

Tieftemperatur-Spinphänomene in organischen Halbleitern



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

vorgelegt von
Tobias Ernst Scharff
aus Regensburg
im Jahr 2023

Promotionsgesuch eingereicht am: 21.09.2023

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

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Andrea Donarini

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

2. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Weiss

weiterer Prüfer: Prof. Dr. Sergey Ganichev

Datum Promotionskolloquium: 08.02.24

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	6
2. Theorie	11
2.1. Organische Halbleiter	11
2.1.1. Der Unterschied zwischen organischen und anorganischen Halbleitern	11
2.1.2. Entstehung von Molekülorbitalen	12
2.1.3. Ladungsinjektion in organischen Halbleitern	15
2.1.4. Ladungstransport in organischen Halbleitern	19
2.1.5. Funktionsweise organischer Leuchtdioden	22
2.2. Magnetfeldabhängige Spinnmischprozesse in OLEDs	25
2.2.1. Hochfeld- und Nullfeldspinzustände	25
2.2.2. Das Polaronenpaar-Modell	34
2.2.3. Hyperfeinwechselwirkung	38
2.2.4. Δg -Effekt	40
2.2.5. Thermische Spinpolarisation	43
2.2.6. Triplet-Polaron Annihilation	47
2.2.7. Triplet-Triplet Annihilation	49
3. Modellierung der Mischprozesse mittels eines stochastischen Liouville-Ansatzes	53
3.1. Der Dichtematrix-Formalismus	54
3.2. Δg -Effekt	56
3.2.1. Quantenmechanische Formulierung	56
3.2.2. MEL und Linienformen	57
3.2.3. Implementierung der thermischen Spinpolarisation	63
3.3. Triplet-Polaron-Wechselwirkung	67
3.3.1. Aktivierung der Fluoreszenz	68
3.3.2. Quantenmechanisches Modell	69

3.3.3. MEL und Linienformen	71
3.4. Triplet-Triplet-Wechselwirkung	75
3.4.1. Quantenmechanisches Modell	76
3.4.2. MEL und Linienformen	78
3.5. Zusammenfassung	80
4. Experimentelle Methoden	82
4.1. Magnetoelektrolumineszenz	82
4.1.1. Detektion	82
4.1.2. Experimenteller Aufbau	83
4.1.3. Ablauf und Auswertung einer Messung	83
4.2. Zeitaufgelöste Elektrolumineszenz	85
4.2.1. Detektion und Durchführung	85
4.3. Probenherstellung und -charakterisierung bei tiefen Temperaturen	87
4.3.1. Fluoreszierende Emitter	87
4.3.2. Duale Emitter	90
5. Thermische Spinpolarisation in organischen Leuchtdioden	95
5.1. Messungen an SYPPV	95
5.2. Duale Emitter: Nachweis der thermischen Spinpolarisation	102
5.3. Diskussion	110
6. Triplet-Polaron Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen	113
6.1. Fluoreszierende Emitter	113
6.1.1. Messungen an p-MEHPPV	113
6.1.2. Messungen an d-MEHPPV	122
6.1.3. Messungen an SYPPV	131
6.1.4. Zusammenfassung: Fluoreszierende Emitter	134
6.2. Duale Emitter bei tiefen Temperaturen	136
6.2.1. Messungen an DMDB	136
6.2.2. Zusammenfassung: Duale Emitter	140
7. Zusammenfassung und Ausblick	143
A. Asymmetrie in der dipolaren Kopplung zwischen Polaron und Triplet-Exziton	147

B. Spinmatrizen, Projektionsoperatoren und Eigenzustände	149
B.1. Kopplung zweier Spin-1/2 Teilchen	150
B.2. Triplet-Polaron Annihilation	151
B.3. Triplet-Triplet Annihilation	153
C. Fitparameter für die Hochfelddaten	155
D. Diskussion über mögliche Auswirkungen der Jouleschen Erwärmung	158
Literaturverzeichnis	160

1. Einleitung

Vor einem Jahrhundert führte das Experiment von Stern und Gerlach wohl zu einer der wichtigsten, aufregendsten und unvorhergesehensten Entdeckungen der Physik¹. Bei dem Versuch, das magnetische Moment von Atomen in Verbindung mit dem Bahndrehimpuls von Elektronen zu messen, wurde versehentlich das intrinsische magnetische Moment des Elektrons entdeckt - der Spin des Elektrons, eine Eigenschaft, von der Dirac später bewies, dass sie eine direkte Folge der relativistischen Formulierung der Schrödinger-Gleichung ist. Die Manipulation des Elektronen-Spins durch ein Magnetfeld ist in der Spintronik², in der Magnetresonanztomographie³ und in der Quanteninformationswissenschaft⁴ längst gang und gäbe; sie wird sogar in der Hochenergiephysik bei der Untersuchung spin-abhängiger Streuprozesse⁵ eingesetzt. Aber auch für die Funktionsweise scheinbar unterschiedlicher Prozesse ist der Spin eines Elektrons von zentraler Bedeutung: In einer organischen Leuchtdiode (OLED) beispielsweise rekombinieren Elektronen und Löcher auf spin-abhängige Weise, um Licht zu erzeugen. Da in der Regel nur angeregte Moleküle im Singulett-Zustand strahlend zerfallen können, was als Fluoreszenz bezeichnet wird, bestimmt die statistische Verteilung der Singulett- und Triplett-Anregungen die Gesamteffizienz eines Bauteils⁶. Daher spielen die Manipulation eines Spins und die Wechselwirkung der verschiedenen molekularen Anregungen miteinander eine entscheidende Rolle, um eine hohe interne Quanteneffizienz (IQE) in einer OLED zu erreichen.

Das Hauptproblem in einer OLED ist die Spinstatistik: Singulett- und Triplett-Zustände werden in einem Verhältnis von 1:3 gebildet⁷. Da im Allgemeinen nur Singulett-Exzitonen strahlend zerfallen können, gehen die Triplett-Exzitonen, die 75 % der gesamten Exzitonen ausmachen, verloren. Daher haben sich viele Studien darauf konzentriert, diese Triplett-Exzitonen nutzbar zu machen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden mit großem Erfolg phosphoreszierende Materialien entwickelt. Unter Ausnutzung der Spin-Bahn-Kopplung (engl. spin-orbit coupling, SOC) wird der strahlende Zerfall von Triplett-Exzitonen, auch bekannt unter Phosphoreszenz, ermöglicht und die Singulett-Mannigfaltigkeit wird teilweise in die Triplett-Mannigfaltigkeit umgewandelt, wodurch theoretisch ein interner Quantenwirkungsgrad von 100 % erreicht werden kann⁸⁻¹⁰.

Praktisch brauchbare phosphoreszierende Materialien beschränken sich jedoch auf die teuren Iridium- und Platin-Komplexe und zufriedenstellende tiefblaue phosphoreszierende OLEDs sind kaum erhältlich¹¹. Daher werden für tiefblaue OLEDs in der Regel fluoreszierende Emitter verwendet. Für die Verwendung der Triplett-Exzitonen in einer fluoreszierenden OLED ist die Ausnutzung der Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) eine praktikable Methode. Hierbei werden Singulett-Exzitonen durch die Vernichtung von zwei Triplett-Exzitonen erzeugt, was zu einer IQE von bis zu 62,5 % führen kann^{12–14}.

Eine andere Strategie zur Nutzung der Energie von Triplett-Exzitonen ist die Umwandlung von Triplett- in Singulett-Exzitonen durch Reverse Intersystem Crossing (RISC) unter Nutzung der thermischen Energie der Umgebung, die zur thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF) führt¹⁵. Um eine wirksame TADF zu erreichen, ist eine kleine Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen ($\Delta E_{S,T} < 0.5 \text{ eV}$) erforderlich, was ein äußerst sorgfältiges Design der Molekularstrukturen erfordert. Trotz dieser Schwierigkeiten wurden TADF-Emittern entwickelt, die hervorragende Leistungen erzielen und eine IQE von bis zu 100 % erreichen¹⁶.

Allerdings werden alle diese Prozesse, bei denen Triplett-Exzitonen in Singulett-Exzitonen umgewandelt werden, durch den so genannten *Efficiency-Roll-Off*-Effekt^{17–20} beeinträchtigt. Bei hohen Strömen werden die Triplett-Exzitonen durch Polaronen vernichtet, was auch als Triplett-Polaron Annihilation (engl. triplet-polaron interaction, TPI) bekannt ist, wodurch die IQE drastisch sinkt. Kürzlich wurde in π -konjugierten Polymeren gezeigt, dass TPI auch angeregte Singulett-Exzitonen erzeugen kann, wodurch das spinstatistische Limit in fluoreszierenden Emittoren überschritten werden kann^{21–23}. Obolda et al.²² erklärten diese polaroninduzierte Aufwärtskonversion damit, dass das beteiligte Triplett-Exziton durch die Kollision aufgebrochen wird, wodurch ein Elektron-Transfer zwischen dem Exziton und Polaron stattfinden kann und ein neues Exziton gebildet wird. Aufgrund der möglichen unterschiedlichen Spinorientierung der beteiligten Teilchen kann nun auch ein Singulett-Zustand entstehen. Die zum Aufbrechen der Bindung erforderliche Energie wird dabei durch das elektrische Feld in Form von Phononen bereitgestellt. Im Gegensatz dazu formulierten Keevers et al.²⁴ einen Mechanismus der TPI-Aufwärtskonversion, der auf einem Spin-Flip beruht. Aufgrund der entgegengesetzten Polarität der Ladungsträger, die das Exziton bilden, wird eine kleine Asymmetrie in den Kopplungsstärken zwischen ihnen und dem zusätzlichen Polaron erwartet.

