Norris, J. R. & Bowman, M. K. Time-domain Magnetic Resonance Studies of Short-lived Radical Pairs in Liquid Solution. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **78**, 279–288 (1984).
- 254. Morozov, V. A., Antzutkin, O. N., Koptug, A. V. & Doktorov, A. B. Multiquantum resonances in low-field optically detected ESR of radical-ion pairs. *Molecular Physics* **73**, 517–540 (1991).
- 255. Batchelor, S. N., McLauchlan, K. A. & Shkrob, I. A. Reaction yield detected magnetic resonance in exciplex systems. I. B_0 and B_1 spectra. *Molecular Physics* **75**, 501–529 (1992).
- 256. Batchelor, S. N., McLauchlan, K. A. & Shkrob, I. A. Reaction yield detected magnetic resonance in exciplex systems. II. Time resolved and pulse studies. *Molecular Physics* **75**, 531–561 (1992).
- 257. Gorelik, V. R., Maeda, K., Yashiro, H. & Murai, H. Microwave-Induced Quantum Beats in Micellized Radical Pairs under Spin-Locking Conditions. *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 8011–8017 (2001).
- 258. Wedge, C. J., Lau, J. C. S., Ferguson, K. A., Norman, S. A., Hore, P. J. & Timmel, C. R. Spin-locking in low-frequency reaction yield detected magnetic resonance. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 16043–16053 (2013).
- 259. Rodgers, C. T., Henbest, K. B., Kukura, P., Timmel, C. R. & Hore, P. J. Low-Field Optically Detected EPR Spectroscopy of Transient Photoinduced Radical Pairs. *Journal of Physical Chemistry A* **109**, 5035–5041 (2005).
- 260. Boyd, R. W. *Nonlinear Optics* 3. Aufl. (Elsevier, 2008).

- 261. Citron, M. L., Gray, H. R., Gabel, C. W. & Stroud, Jr., C. R. Experimental study of power broadening in a two-level atom. *Physical Review A* **16**, 1507–1512 (1977).
- 262. Dicke, R. H. Coherence in Spontaneous Radiation Processes. *Physical Review* **93**, 99–110 (1954).
- 263. Gross, M. & Haroche, S. Superradiance: An essay on the theory of collective spontaneous emission. *Physics Reports* **93**, 301–396 (1982).
- 264. de Groot, M. S. & van der Waals, J. H. Paramagnetic resonance in phosphorescent aromatic hydrocarbons. II: Determination of zero-field splitting from solution spectra. *Molecular Physics* **3**, 190–200 (1960).
- 265. Grivet, J.-P. Electron spin resonance of triplet molecules. Observation of the hyperfine structure of $\Delta m_s = 2$ transitions. *Molecular Physics* **19**, 389–398 (1970).
- 266. Kottis, P. & Lefebvre, R. Calculation of the Electron Spin Resonance Line Shape of Randomly Oriented Molecules in a Triplet State. I. The $\Delta m = 2$ Transition with a Constant Linewidth. *The Journal of Chemical Physics* **39**, 393–403 (1963).
- 267. Biloen, P., Prins, R., van Voorst, J. D. W. & Hoytink, G. J. Double Spin Flips in Electron Spin Resonance of Concentrated Solutions of Organic Radicals. *The Journal of Chemical Physics* **46**, 4149–4150 (1967).
- 268. Eaton, S. S., More, K. M., Sawant, B. M. & Eaton, G. R. Use of the EPR Half-Field Transition To Determine the Interspin Distance and the Orientation of the Interspin Vector in Systems with Two Unpaired Electrons. *Journal of the American Chemical Society* **105**, 6560–6567 (1983).
- 269. Cochrane, C. J. & Lenahan, P. M. Spin counting in electrically detected magnetic resonance via low-field defect state mixing. *Applied Physics Letters* **104**, 093503 (2014).
- 270. Lane, P. A., Wei, X. & Vardeny, Z. V. Spin and spectral signatures of polaron pairs in π -conjugated polymers. *Physical Review B* **56**, 4626–4637 (1997).
- 271. Li, G., Shinar, J. & Jabbour, G. E. Electroluminescence-detected magnetic resonance studies of Pt octaethyl porphyrin-based phosphorescent organic light-emitting devices. *Physical Review B* **71**, 235211 (2005).
- 272. Bloch, F. & Siegert, A. Magnetic Resonance for Nonrotating Fields. *Physical Review* **57**, 522–527 (1940).
- 273. Shirley, J. H. Solution of the Schrödinger Equation with a Hamiltonian Periodic in Time. *Physical Review* **138**, B 979–B 987 (1965).
- 274. Mkhitarian, V. V., Boehme, C., Lupton, J. M. & Raikh, M. E. Two-photon absorption in a two-level system enabled by noise. *Physical Review B* **100**, 214205 (2019).
- 275. Zeller, V. Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden bei sehr kleinen Feldern. *Bachelorarbeit, Universität Regensburg* (2016).
- 276. Kurrmann, S. Magnetresonanzspektroskopie an organischen Leuchtdioden bei sehr kleinen Feldern. *Masterarbeit, Universität Regensburg* (2017).
- 277. Milster, S. T. Magnetresonanzspektroskopie an organischen Leuchtdioden. *Masterarbeit, Universität Regensburg* (2020).
- 278. Woodward, J. R., Jackson, R. J., Timmel, C. R., Hore, P. J. & McLauchlan, K. A. Resonant radiofrequency magnetic field effects on a chemical reaction. *Chemical Physics Letters* **272**, 376–382 (1997).