Eine andere, aber elegante Methode zur Beeinflussung der Population von Singulett- und Triplett-Exzitonen besteht darin, die Spinstatistik des rekombinierenden Elektron-

Loch-Paars durch thermische Spinpolarisationseffekte (TSP) zu verändern²⁵, d. h. den Spin mit einem externen Magnetfeld zu kontrollieren. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldern richten sich die Spins der injizierten Ladungsträger aus und es werden bevorzugt Triplett-Exzitonen gebildet. Infolgedessen nimmt die Population der Singulett-Zustände ab und die Population der Triplett-Zustände nimmt mit zunehmendem Magnetfeld zu. Der überzeugendste Nachweis der TSP-induzierten Spinpolarisation in einer OLED zeigte eine Unterdrückung der Fluoreszenz um fast 50 %²⁵. Damit könnte auch die Frage beantwortet werden, ob es möglich ist, einen spinpolarisierten elektrischen Strom in einer OLED zu erzeugen. Obwohl OLED-ähnliche Bauelemente mit ferromagnetischen Elektroden eine Vielzahl von faszinierenden Magnetfeldeffekten aufweisen^{26,27}, war es bisher nicht möglich, die Injektion von spinpolarisierten Ladungsträgern zweifelsfrei nachzuweisen. Das Hauptproblem besteht darin, dass herkömmliche Spinspektroskopietechniken wie die Kerr-Rotation und die Faraday-Rotation keine eindeutigen Ergebnisse lieferten^{28,29}. Zwar beobachteten Wang et al.²⁵ eine Unterdrückung der Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern, aber dies allein ist jedoch kein Beweis dafür, dass sich in der OLED eine Spinpolarisation gebildet hat. Beispielsweise kann der Δg -Effekt eine Unterdrückung der Fluoreszenz bei hohen Magnetfeldern bewirken^{30,31}. Der Δg -Effekt beruht auf der Tatsache, dass aufgrund der schwachen, aber nicht vernachlässigbaren SOC eine Verteilung effektiver g -Faktoren (also der Verhältnisse von induziertem magnetischem Moment und dem induzierendem Magnetfeld) von Elektronen und Löchern existiert³². Dies führt dazu, dass negative und positive Ladungen mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen im Magnetfeld präzidieren, was zu einer Mischung der Singulett- und Triplett-Zuständen führt³³. Um eine eindeutige Aussage treffen zu können, ob sich ein spinpolarisiertes Ensemble gebildet hat, muss eine Antikorrelation zwischen Singulett- und Triplett-Dichten nachgewiesen werden, d.h. es werden Moleküle benötigt, die gleichzeitig fluoreszieren und phosphoreszieren.

Ziel dieser Arbeit ist es, die oben erwähnten Singulett-Triplett-Umwandlungsprozesse bei niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldern zu untersuchen. Dies geschieht mit Hilfe einer speziellen Klasse von Molekülen, die gleichzeitig fluoreszieren und phosphoreszieren, d.h. eine duale Emission aufweisen³⁴. Die simultane Emission von angeregten Triplett- und Singulett-Exzitonen ermöglicht einen direkten Zugang zu den entsprechenden Exzitonendichten und erlaubt die Visualisierung der unterschiedlichen Spinnischprozesse. Die Experimente werden bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, um den Einfluss sowohl der thermischen Spinpolarisation als auch der Triplett-Annihilationsprozesse auf die MEL zu beobachten.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 wird der notwendige theoretische Hintergrund vermittelt, um ein besseres Verständnis der verschiedenen Spinnmischprozesse und Eigenschaften organischer Halbleiter zu erlangen. Der erste Teil konzentriert sich auf die Injektion und den Transport von Ladungen in einem organischen Halbleiter, die für den Betrieb einer OLED unerlässlich sind. Der zweite Teil befasst sich mit den Magnetfeldeffekten in einer OLED, d. h. damit, wie sich der Widerstand und die Elektrolumineszenz ändern, wenn ein Magnetfeld angelegt wird. Zunächst werden die magnetfeldabhängigen Prozesse betrachtet, die im Rahmen des Polaronpaar(PP)-Modells beschrieben werden können, wie die Hyperfeinwechselwirkung, die Δg -Mischung und die TSP. Anschließend treten Triplett-Annihilationsprozesse in den Vordergrund, die strahlende Singulett-Exzitonen erzeugen können, was zu Abweichungen vom spinstatistischen Limit führt.

Zwar gibt es in der Literatur viele mathematische Modelle, welche die Magnetfeldeffekte in organischen Materialien erfolgreich beschreiben^{30,35–37}, doch wurden diese hauptsächlich für Messungen bei Raumtemperatur und kleinen Magnetfeldern entwickelt, so dass thermische Polarisierungseffekte vernachlässigt werden konnten. Ein weiteres Problem ist, dass die Modelle nicht explizit auf die Magnetfeldabhängigkeit der Elektrolumineszenz (EL) einer OLED angewandt werden können, da sie in erster Linie auf den elektrischen Widerstand beschränkt sind oder für die verzögerte Fluoreszenz von organischen Kristallen entwickelt wurden^{38,39}. Deswegen wird im Kapitel 3 eine Theorie vorgestellt, um die Magnetfeldabhängigkeit der EL einer OLED, die Magnetoelektrolumineszenz (MEL), zu beschreiben, die durch die in Kapitel 2 beschriebenen Spin-Mischprozesse verursacht wird. Dafür wird ein stochastischer Liouville-Ansatz verwendet.

In Kapitel 4 werden die experimentellen Methoden zur erfolgreichen Durchführung von Tieftemperaturmessungen an OLEDs vorgestellt. Das Kapitel befasst sich mit den Besonderheiten der Herstellung von OLEDs für kryogene Anwendungen und damit, wie die MEL gleichzeitig wellenlängenselektiv gemessen werden kann. Darüber hinaus wird die Messmethodik der transienten EL-Messung erläutert. Anschließend werden die verwendeten Probenstrukturen charakterisiert, um einen tieferen Einblick in deren Transporteigenschaften zu erhalten.

Kapitel 5 befasst sich mit der Frage, ob es möglich ist, einen spinpolarisierten elektrischen Strom in einer OLED zu erzeugen. Es wird die vollständige Unterdrückung der EL durch starke Magnetfelder bei niedrigen Temperaturen in einer fluoreszierenden OLED demonstriert. Die MEL-Funktionalität hängt von der Temperatur, aber auch von der Stromstärke ab: Je höher die Stromstärke und die Temperatur, desto

schwächer ist der Effekt der Spinpolarisation. Darüber hinaus wird unter Verwendung eines dualen Emitters eine direkte Antikorrelation zwischen der Unterdrückung der Fluoreszenz und dem Anstieg der Phosphoreszenz aufgrund der Bildung eines spinpolarisierten Ensembles von Elektron-Loch-Paaren gezeigt. Dieser Ansatz ermöglicht die direkte Visualisierung der Singulett-Triplett-Umwandlung und zeigt andere Spinmischprozesse auf, die die MEL-Funktionalität der TSP verzerren.

Kapitel 6 thematisiert die Triplett-Polaron Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen und vor allem den Einfluss der polaron-induzierten Aufwärtskonversion auf die MEL. Während es zahlreiche experimentelle^{17,18,40–46} und theoretische Arbeiten^{21,24,30,39,47} über den Effekt der TPI auf den Ladungstransport gibt, gibt es kaum welche, die sich mit dem Einfluss der TPI auf die EL beschäftigen^{21,22,48}, insbesondere solche, die die Magnetfeldabhängigkeit der resultierenden Fluoreszenz beschreiben^{22,42}. Mit Hilfe von MEL und transienten EL-Messungen wird gezeigt, dass die hier verwendeten OLED-Strukturen eine hohe Ladungsträgerakkumulation an internen Energiebarrieren aufweisen, wodurch Triplett-Exzitonen effektiv vernichtet werden. Die gemessenen MEL-Linienformen lassen sich mit der entwickelten Theorie aus Kapitel 3 qualitativ beschreiben. Darüber hinaus werden auch wieder dual-emittierende Emitter verwendet, die direkt die Singulett-Triplett Umwandlung durch die polaron-induzierte Aufwärtskonversion visualisieren.

Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Experimente gegeben.

2. Theorie

2.1. Organische Halbleiter

2.1.1. Der Unterschied zwischen organischen und anorganischen Halbleitern

Organische Halbleiter bestehen oft aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen und weisen typische Eigenschaften eines Halbleitermaterials auf. Diese Verbindungen können wie normale anorganische Halbleiter Licht absorbieren oder emittieren. Obwohl beide Arten als Halbleiter bezeichnet werden, unterscheidet sich der Ursprung ihrer halbleitenden Eigenschaften drastisch voneinander.

Anorganische Halbleiter, wie Germanium oder Silizium, haben eine kristalline Struktur und die einzelnen Atome sind über kovalente bzw. ionische Bindungen miteinander verbunden. Aufgrund der Periodizität des Kristalls und ihrer starken interatomaren Bindungen bilden sich Energiebänder aus, die dafür sorgen, dass sich beispielsweise Elektronen im Leitungsband „frei“ durch den anorganischen Halbleiter bewegen können⁴⁹. Aufgrund ihrer kleinen Bandlücke (0.6 - 1.4 eV) können freie Ladungsträger durch thermische Anregung aus dem Valenzband in das Leitungsband transferiert werden, was zu einer intrinsischen Leitfähigkeit (10^{-8} bis $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) führt. Zudem haben typische anorganische Halbleiter eine große Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r \sim 11$, so dass Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Löchern vernachlässigt werden können⁴⁹.

Organische Halbleiter hingegen besitzen nur eine extrinsische Leitfähigkeit⁵⁰⁻⁵², so dass Ladungen entweder optisch oder durch elektrische Injektion erzeugt werden müssen. Dies liegt daran, dass halbleitende Moleküle eine große Bandlücke haben (2-3 eV), was bedeutet, dass durch thermische Anregung keine Ladungen erzeugt werden können. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu seinem anorganischen Pendant ist die schwache dielektrische Abschirmung, die die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern bedeutend macht⁵⁰. Wird beispielsweise ein Elektron-Loch-Paar durch optische Anregung erzeugt, sind diese durch die Coulomb-Wechselwirkung mit einer

Energie von 0.5 - 1 eV stark gebunden. Der signifikanteste Unterschied zu anorganischen Halbleitern ist jedoch, dass die Wechselwirkung zwischen den Molekülen deutlich schwächer ist als die Wechselwirkung der Atome anorganischer Halbleiter. Es bilden sich keine kovalenten Bindungen aus, sondern die Moleküle werden durch die Van-der-Waals Wechselwirkung zusammengehalten. Diese entsteht dadurch, dass die Moleküle ein zeitlich fluktuierendes Dipolmoment besitzen, das die benachbarten Moleküle polarisiert und so zu einer anziehende Kraft führt⁵⁰⁻⁵².

Darüber hinaus werden organische Halbleiter in drei Klassen unterteilt^{50,51}: Amorphe Halbleiter, kristalline Halbleiter und Polymere. Amorphe Schichten bilden sich, wenn kleine organische Moleküle verwendet werden. Phenylringe und Fünf- oder Sechsring-Heteroaromatene, die mit Kohlenstoffseitenketten modifiziert sein können, dienen dabei als Grundbausteine. Beispiele hierfür sind in Abbildung 2.1a) dargestellt.

Kristalline Halbleiter sind durch eine kristalline Struktur gekennzeichnet. Wie bei einem anorganischen Kristall liegt hier ein Punktgitter vor, aber statt einzelner Atome werden Moleküle als Grundbausteine verwendet. Typische Moleküle sind flache, große aromatische Verbindungen wie Naphthalin oder Anthracen, welche in Abbildung 2.1b dargestellt sind.

Polymere sind sehr große Moleküle, die aus sich wiederholenden, gleichen oder unterschiedlichen Struktureinheiten bestehen und eine hohe Molekülmasse haben. Die Grundbausteine sind in der Regel Gruppen von Atomen, können aber auch einzelne Atome sein. Generell werden Polymere in Lösung verarbeitet und per Rotationsbeschichtung in dünne Schichten aufgetragen. Aufgrund ihrer Größe sind diese Makromoleküle schwer löslich, was durch das Anhängen von geeigneten Seitenketten behoben werden kann (siehe Abbildung 2.1c).

All diese Typen von organischen Halbleitern weisen ein konjugiertes π -Elektronensystem auf, die die optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials bestimmen⁵². Hier bedeutet der Begriff konjugiert, dass das Molekül eine alternierende Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen aufweist.

2.1.2. Entstehung von Molekülorbitalen

Bei der Betrachtung organischer Verbindungen fällt auf, dass der Kohlenstoff eine Vielzahl unterschiedlicher Bindungen eingehen kann: Es können lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten gebildet werden, aber auch eine Ringformation, wie bei Benzol, ist möglich. Häufig enthalten organischen Moleküle auch Stickstoff, Sauerstoff, Wasser-

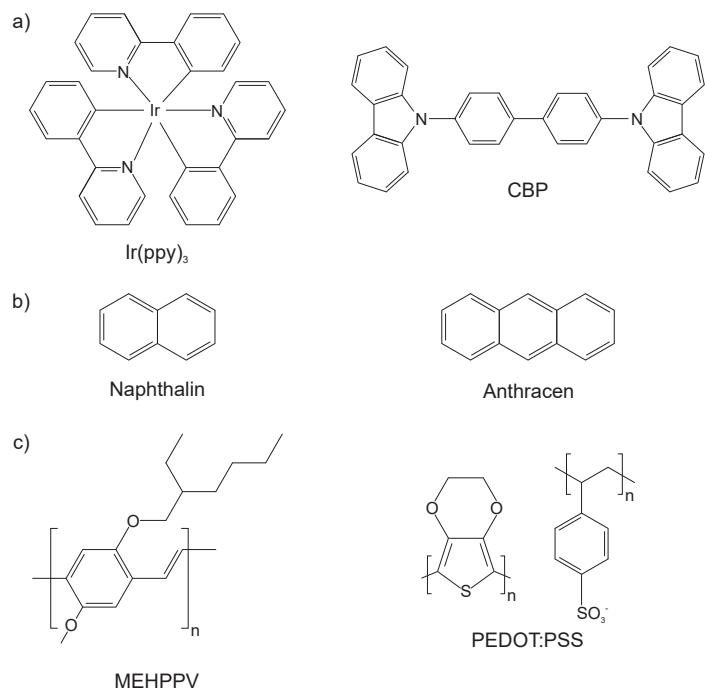


Abbildung 2.1.: Verschiedene Arten von organischen Halbleitern. a) Kleine aromatische Systeme. b) Kristalline organische Halbleiter. c) Konjugierte Polymere.

stoff, Schwefel und Halogene. Diese Vielfalt an unterschiedlichen Bindungsstrukturen lässt sich auf die besondere Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs zurückführen^{50–52}. In seiner elementaren Form befinden sich jeweils zwei Elektronen im 1s- und 2s-Orbital und jeweils ein Elektron im 2p_x- und 2p_y- Orbital. Dementsprechend lautet seine Elektronenkonfiguration 1s² 2s² 2p_x¹ 2p_y¹ 2p_z⁰ und der Kohlenstoff hat somit theoretisch 4 Valenzelektronen, die zur Bildung chemischer Bindungen zur Verfügung stehen. Damit jedoch eine chemische Bindung, beispielsweise mit einem anderen Kohlenstoff, gebildet werden kann, müssen die 2s- und 2p- Atomorbitale miteinander verschmelzen, was auch als Hybridisierung bezeichnet wird und zu sogenannten Hybridorbitalen führt. Je nachdem, wie viele p-Orbitale bei der Vermischung mit dem 2s-Orbital beteiligt sind, unterscheidet sich die Anzahl der möglichen Bindungen, die der Kohlenstoff eingehen kann (siehe Abbildung 2.2 a), b) und c)).

Wenn alle vier Orbitale beteiligt sind, werden vier energetisch äquivalente sp^3 -Hybridorbitale gebildet, die jeweils auf die Ecken eines Tetraeders ausgerichtet sind. Überlappen diese sp^3 -Hybridorbitale mit sp^3 -Hybridorbitalen eines anderen Atoms, entsteht

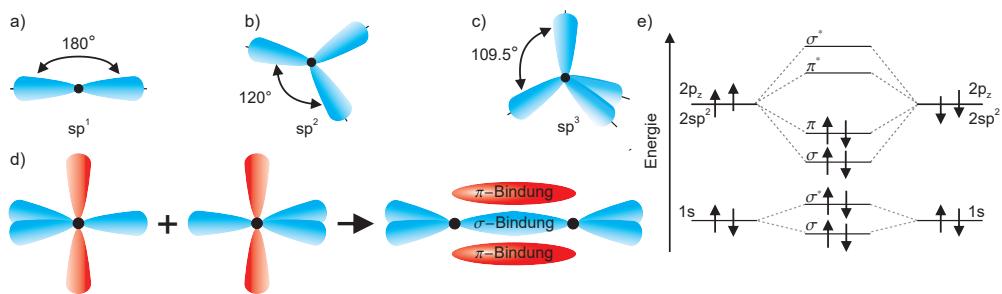


Abbildung 2.2.: Bildung von Molekülorbitalen und chemischen Bindungen. a) sp^1 -, b) sp^2 - und c) sp^3 -Hybridisierung. d) Entstehung der Doppelbindung in Ethen aus der Überlagerung von zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Hybridisierte Orbitale sind in blau und das nicht-hybridisierte p -Orbital in rot dargestellt. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. e) Energiediagramm der Molekülorbitale in Ethen. Abbildung adaptiert nach⁵⁰.

eine σ -Bindung, die einer klassischen kovalenten Bindung entspricht. So lässt sich beispielsweise die Bindung in Ethan beschreiben. Bei der sp^2 -Hybridisierung verschmelzen nur zwei der drei 2p-Orbitale mit dem 2s-Orbital, so dass drei sp^2 -Hybridorbitale entstehen, die in einer Ebene liegen und jeweils einen Winkel von 120° zueinander bilden. Das verbleibende, einfach besetzte 2p-Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene. Die Hybridorbitale bilden ihrerseits σ -Bindungen und der Überlapp benachbarter 2p-Atomorbitale führt zu einer sogenannten π -Bindung. Die Besonderheit der π -Bindung besteht darin, dass die Elektronendichte unterhalb bzw. oberhalb der Moleküllachse liegt. Der Prototyp für eine sp^2 -Hybridisierung ist das Molekül Ethen. Die Kombination aus einer σ - und π -Bindung führt zu einer Doppelbindung (siehe Abbildung 2.2 d). Natürlich kann sich auch nur ein 2p-Orbital mit dem 2s-Orbital vermischen. Dies führt zur Bildung von zwei sp^1 -Hybridorbitalen, die auf einer Geraden liegen. Die beiden nicht-hybridisierten 2p-Orbitale stehen senkrecht zueinander und zu den sp^1 -Hybrid-Orbitalen. Bringt man nun zwei sp^1 -hybridisierte Kohlenstoffatome zusammen, so kann z. B. Ethin gebildet werden.

Die endgültigen Molekülorbitale ergeben sich dann aus der Überlagerung der Atomorbitale. Diese können konstruktiv oder destruktiv addiert werden, was zu bindenden und antibindenden (werden mit * gekennzeichnet) Molekülorbitalen führt⁵⁰⁻⁵². Bei den bindenden Orbitalen kommt es zu einer erhöhten Elektronendichte zwischen den Atomkernen, wodurch die Abstoßung der Kerne abgeschwächt wird und sich chemische Bindungen ausbilden können. Bei den antibindenden Orbitalen hingegen ist die Elektronendichte zwischen den Atomkernen verringert und die positiv geladenen Kerne stoßen sich gegenseitig ab, so dass keine chemische Bindung zustande kommen kann.

Wie in Abbildung 2.2 e) dargestellt, sind diese Orbitale durch eine Energielücke getrennt, wobei das bindende Orbital eine niedrigere Energie hat als das antibindende Orbital. Dabei ist die Energieaufspaltung zwischen π und π^* -Orbitalen kleiner als zwischen σ und σ^* -Orbitalen⁵⁰.

Darüber hinaus spielt die Besetzung der Molekülzustände eine wichtige Rolle für die elektrischen und optischen Eigenschaften⁵⁰⁻⁵². Wird zum Beispiel ein Elektron injiziert, besetzt dieses das energetisch niedrigste unbesetzte Orbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), während bei der Injektion von einem Loch ein Elektron aus dem höchsten besetzten Orbital (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO) entfernt wird. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO bestimmt schließlich die Wellenlänge der Absorption/Emission von Licht. Bei den meisten organischen Halbleitern haben diese Grenzorbitale einen π -Charakter⁵², deren Energielücke im Bereich des sichtbaren Lichtes liegt. Zum Vergleich: Bei einem σ - σ^* Übergang wird UV-Licht benötigt.

Um schließlich ein ausgedehntes π -Elektronensystem zu erhalten, müssen größere Kohlenstoffstrukturen abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen aufweisen, damit die nicht-hybridisierten p_z -Orbitale π -Bindungen bilden können, was zu einer delokalisierten Elektronenwolke oberhalb und unterhalb der Molekülebene führt⁵² (siehe Abbildung 2.3).

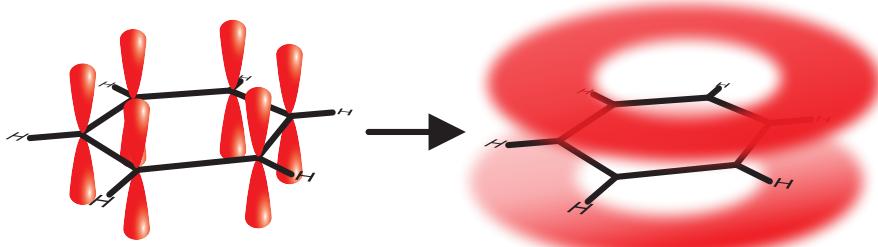


Abbildung 2.3.: Bildung eines delokalisierten π -Elektronensystems am Beispiel von Benzol. Benachbarte nicht-hybridisierte p_z -Orbitale bilden eine delokalisierte Elektronenwolke oberhalb und unterhalb der Molekülebene. Abbildung adaptiert nach⁵².