- 279. Woodward, J. R., Timmel, C. R., McLauchlan, K. A. & Hore, P. J. Radio Frequency Magnetic Field Effects on Electron-Hole Recombination. *Physical Review Letters* **87**, 077602 (2001).
- 280. Mermer, Ö., Veeraraghavan, G., Francis, T. L. & Wohlgenannt, M. Large magnetoresistance at room-temperature in small-molecular-weight organic semiconductor sandwich devices. *Solid State Communications* **134**, 631–636 (2005).
- 281. Grünbaum, T., Bange, S., Kronseder, M., Back, C. H. & Lupton, J. M. Electrical detection of ferromagnetic resonances with an organic light-emitting diode. *Journal of Physics D: Applied Physics* **52**, 485108 (2019).
- 282. Maag, T. *u. a.* Coherent cyclotron motion beyond Kohn’s theorem. *Nature Physics* **12**, 119–123 (2016).
- 283. Higginbotham, H. F., Cox, R. P., Sandanayake, S., Graystone, B. A., Langford, S. J. & Bell, T. D. M. A fluorescent ‘2 in 1’ proton sensor and polarity probe based on core substituted naphthalene diimide. *Chemical Communications* **49**, 5061–5063 (2013).
- 284. Eder, T., Stangl, T., Gmelch, M., Remmerssen, K., Laux, D., Höger, S., Lupton, J. M. & Vogelsang, J. Switching between H- and J-type electronic coupling in single conjugated polymer aggregates. *Nature Communications* **8**, 1641 (2017).

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich Danke sagen für all die Unterstützung, die ich in den letzten Jahren erfahren durfte. Viele haben dazu beigetragen, dass die Zeit der Promotion für mich eine sehr schöne, spannende und erfüllende war.

Zuallererst gilt mein großer Dank Prof. Dr. John Lupton, der mich gefördert, gefordert und immer unterstützt hat. Unter seiner Anleitung durfte ich ein hochinteressantes, facettenreiches Thema bearbeiten, war stets frei meinen eigenen Ideen nachzugehen und konnte doch immer auf seinen Rat und seine Hilfe zählen. Sehr zu schätzen weiß ich, wie viel Einblick in so viele Aspekte wissenschaftlicher Arbeit ich durch ihn bekommen habe. Besonders dankbar bin ich auch für das Vertrauen, das er mir bei zahlreichen Gelegenheiten entgegengebracht hat.

Besonderer Dank geht auch an Dr. Sebastian Bange, der mir in allen Phasen, Aspekten, Fragen – einfach immer – während meiner Doktorandenzeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Viele Dinge wären ohne ihn einfach unendlich viel langsamer oder gar nicht vorangekommen. Ich habe in höchstem Maße profitiert von unzähligen Diskussionen und von seiner enormen Kompetenz. Außerdem möchte ich mich für das sorgfältige Korrekturlesen der Dissertation bedanken.

Prof. Dr. Christian Back möchte ich danken für die großartige Unterstützung in der Anfangsphase meiner Promotion. Ich freue mich, dass er sich bereit erklärt hat, diese Arbeit zu begutachten.

Auch Prof. Dr. Klaus Richter und Prof. Dr. Jascha Repp gilt mein Dank für ihre Bereitschaft, bei meinem Promotionskolloquium als Prüfer mitzuwirken.