2.1.3. Ladungsinjektion in organischen Halbleitern

Im Allgemeinen haben organische Halbleiter eine verschwindend geringe intrinsische Ladungsträgerdichte und eine geringe Ladungsträgerbeweglichkeit, was sie eher zu einem Material mit isolierenden Eigenschaften macht. Damit sie elektrisch leitfähig

werden, müssen Ladungsträger in den organischen Halbleiter injiziert werden⁵⁰⁻⁵². Im Falle der elektrischen Injektion wird der organische Halbleiter mit einer Metallelektrode verbunden. Aufgrund der unterschiedlichen Lage zwischen dem HOMO-/LUMO-Niveau und der Austrittsarbeit Φ der Elektrode entsteht eine Energiebarriere⁵²⁻⁵⁴, die überwunden werden muss. Dies kann durch Tunneln⁵⁵ oder thermische Anregung^{50,56} geschehen und wird im Folgenden näher erläutert.

Wenn ein Metall und ein Halbleiter in Kontakt gebracht werden, gleichen sich die Fermi-Energien der isolierten Materialien an, so dass Ladungen von einem Material zum Anderen fließen. Wie Abbildung 2.4 zeigt, entsteht dadurch eine Raumladungszone zwischen Halbleiter und Metall, die zusätzlich überwunden werden muss, um eine Ladung in die organische Schicht zu injizieren. Dieses Phänomen ist auch als Mott-Schottky Kontakt⁵⁰ bekannt und führt dazu, dass sich die HOMO- und LUMO-Energiebänder verbiegen^{52,53,57,58} (siehe Abbildung 2.4) in Analogie zu seinem anorganischen Pendant. Da organische Halbleiter jedoch im Allgemeinen eine geringe Anzahl frei beweglicher Ladungen aufweisen, ist die Krümmung der Energieniveaus eher schwach und kann in der Regel vernachlässigt werden. Dies führt zu einer Potentialbarriere Δ , die für Elektronen durch die Differenz der Austrittsarbeit des Metalls und des LUMO-Niveaus und für Löcher durch die Differenz der Austrittsarbeit des Metalls und des HOMO-Niveaus gegeben ist⁵⁰ (siehe Abbildung 2.4).

Wird nun ein äußeres elektrisches Feld an die Metallelektrode angelegt, verschiebt sich die Fermi-Energie, und die Dicke der Potenzialbarriere wird zu einer Funktion des elektrischen Feldes, was eine Injektion ermöglicht^{53,59}. Berücksichtigt man, dass die injizierte Ladung eine Spiegelladung in der Elektrode erzeugt, die den Ladungsträger zurück in die Grenzschicht zieht, so lässt sich die effektive Potenzialbarriere U , die eine Ladung in einem Abstand x von der Kontaktfläche überwinden muss, ausdrücken durch^{54,59}

$$U(x) = \Delta - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon x} - eEx \quad (2.1)$$

mit der Elementarladung e , der Dielektrizitätskonstante ϵ und der dielektrischen Permittivität ϵ_0 . Wie man sieht, setzt sich die effektive Barriere U aus drei Beiträgen zusammen: Aus der Potenzialbarriere Δ , dem Potential der Spiegelladung und dem Potential des angelegten elektrischen Feldes E .

Bei Anlegen einer positiven Spannung nimmt die Dicke der Barriere ab und die resultierende Form ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Zur Überwindung solcher Barrieren wird in der Literatur immer wieder auf die Fowler-Nordheim-Tunnelinjektion und die thermionische Injektion nach Richardson-Schottky verwiesen, die in Abbildung 2.5a

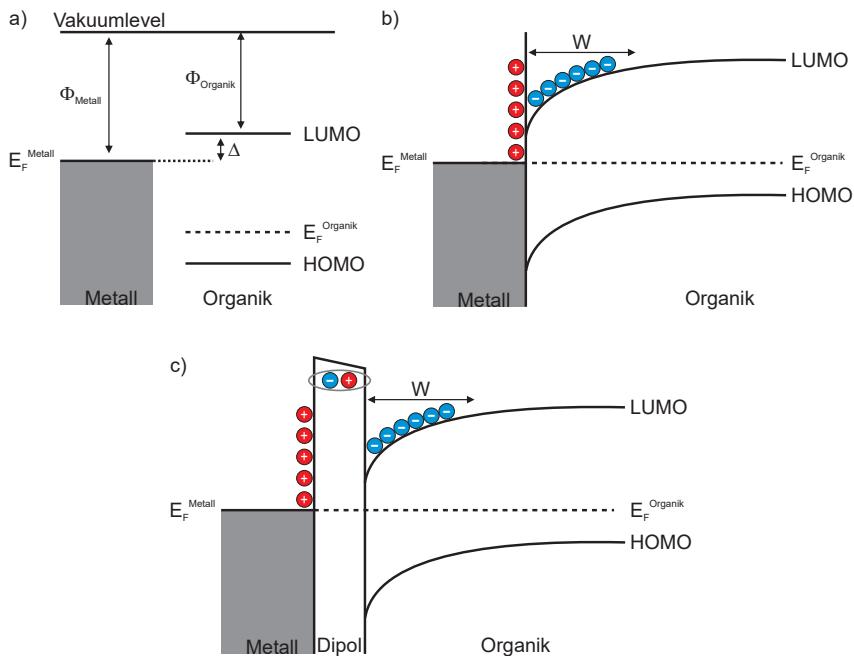


Abbildung 2.4.: Bandverbiegung an einer Metall-Organik Grenzfläche. a) Isolierte Materialien. Φ und E_F sind die Austrittsarbeit und die Fermi-Energie der jeweiligen isolierten Materialien. b) Beim Kontakt gleichen sich die Fermi-Energien beider Materialien an. Es findet ein Ladungsaustausch statt und es bildet sich eine Raumladungszone der Breite W , die zu einer Bandverbiegung führt. c) Die Bildung einer Grenzflächendipolbarriere beeinflusst die Ladungsträgerinjektion.

schematisch dargestellt sind.

Die Fowler-Nordheim-Tunnelinjektion⁵⁵ basiert auf der Vorstellung, dass Ladungen von der Elektrode direkt durch die Barriere tunneln, wohingegen die thermionische Injektion^{50,52} von einer Ladung ausgeht, die genügend thermische Energie erworben hat, um die Potenzialbarriere zu überwinden. Leider sind diese Mechanismen nicht ausreichend, um die Injektion in eine organische Schicht zu beschreiben. Das große Problem ist, dass die Modelle nur für Materialien entwickelt wurden, die einen bandartigen Transport aufweisen. Da eine organische Schicht (meist) ein armorpher Festkörper ist und aus Van-der-Waals gebundenen Molekülen besteht, sind die Ladungsträger auf einzelnen Molekülen bzw. Polymersegmenten stark lokalisiert, was zu einem hüpfartigen Transport führt^{50,59}.

Berücksichtigt man, dass eine typische Sprungdistanz etwa 0.6 nm beträgt⁵⁹, kann ein Ladungsträger die Potenzialbarriere nicht durch einen einzigen thermisch unterstützten

Sprung oder Tunnelsprung überwinden. Mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen wurde gezeigt, dass die Überwindung der Potenzialbarriere ein Multi-Hüpf-Prozess durch ein energetisch und räumlich ungeordnetes System ist^{53,54,59,60}. Aufgrund der amorphen Struktur der organischen Schicht existiert eine gaußförmige Verteilung der Transportzustände entlang des Potentials U, wodurch die Potenzialbarriere effektiv gesenkt wird. Dabei wird die Injektion durch thermisches Tunneln in einen lokalisierten Transportzustand in der Nähe der Metall/Halbleiter-Kontaktfläche eingeleitet, und der Ladungstransport durch die Barriere erfolgt durch zufälliges Hüpfen zwischen einzelnen Molekülen (siehe Abbildung 2.5). Eine wichtige Konsequenz dieses Mechanismus ist, dass die Injektionseffizienz bei tiefen Temperaturen drastisch abnimmt. Dies liegt daran, dass der intermolekulare Hüpftransport der Ladungen thermisch aktiviert ist⁵². Darüber hinaus wurde gezeigt, dass das Injektionsverhalten in bestimmten Grenzfällen tatsächlich der Fowler-Nordheim- oder der thermionischen Injektion ähnelt⁵⁹, weshalb beide Mechanismen zum Teil erfolgreich die Experimente beschreiben konnten.

Wie aus den obigen Überlegungen ersichtlich ist, erfordert eine effektive Ladungsträgerinjektion eine sorgfältige Abstimmung der Halbleiter- und Metallmaterialien aufeinander, um eine möglichst niedrige Potenzialbarriere zu schaffen. In realen Systemen gibt es jedoch in der Regel eine Abweichung vom idealen Schottky-Mott-Bild, da sich an den Grenzflächen zwischen Metall und Halbleiter Dipolbarrieren bilden, die die Injektionseffizienz positiv oder negativ beeinflussen können⁶¹ (siehe Abbildung 2.5c). Einfacher Ladungsaustausch, Fermi-Niveau „Pinning“ durch chemisch induzierte Zustände bis hin zur Modifikation der Metalloberfläche durch adsorbierte Moleküle können dafür verantwortlich sein^{51,61–64}. Aufgrund dieser vielfältigen physikalischen und chemischen Prozesse der Grenzflächenbildung ist es kaum möglich vorherzusagen, wie sich die Materialien bei Kontakt verhalten werden. Daher reicht es nicht aus, sich nur auf die Austrittsarbeit oder die HOMO- und LUMO-Niveaus der Materialien zu verlassen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es Gemeinsamkeiten gibt, wenn ein Metall mit einem organischen oder anorganischen Halbleiter in Kontakt gebracht wird, wie z. B. die Vakuum-Bandverbiegungen durch das Angleichen beider Fermi-Energien oder die Bildung von Dipolbarrieren. Der größte Unterschied liegt aber tatsächlich darin, dass anorganische Halbleiter zumeist eine kristalline Struktur aufweisen, wodurch ein reiner Bandtransport entsteht. Im Gegensatz dazu weist sein organisches Pendant eine komplexere Physik der Ladungsinjektion als auch des Ladungstransports auf. Letzteres und seine Funktionsweise werden im nächstem Kapitel ausführlicher behandelt.

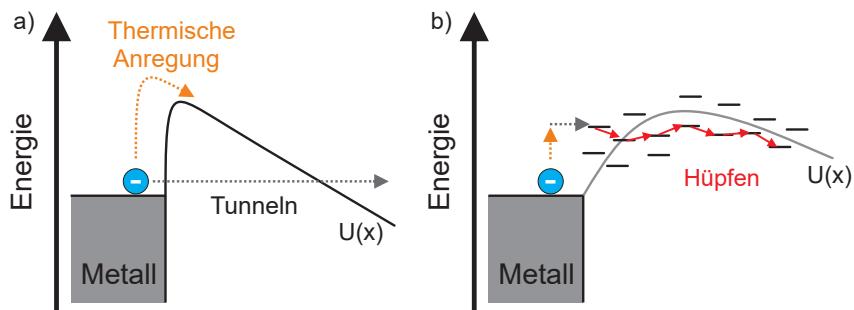


Abbildung 2.5.: Unterschiedliche Mechanismen der Ladungsträgerinjektion in das LUMO-Niveau. a) Fowler-Nordheim-Tunnel-Injektion (grau) und Richardson-Schottky Thermische Injektion (orange). b) Injektion in einen organischen Halbleiter. Die Injektion wird durch thermisch unterstütztes Tunnellen in einen lokalisierten Transportzustand in der Nähe der Metall/Halbleiter Kontaktfläche eingeleitet. Entlang der Potentialbarriere U existiert eine Verteilung von Transportzuständen, die für den Multi-Hüpf-Prozess zur Verfügung stehen.

2.1.4. Ladungstransport in organischen Halbleitern

Im vorigen Kapitel wurde beschrieben, wie freie elektrische Ladungen in einem organischen Halbleiter erzeugt werden. Aber was bedeutet dies eigentlich auf molekularer Ebene, wenn Physiker:innen davon spricht, ein Elektron bzw. ein Loch in eine organischen Schicht injiziert zu haben? Oder was bedeutet es, wenn Ladungen hüpfen?

Wird eine zusätzliche Ladung auf ein neutrales Halbleitermolekül gebracht, so bildet sich ein geladenes Radikal (siehe Abbildung 2.6). Dabei besetzt ein zusätzlich hinzugefügtes Elektron das LUMO-Niveau, während ein Loch das HOMO-Niveau besetzen wird. Genauer gesagt, ein Elektron wird aus dem HOMO-Niveau entfernt und das Molekül trägt eine positive Ladung. Die zusätzliche Ladung führt auch zu einer energetischen Umstrukturierung⁵⁰⁻⁵², die es schwieriger macht, eine weitere Ladung hinzuzufügen, wodurch sich das HOMO- und LUMO-Niveau im Vergleich zum neutralen Molekül verschiebt. Solche Radikale sind sehr reaktionsfreudig und versuchen die überschüssigen Ladungen loszuwerden. Befindet sich ein neutral geladenes Molekül in der Nähe, so kann eine Redoxreaktion stattfinden, bei der die überschüssige Ladung auf das neutral geladene Molekül übertragen wird. So entsteht wieder ein Radikal und es können weitere Redox-Reaktionen ablaufen. Dadurch hüpfst die Ladung sozusagen von Molekül zu Molekül, was zu einem hüpfartigen Transport führt^{65,66}. Umgeben mehrere Moleküle ein Radikal, kommt es zusätzlich zu Polarisationseffekten und Molekülverschiebungen, die die Van-der-Waals-Energie zwischen den Molekülen verändern⁶⁷. Berücksichtigt man diese Verzerrung der Umgebung, so bezeichnet man

das Radikal als Polaron^{50,51}. Der Leser wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das negativ bzw. positiv geladene Polaron im Folgenden vereinfacht als Elektron bzw. Loch bezeichnet wird. Im Falle von Polymeren ist zu beachten, dass der Spruntrans- port auch innerhalb eines Polymers stattfinden kann. Das π -Elektronensystem kann durch räumliche Verdrehungen oder Defektstellen unterbrochen werden⁵². Dadurch entstehen konjugierte molekulare Teilbereiche und es findet ein intramolekularer Trans- port statt, der analog zur obigen Betrachtung erfolgt. Im Allgemeinen werden Mo- lekülsysteme oder Molekülsegmente mit einem stark konjugierten π -Elektronensystem auch als Chromophor bezeichnet.

Damit sich die Ladungen gezielt in eine bestimmte Richtung bewegen, muss ein äuferes

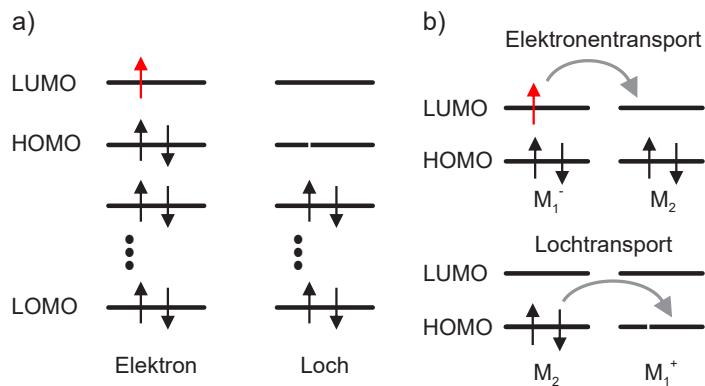


Abbildung 2.6.: Ladungsträger und elektrischer Transport in organischen Halbleitern. a) Die Aufnahme eines Elektrons führt zu einem negativ geladenen Polaron (links), während die Aufnahme eines Lochs zu einem positiv geladenen Polaron (rechts) führt. Im Folgenden wird das negativ bzw. positiv geladene Polaron vereinfacht als Elektron bzw. Loch bezeichnet. b) Beim Elektronentransport werden Elektronen vom einfach besetzten LU- MO eines Radikalanions M_1^- zum unbesetzten LUMO eines neutralen Nachbarmoleküls M_2 übertragen. Beim Lochtransport werden Elektronen vom HOMO des neutralen Mo- leküls M_2 zum einfach besetzten HOMO des radikalalen Kations M_1^+ übertragen. Hierbei bewegt sich das Loch in entgegengesetzter Richtung.

elektrisches Feld angelegt werden, das die Ladungen entlang der elektrischen Feldlinien driften lässt. Dabei erlangen die Teilchen eine Driftgeschwindigkeit⁶⁸

$$v_D = \mu E, \quad (2.2)$$

die proportional zu dem elektrischen Feld E ist. Die Proportionalitätskonstante μ be- zeichnet dabei die Ladungsträgerbeweglichkeit und korrigiert die Geschwindigkeit um Prozesse, die den Stromfluss behindern, wie z.B. Streuung an molekularen Defektstel-

len oder Wechselwirkungen mit Phononen. Ohne diese resistiven Prozesse würden die Ladungsträger aufgrund der permanenten Beschleunigung durch das E-Feld eine unendlich hohe Geschwindigkeit erreichen.

μ liefert daher Informationen darüber, wie gut sich Ladungen durch ein Material bewegen können, und spiegelt im Falle eines organischen Halbleiters wider, wie gut die Ladungen durch die Schicht hüpfen können. Damit ein effektives Hüpfen stattfinden kann, muss eine starke elektronische Kopplung zwischen den benachbarten Molekülsegmenten vorhanden sein.⁵² Dies wird jedoch durch molekulare Unordnung und inter- bzw. intramolekulare Phononenwechselwirkungen erschwert⁵⁰. Je nach molekularem Ordnungsgrad kann der Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern zwischen zwei Extremfällen liegen: Band^{69,70}- oder Hüpftransport⁷¹ (siehe Abbildung 2.7) Ein Bandtransport kann sich primär in hochreinen organischen Kristallen bei tiefen Temperaturen ausbilden. Durch die Bildung von Leitungs- und Valenzband können sich die Ladungen frei durch den Halbleiter bewegen und die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit folgt einem Potenzgesetz^{50,51}:

$$\mu \propto T^{-n}, \quad n = 1, \dots, 3. \quad (2.3)$$

In amorphen Strukturen hingegen entsteht aufgrund der molekularen Unordnung und den damit einhergehenden lokal variierenden Polarisationseffekten eine Gaußsche Verteilung von Transportzuständen^{50,52}, wodurch der Hüpftransport zum dominanten Prozess wird (siehe Abbildung 2.6b). Solche Halbleiter weisen eine sehr geringe Beweglichkeit auf und die Temperaturabhängigkeit von μ lässt sich nicht mehr durch ein Potenzgesetz beschreiben, sondern folgt einer Poole–Frenkel-ähnlichen Funktionalität^{50,51,68,72–78}:

$$\mu(E, T) \propto \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\beta\sqrt{E}}{k_B T}\right). \quad (2.4)$$

Dabei ist Δ_0 die thermische Aktivierungsenergie des Transportprozesses, die den Einfluss interner Energiebarrieren auf den Ladungstransport berücksichtigt. E ist das angelegte elektrische Feld und β ist eine Konstante, die experimentell bestimmt werden muss⁷⁴. Die Tatsache, dass μ nun vom elektrischen Feld E abhängt, ist eine weitere Folge des Hüpftransports: Das elektrische Feld verringert die Aktivierungsenergie für einen Sprung entlang der Feldrichtung^{50,51}.

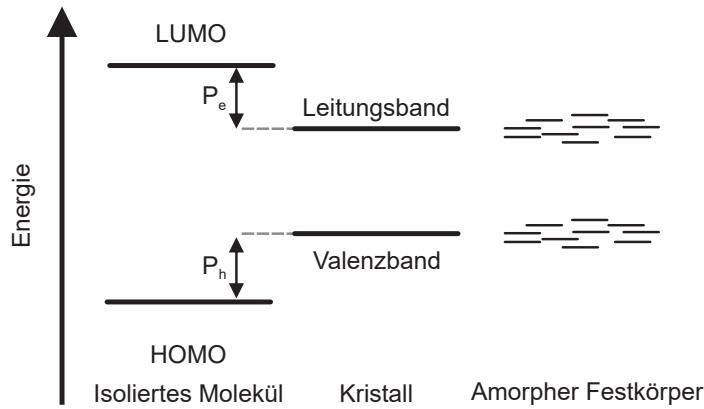


Abbildung 2.7.: Transportzustände in organischen Halbleitern. In einem kristallinem Halbleiter bilden sich Leitungs- und Valenzband aus. Aufgrund der Polarisationsenergien der Elektronen P_e und der Löcher P_h werden die geladenen Zustände im Kristall stabilisiert und liegen energetisch niedriger als bei einem isolierten Molekül⁵¹. In einem molekular ungeordneten System sind die Transportzustände jedoch aufgrund der zufälligen, lokal variierenden Polarisationseffekte gaußverteilt. Abbildung adaptiert nach⁵¹.