Danke an Dr. Wolfram Ratzke und Hermann Kraus für die Einführung in die Spinphysik organischer Halbleiter und die Messmethoden zu ihrer Erforschung sowie für viele Diskussionen. Es freut mich, dass ich euch für ein gutes Stück meines Weges zur Promotion an meiner Seite wissen durfte.

Herzlichen Dank an Tobias Scharff und Felix Braun, meine Mitstreiter auf der Suche nach den Ursachen für die Magnetfeldeffekte in organischen Leuchtdioden. Ich bin stolz darauf, wie viel Verständnis, Wissen und Kompetenzen wir uns durch unsere verschiedenen Ansätze und die zahlreichen Diskussionen aneignen konnten.

Ich möchte mich bei allen bedanken, die ich im Rahmen von Studienarbeiten begleiten durfte: Sebastian Milster, Eva Schmid, Felix Braun, Andreas Beer und Fabian

Dallinger. Ohne euch wären sicherlich viele Projekte nie realisiert, viele Experimente nie durchgeführt und viele Erkenntnisse nie gewonnen worden. Ich hoffe, es war jedes Mal eine Win-Win-Situation. Besonders freut mich, dass ich die Fortführung der Untersuchung der Magnetfeldeffekte in OLEDs in den besten Händen weiß.

Prof. Dr. Christoph Boehme und Dr. Hans Malissa möchte ich danken für eine großartige und aufregende Kollaboration zu den Magnetfeldeffekten in d-MEHPPV. Diese wäre natürlich nie möglich gewesen ohne die aufwendige Synthese dieses Moleküls, das so viele Experimente, Erkenntnisse und Resultate erst ermöglicht hat. Dafür gilt mein herzlicher Dank Prof. Dr. Paul Burn, Dr. Tamim Darwish und ihren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern. This molecule is a beast!

Wir alle haben besonders profitiert von der hervorragenden Zusammenarbeit mit Dr. Vagharsh Mkhitarian. Ich möchte ihm meinen Dank aussprechen für scharfsinnige und anschauliche Beiträge zur theoretischen Beschreibung sowie zahllose Stunden von Simulationen zur numerischen Modellierung der Experimente.

Danke auch an Prof. Dr. Sigurd Höger für die Synthese vieler Moleküle, die in verschiedenen Projekten zum Einsatz kamen.

Dr. Matthias Kronseder und Dr. Lin Chen möchte ich danken für mehrere Kollaborationen, die über den Horizont dieser Arbeit hinausgehen. Danke für viele Ideen, viel Unterstützung und viele Diskussionen zur ferromagnetischen Resonanz, zum magnetooptischen Kerr-Effekt und den Magnetisierungskurven magnetischer Filme, zu topologischen Isolatoren und zum optischen Schalten von Spin-Orbit-Feldern.

Sebastian Krug verdient großen Dank für die technische Unterstützung bei der Planung und Konstruktion des experimentellen Aufbaus, der in dieser Arbeit verwendet wurde, und bei zahlreichen weiteren Problemen technischer Natur. Vielen Dank auch an Eva Weiß für die stets zuverlässige Hilfe bei allen organisatorischen und verwaltungstechnischen Angelegenheiten.

Mit Dr. Wolfram Ratzke, Dr. Josef Haimerl, Robin Puchert und Felix Braun hatte ich hervorragende Bürokollegen, die immer mit einer helfenden Hand, mit gutem Rat und mit Abwechslung zur Stelle waren. Vielen Dank für Diskussionen und Gespräche über Wissenschaft und vieles darüber hinaus. Außerdem für viel Spaß!

Ich möchte auch allen anderen Mitgliedern, den gegenwärtigen wie den ehemaligen, der Arbeitsgruppen von Prof. Lupton und von Prof. Dr. Christian Schüller für die einwandfreie Arbeitsatmosphäre und die gemeinsamen Aktivitäten herzlich danken. Besonders hervorheben möchte ich Theresa Eder, Dr. Felix Hofmann, Johannes Holler, Dr. Kai-Qiang Lin, Jakob Schedlbauer, Dr. Thomas Stangl, Dr. Jan Vogelsang und Dr. Philipp Wilhelm. Ich habe mich bei euch allen immer sehr gut aufgehoben gefühlt.

Zuletzt gilt mein großer Dank denen, die mich den ganzen Weg über begleiten. Die immer ein offenes Ohr für mich haben. Die nicht nur während der Promotion, sondern schon für so lange Zeit für mich da sind. Meine Familie und meine Freunde.