2.1.5. Funktionsweise organischer Leuchtdioden

Die einfachste Struktur einer organischen Leuchtdiode (OLED) besteht aus einem organischen Halbleiter zwischen einer Metallanode mit hoher Austrittsarbeit und einer Metallkathode mit niedriger Austrittsarbeit⁵⁰. Aufgrund der isolierenden Eigenschaften des organischen Halbleiters, entspricht diese Konfiguration eher einem Plattenkondensator, der mit einem Dielektrikum gefüllt ist und man kann in guter Näherung, dass klassische Metall-Isolator-Metall Bild verwenden^{50,79}, welches in Abbildung 2.8 dargestellt ist.

Verbindet man nun die Anode mit der Kathode z.B. durch einen Draht, so fließen aufgrund der Differenz der Fermi-Energien die Elektronen von der Anode zu der Kathode.⁵¹ Dadurch entsteht ein Kontaktpotential Φ_K , welches kontinuierlich über der organischen Schicht abfällt und durch die Differenz der Anoden- und Kathodenaustrittsarbeit

$$\Phi_K = \Phi_{\text{Anode}} - \Phi_{\text{Kathode}} \quad (2.5)$$

gegeben ist⁵². Dieses *eingebaute* Potential führt nun zu einer gleichmäßigen Verkipfung der HOMO- und LUMO-Niveaus entlang des Films, ohne dass sich die Energielücke zwischen HOMO und LUMO sowie die Austrittsarbeiten ändern⁵⁰ (siehe Abbildung 2.8a).

Diese zusätzliche Verkippung stellt nun eine weitere Barriere für die Injektion dar: Würde es einem Elektron aus der Anode gelingen, die Energiebarriere zu überwinden, würde es aufgrund des eingebauten Potentials sofort wieder in die Anode zurück gezogen werden. Damit Ladungen nun durch die organische Schicht transportiert werden können, muss eine positive Spannung angelegt werden, die das eingebaute Potential kompensiert und die Verkippung invertiert (siehe Abbildung 2.8b,c). Die Invertierung der Verkippung ermöglicht es den Ladungen nun, die Barriere zu überwinden, wie im Unterabschnitt 2.1.3 beschrieben, und aufgrund der Gradienten der Energieniveaus bewegen sich die injizierten Elektronen und Löcher durch die organische Schicht. Begegnen sich nun Elektron und Loch, so ziehen sie sich aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung an und bewegen sich aufeinander zu. Wenn die Ladungen nun auf einem gemeinsamen Chromophor landen, so spricht man von einer molekularen Anregung und das stark gebundene Elektron-Loch Paar wird als Exziton bezeichnet⁵⁰⁻⁵². Dieser Vorgang wird auch Rekombination genannt.

Da es sich bei den Polaronen um Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen handelt, entstehen Singulett bzw.

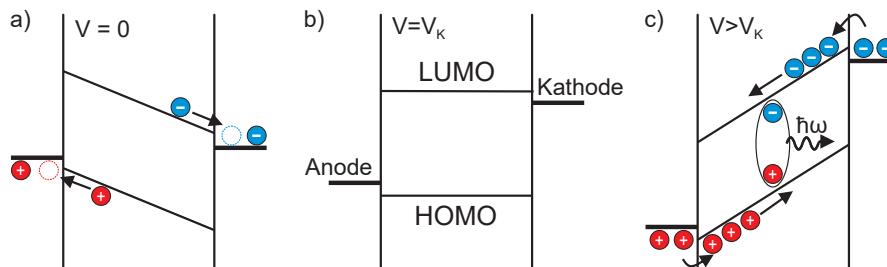


Abbildung 2.8.: Funktionsweise einer OLED. a) Sperrichtung. Durch das Kontaktpotential Φ_K werden Ladungen aus der organischen Schicht in die Elektroden zurückgezogen, wodurch der Ladungstransport unterbunden wird. b) Flach-Band Zustand. Das Anlegen einer externen Spannung von $V_K = e\Phi_K$ entspricht der Mindestspannung für eine Ladungsträgerinjektion. c) Durchlassrichtung. Ladungsträger werden in die Organik injiziert und bewegen sich zu der gegenüberliegenden Elektrode. Wird ein Elektron-Loch Paar gebildet, kann dieses strahlend zerfallen. Abbildung adaptiert nach⁷⁹

Triplet-Exzitonen, die unterschiedliche Energien und Zerfallsdynamiken besitzen⁵⁰⁻⁵² (siehe Abbildung 2.9a). Da der Grundzustand des Moleküls in der Regel einen Singulett-Charakter besitzt, findet ein strahlender Zerfall der Singulett-Zustände innerhalb weniger Nanosekunden statt, der als Fluoreszenz bezeichnet wird. Triplet-Exzitonen hingegen weisen eine sehr lange Lebenszeit auf. Ihr strahlender Zerfall wird als Phosphoreszenz bezeichnet und ist im Allgemeinen dipolverboten, da das Pauliprinzip einen Spin-Flip verlangen würde. Sie zerfallen daher bevorzugt nichtstrahlend in den Grundzu-

stand, indem die Anregungsenergie auf Molekülschwingungen übertragen wird. Allerdings kann der strahlende Übergang durch Ausnutzung der Spin-Bahn-Wechselwirkung (engl. spin-orbit coupling, SOC) aktiviert werden⁸⁰. Häufig werden dafür Organo-Schwermetall-Komplexe verwendet⁸¹. Eine Übersicht dieser strahlenden und nicht-strahlenden Übergänge in einem Molekül liefert Abbildung 2.9b).

Die eben erwähnte OLED-Struktur ist die einfachste denkbare Form und weist des-

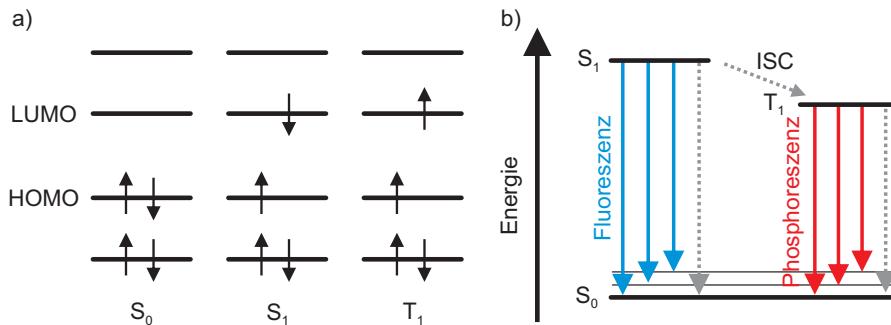


Abbildung 2.9.: Exzitonen in organischen Halbleitern und ihre Zerfallsdynamik. a) Elektronischer Grundzustand S_0 , Singulett- S_1 und Triplett-Exziton T_1 . b) Vereinfachtes Jablonski-Diagramm. Die durchgezogenen Pfeile beschreiben strahlende Übergänge, während die gestrichelten Pfeile nichtstrahlende Prozesse darstellen. Nach der Kashar-Regel⁸² können nur S_1 und T_1 mit der 0. Schwingungsmode strahlend zerfallen, was zur sogenannten Elektrolumineszenz (EL) führt. Da Übergänge in den Grundzustand mit verschiedenen Moden (schwarze dünne Linien) möglich sind, gibt es keine scharfe Linie in der EL. Die zusätzlichen Moden erzeugen eine Vielzahl an Photonen mit unterschiedlichen Energien, wodurch durch ein breites EL Spektrum entsteht⁵⁰. Darüber hinaus kann eine nicht-strahlende Deaktivierung der Exzitonen auch durch Phononenwechselwirkungen erfolgen. Übergänge zwischen S_1 und T_1 werden durch die sogenannte Interkombination⁵² (engl. intersystem crossing, ISC) ermöglicht und erfolgen strahlungslos. ISC wird vor allem durch SOC begünstigt⁷⁹, wodurch die Exzitonen keine eindeutige Spin-Erwartungswert haben und jeweils eine signifikante Menge an S_1 - und T_1 -Amplitude aufweisen.

wegen auch einige Problematiken auf. Das größte Problem der Struktur ist, dass die meisten Ladungsträger das Bauteil passieren ohne zu rekombinieren und somit nur zur Joulschen Erwärmung der OLED beitragen⁵¹. Um dies zu verhindern, werden zwischen den Elektroden und der emittierenden Schicht sogenannte Barriereschichten eingefügt^{50,83}. Für eine Elektronen-Blockade werden Materialien mit einem hohen LUMO-Niveau verwendet und zwischen Anode und Halbleiter platziert. Für eine Lochblockade werden Materialien mit einem niedrigen HOMO-Niveau verwendet, die zwischen der Kathode und der organischen Schicht eingefügt werden. Dadurch werden die Ladungen innerhalb der emittierenden Schicht eingesperrt und die Rekombination

stark erhöht. Darüber hinaus werden in effizienten OLED-Strukturen auch zusätzliche Injektionsschichten eingesetzt^{50,83}, die die Injektionsbarriere weiter senken und einen effizienten Transport zu der Emitterschicht ermöglichen.

2.2. Magnetfeldabhängige Spinmischprozesse in OLEDs

Wie gerade gezeigt, hängt die Effizienz einer OLED nicht nur vom Design, sondern auch von der Spin-Konfiguration der angeregten Zustände ab. Aufgrund der Spinstatistik werden Singulett- und Triplett-Exzitonen in einem Verhältnis von 1:3 gebildet, und das ist der springende Punkt: Im Allgemeinen können nur Singulett-Exzitonen strahlend zerfallen, und die Triplett-Zustände, die 75 % der Anzahl der gesamten Exzitonen ausmachen, gehen verloren. Daher ist es wichtig, die Mechanismen zu verstehen, die dazu führen, dass Ladungsträgerpaare ihre Spin-Konfiguration ändern, damit das spinstatische Limit überwunden werden kann. In einer OLED können nun verschiedene Prozesse ablaufen, die eine Singulett-Triplett-Umwandlung bewirken können. Dies kann durch einfache Dephasierung einzelner Spins oder durch Annihilation von Triplett-Exzitonen geschehen. Doch bevor auf diese Prozesse im Detail eingegangen wird, müssen die Kopplung zweier Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen und das Polaronenpaar-Modell näher untersucht werden.

2.2.1. Hochfeld- und Nullfeldspinzustände

Betrachtet man nun einen Zustand bestehend aus zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, so lässt sich normalerweise das Verhalten der Spins durch Operatoren mit den Produktzuständen

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle \quad (2.6)$$

als Basis beschreiben. Im Fall einer starken Wechselwirkung können diese Zustände nicht mehr einzeln betrachtet werden, sondern die einzelnen Spins s_1 und s_2 addieren sich zu einem Gesamtspinoperator $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ mit der Quantenzahl S . Nun ist es von Vorteil, eine neue Basis zu wählen. Es hat sich etabliert, die Eigenzustände von \mathbf{S}^2 und S_z als neue Basis zu wählen. An dieser Stelle sei betont, dass die Eigenwerte von \mathbf{S}^2 und S_z gegeben sind durch

$$\mathbf{S}^2 |\chi\rangle = S(S+1) \hbar^2 |\chi\rangle \quad S_z |\chi\rangle = m_s \hbar |\chi\rangle \quad (2.7)$$

So ergeben sich für zwei Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen vier Paarzustände: Ein Singulett-Zustand

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad S = 0, m_s = 0 \quad (2.8)$$

mit einem Gesamtspin $S = 0$ und der sogenannten magnetischen Quantenzahl $m_s = 0$ und drei Triplet-Zustände

$$\begin{aligned} |T_{+1}\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle & S = 1, m_s = 1 \\ |T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & S = 1, m_s = 0 \\ |T_{-1}\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle & S = 1, m_s = -1, \end{aligned} \quad (2.9)$$

die einen Gesamtspin von 1 und magnetische Quantenzahlen $m_s = -1, 0, 1$ tragen. Wie man sieht, entstehen aus zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen insgesamt 4 Zustände. Im Allgemeinen kann man zeigen, dass S die Werte $s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$ annimmt. Für die dazugehörige magnetische Quantenzahl m_s gilt $-S, -S + 1, \dots, S - 1, S$, wodurch sich $2S + 1$ Zustände pro S ergeben⁸⁴.

Zeeman-Wechselwirkung

Nun stellt sich die Frage, wie sich diese neuen Zustände verhalten, wenn ein äußeres Magnetfeld angelegt wird. Wie man sieht, kann der Zeeman-Hamiltonian durch den Gesamtspin \mathbf{S} ausgedrückt werden

$$H_{\text{Zeeman}} = \frac{g\mu_b}{\hbar} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{s}_1 + \mathbf{B} \cdot \mathbf{s}_2) = \frac{g\mu_b}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (2.10)$$

und für ein B-Feld in z-Richtung erkennt man sofort, dass die Singulett- und Triplet-Zustände Eigenvektoren von H_{Zeeman} sind. Deswegen werden die Zustände auch als Hochfeld-Spin-Zustände bezeichnet, da für starke Magnetfelder der Zeeman-Term über allen anderen Wechselwirkungen dominieren wird (siehe Abbildung 2.10). Mit anderen Worten: Bei hohen Magnetfeldern sind die Spins entlang des äußeren Magnetfeldes quantisiert und können daher nur parallel oder antiparallel zum Feld ausgerichtet werden. Für beliebige Magnetfeldrichtungen gilt dies ebenfalls. Es lässt sich immer eine Achsentransformation finden, in der das Magnetfeld dann in eine effektive z-Richtung transformiert werden kann⁸⁴.

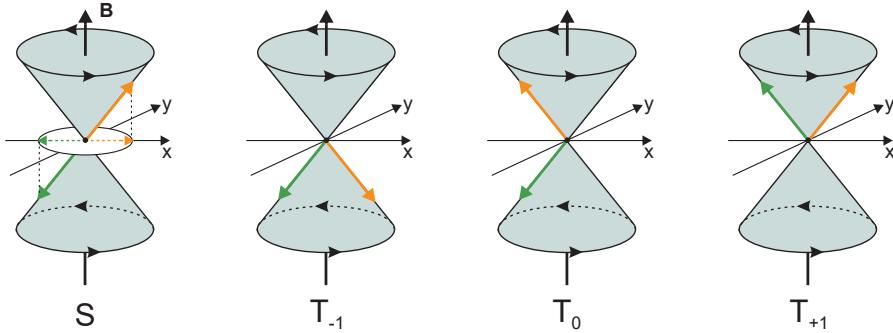


Abbildung 2.10.: Semiklassisches Vektormodell der Hochfeldzustände. Die Spins (orange und grün) präzidieren um das von außen angelegte Magnetfeld \mathbf{B} .

Spin-Austauschwechselwirkung

Bei verschwindendem Magnetfeld \mathbf{B} („Nullfeld“) werden die Singulett- und Tripletzustände durch die Austauschwechselwirkung (engl. exchange interaction) H_{ex} aufgespalten, und der zugehörige Spin-Hamiltonoperator ist gegeben durch

$$H_{\text{ex}} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} J_{ij} s_{1i} s_{2j} = \frac{1}{2\hbar^2} (\mathbf{s}_1^T \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_2^T \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{s}_1). \quad (2.11)$$

Dabei sind \mathbf{s}_1 und \mathbf{s}_2 die Spinoperatoren für Teilchen 1 und Teilchen 2 und die Indizes i und j beschreiben die Raumkoordinaten x, y, z . \mathbf{J} berücksichtigt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden ungekoppelten Teilchen und ist eine 3×3 -Matrix für zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen⁸⁴.

In den meisten Fällen genügt es, sich auf den isotropen Teil der Austauschwechselwirkung

$$H_{\text{ex}} = \frac{J_0}{\hbar^2} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2. \quad (2.12)$$

zu beschränken, da die anisotrope Austauschwechselwirkung nur geringe (vernachlässigbare) Energiekorrekturen hervorruft⁸⁵. Hier ist $J_0 = \text{tr}(\mathbf{J})/3$ die isotrope Austauschkopplungskonstante. Wenn ϕ_a und ϕ_b unterschiedliche normalisierte räumliche Molekülorbitale sind, lässt sich J_0 in erster Näherung durch

$$J_0 = -2 \langle \phi_a(1) \phi_b(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} | \phi_a(2) \phi_b(1) \rangle \quad (2.13)$$

ausdrücken, wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und r der Abstand zwischen den beiden Teilchen ist. Je nach Vorzeichen bestimmt J_0 , ob der Singulett- oder der Triplett-Zustand energetisch niedriger liegt. Für $J_0 < 0$ besitzt der Triplett-Zustand die niedrigere Energie⁸⁴.

Dipolare Spin-Spin Wechselwirkung

Neben der Austauschwechselwirkung, welche die energetische Entartung der Singulett- und Triplett-Zustände aufhebt, gibt es eine weitere wichtige Wechselwirkung, die ebenfalls quadratisch mit dem Spin ist, nämlich die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung,

$$H_{ss}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar^2} g^2 \mu_b^2 \left[\frac{\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2}{r^3} - \frac{3(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (2.14)$$

mit \mathbf{r} als Verbindungsvektor beider Spins und $r = |\mathbf{r}|$. Diese Wechselwirkung hebt die Entartung der Triplett-Mannigfaltigkeit bei Nullfeld auf und wird deswegen auch als Nullfeldaufspaltung (engl. zero field splitting, ZFS) bezeichnet⁸⁴.

Bei Gleichung 2.14 handelt es sich jedoch noch um keinen reinen Spin-Hamiltonoperator. Um dies zu erreichen, muss eine räumliche Integration durchgeführt werden. Dazu wird H_{ss} zunächst durch den Gesamtspinoperator \mathbf{S} ausgedrückt, der es erlaubt, Spin- und Raumanteil zu trennen. Durch eine geeignete räumliche Integration kann Gleichung 2.14 nun in einen reinen Spin-Hamiltonoperator umgewandelt werden und man erhält den folgenden Ausdruck

$$H_{ss} = \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (2.15)$$

für die Nullfeldaufspaltung. \mathbf{D} wird als Nullfeld-Tensor bezeichnet, dessen Komponenten sich durch

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \frac{\mu_0}{4\pi\hbar^2} g^2 \mu_b^2 \left\langle \frac{r^2 \delta_{\alpha\beta} - 3\alpha\beta}{r^5} \right\rangle \quad (2.16)$$

berechnen lassen⁸⁶.

Da \mathbf{D} symmetrisch und (meistens) spurlos ist⁸⁶, kann diese Matrix immer durch ein geeignetes Koordinatensystem diagonalisiert werden. Durch die Transformation in das Hauptachsensystem mit den Koordinaten X , Y und Z lässt sich \mathbf{D} nun schreiben als

$$H_{ss} = \frac{1}{\hbar^2} [D_{XX} S_X^2 + D_{YY} S_Y^2 + D_{ZZ} S_Z^2]. \quad (2.17)$$

Abschließend definiert man noch folgende Parameter

$$D = \frac{3}{2} D_{ZZ} \quad \text{und} \quad E = \frac{1}{2} (D_{XX} - D_{YY}) \quad (2.18)$$

und man erhält den häufig in der Literatur verwendeten Ausdruck des ZFS-Spin-Hamiltonoperators

$$H_{ss} = \frac{1}{\hbar^2} \left[D \left(S_Z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2 \right) + E (S_X^2 - S_Y^2) \right] \quad (2.19)$$

mit den ZFS-Parametern D und E ⁸⁶. Standardmäßig sind D und E so definiert, dass $|D| \geq 3|E|$ gilt, so dass die Z-Achse des Nullfeldtensors immer der Richtung mit der maximalen dipolaren Kopplung entspricht⁸⁷. Alle Matrixelemente, die die Singulett- und Triplett-Zustände verbinden, sind gleich null, so dass man mit den Singulett- und Triplett-Anteilen von \mathbf{D} jeweils getrennt arbeiten kann. Darüber hinaus ist die Dipolkopplungsenergie für Spinsysteme mit Gesamtspin $S = 0$ gleich null⁸⁴.

Für Spin-1-Systeme sorgt der magnetische Spin-Spin-Kopplungsterm jedoch dafür, dass die Energieentartung der Triplett-Mannigfaltigkeit aufgehoben wird. Unter der Benutzung der Hochfeld-Spinzustände findet man folgende, so genannte Nullfeldzustände⁸⁴

$$\begin{aligned} |T_X\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{+1}\rangle - |T_{-1}\rangle) \\ |T_Y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{+1}\rangle + |T_{-1}\rangle) \\ |T_Z\rangle &= |T_0\rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

mit den zugehörigen Eigenwerten

$$\begin{aligned} E_{T_X} &= \frac{1}{3} D - E \\ E_{T_Y} &= \frac{1}{3} D + E \\ E_{T_Z} &= \frac{2}{3} D. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Wie man erkennen kann, hängt nun die energetische Anordnung der Nullfeldzustände von den Vorzeichen der ZFS-Parameter ab.

Interpretation der ZFS-Parameter und der Tripletts-Nullfeldzustände

Die Parameter D und E sind ein Maß für den räumlichen Überlapp der Spins. D beschreibt die Verzerrung der Spindichte in Z-Richtung und wird daher als axialer ZFS-Parameter bezeichnet, während E die räumliche Verzerrung in der X-Y-Ebene beschreibt und daher als rhombische Komponente bezeichnet wird. Für Systeme mit axialer Symmetrie ist $E = 0$, während $E \neq 0$ für Systeme mit geringerer Symmetrie gilt. Das Verhältnis $|\frac{E}{D}|$ wird oft angegeben und ist ein Maß für die Axialität des ZFS-Tensors, wobei größere $|E|$ -Werte auf eine starke Nicht-Axialität der Elektronen-spindichte hinweisen⁸⁸.

Das Vorzeichen von D hängt von der räumlichen Ausdehnung der Spindichte ab und man kann zwischen zwei Extremfällen unterscheiden, die in Abbildung 2.11a dargestellt sind: Bei einer oblaten Spindichte ist D positiv und die Z-Achse der maximalen dipolaren Kopplung steht senkrecht auf der Ebene der Spinverteilung⁸⁹. Ein Beispiel hierfür sind kleine planare aromatische Moleküle. Bei einer prolaten Spinverteilung ist D negativ und die Achse der maximalen dipolaren Kopplung Z verläuft parallel zur Längsachse der Spinverteilung, wie z. B. bei langkettigen konjugierten Polymeren⁹⁰. Das Vorzeichen von E hängt dagegen von der Zuordnung von X und Y ab und wird gemäß der Konvention zur Definition der ZFS-Parameter ($-1 \leq \frac{3E}{D} \leq 0$) entgegengesetzt zum Vorzeichen von D gewählt⁸⁷.

Nun soll die räumliche Interpretation der Nullfeldzustände am Beispiel planarer Moleküle erläutert werden. Planare Moleküle haben hauptsächlich oblate Spindichten, was bedeutet, dass die Achse der maximalen dipolaren Kopplung Z senkrecht zur aromatischen Ebene liegt. Abbildung 2.11b) zeigt, dass für axialsymmetrische Moleküle ($D \neq 0, E = 0$) die Spins der Tripletts-Zustände entlang der Z-Achse quantisiert sind, was nun zu zwei entarteten Zuständen und einem nicht-entarteten Zustand führt. In diesem Fall können die Nullfeldzustände wie die Hochfeldzustände interpretiert werden: Die Tripletts-Zustände sind entlang der Z-Achse polarisiert und tragen die magnetischen Quantenzahlen $m_s = -1, 0, 1$. Für Systeme mit niedriger Symmetrie ($D \neq 0, E \neq 0$), die in Abbildung 2.11 c) dargestellt sind, ist die Entartung der Tripletts-Zustände vollständig aufgehoben und die Spins sind entlang einer der Hauptachsen des ZFS-Tensors quantisiert. Da alle Zustände $m_s = 0$ haben, präzidiert der Spin jeweils in der Ebene senkrecht zur Quantisierungsachse⁹¹.

Abschließend sei angemerkt, dass in diesem Abschnitt die Nullfeldwechselwirkung im Wesentlichen aus der klassischen Punkt-Dipol-Näherung abgeleitet wurde, die es theoretisch erlaubt, die effektive räumliche Ausdehnung r zwischen den beiden wechselwir-

kenden Teilchen aus dem ZFS-Tensor \mathbf{D} zu erhalten⁹². Leider ist das Problem, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht die einzige Wechselwirkung ist, die zu einem Spinoperator der Form der Gleichung 2.15 führt. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die verallgemeinerte anisotrope Austauschwechselwirkung sowie Kristallfelder führen alle zu ähnlichen Termen, die die Punkt-Dipol-Näherung zusammenbrechen lassen und zu falschen Abstandsvektoren führen⁸⁶. Insbesondere in Systemen mit großer Delokalisierung (z. B. in konjugierten Polymeren) schwächt die Delokalisierung der Spins die Punkt-Dipol-Näherung und führt zu einer Unterschätzung der berechneten Teilchenabstände⁹³.

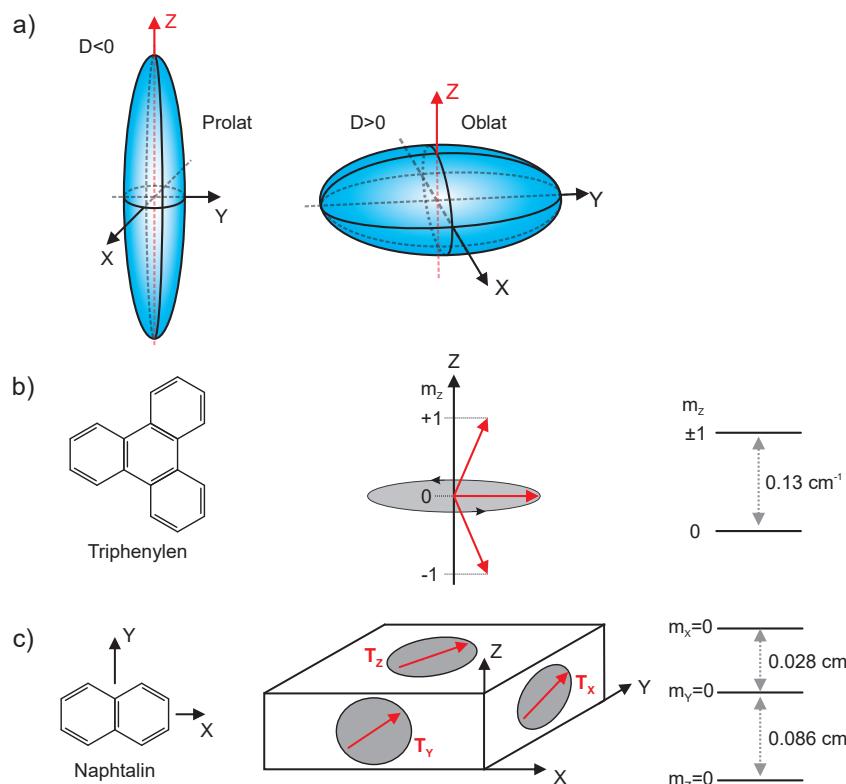


Abbildung 2.11.: Interpretation der ZFS-Parameter und Visualisierung der Triplett-Nullfeldzustände. a) Schematische Darstellung der jeweiligen Spindichten für $D > 0$ (links) und $D < 0$ (rechts) und das entsprechende ZFS-Koordinatensystem. Eigenzustände und zugehörige Energien für b), ein rotationssymmetrisches Molekül, und c), ein Molekül mit geringerer Symmetrie. Die roten Pfeile stellen den Gesamtspinvektor der Triplett-Zustände dar. Der Spin präzidiert jeweils in der Ebene senkrecht zur Quantisierungsachse. Abbildungen adaptiert nach^{88,91}

Übergang von Nullfeld- zu den Hochfeld-Spinzuständen

Abschließend soll nun untersucht werden, wie sich die einzelnen Triplett-Zustände mit zunehmendem Magnetfeld entwickeln. Dazu wird folgender Spin-Hamiltonoperator $H = H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{ss}}$ betrachtet, wobei die Austauschwechselwirkung vernachlässigt wird, weil sie nur als Konstante zur Energie beiträgt⁸⁴. H lautet in der Basis der Nullfeldzustände

$$\begin{array}{cccc} |S\rangle & |T_X\rangle & |T_Y\rangle & |T_Z\rangle \\ \langle S| & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}D - E & g\mu_b B_z & -ig\mu_b B_y \\ 0 & g\mu_b B_z & \frac{1}{3}D + E & g\mu_b B_x \\ 0 & g\mu_b B_y & g\mu_b B_x & -\frac{2}{3}D \end{pmatrix} \\ \langle T_X| & & & \\ \langle T_Y| & & & \\ \langle T_Z| & & & \end{array} \quad (2.22)$$

und lässt sich nicht für eine allgemeine Richtung diagonalisieren. Deswegen werden im Folgenden nur Feldrichtungen betrachtet, die entlang der Hauptachsen von \mathbf{D} liegen. Für $\mathbf{B} = B_0 e_Z$ lassen sich die Eigenwerte leicht berechnen und man erhält⁸⁶

$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{2}{3}D \\ E_{\pm} &= \frac{1}{3}D \pm [E^2 + (g\mu_b B_0)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.23)$$

und mit den dazugehörigen Eigenzuständen

$$\begin{aligned} |E_0\rangle &= |T_Z\rangle \\ |E_+\rangle &= \left[1 + \frac{(E + R_z)^2}{B^2}\right]^{-\frac{1}{2}} |T_X\rangle + \left[1 + \frac{B^2}{(E + R_z)^2}\right]^{-\frac{1}{2}} |T_Y\rangle \\ |E_-\rangle &= \left[1 + \frac{B^2}{(E + R_z)^2}\right]^{-\frac{1}{2}} |T_X\rangle - \left[1 + \frac{(E + R_z)^2}{B^2}\right]^{-\frac{1}{2}} |T_Y\rangle, \end{aligned} \quad (2.24)$$

wobei

$$R_Z = [E^2 + (g\mu_b B_0)^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{und} \quad B = g\mu_b B_0. \quad (2.25)$$

Für $B_0 \rightarrow 0$ erhält man trivialerweise wieder die Nullfeldzustände

$$\begin{aligned}|E_0\rangle &\rightarrow |T_Z\rangle \\|E_-\rangle &\rightarrow |T_X\rangle \\|E_+\rangle &\rightarrow |T_Y\rangle\end{aligned}\tag{2.26}$$

Von großem Interesse ist nun das Verhalten der Zustände bei hohen Magnetfeldern. Für $B \rightarrow \infty$ transformieren sich die Zustände wie folgt,

$$\begin{aligned}|E_0\rangle &\xrightarrow{B \gg 0} |T_Z\rangle = |T_0\rangle \\|E_-\rangle &\xrightarrow{B \gg 0} \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_X\rangle - |T_Y\rangle) = |T_{-1}\rangle \\|E_+\rangle &\xrightarrow{B \gg 0} \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_X\rangle + |T_Y\rangle) = |T_{+1}\rangle\end{aligned}\tag{2.27}$$

und lassen sich durch die Hochfeldzustände ausdrücken. Die Spins sind also entlang des äußeren Feldes quantisiert. Was passiert aber nun, wenn das Feld entlang einer anderen Richtung zeigt? Sind die Spins dann immer noch entlang des äußeren Feldes polarisiert? Dies soll nun exemplarisch für ein Feld in x-Richtung gezeigt werden. Die Eigenzustände lassen sich in diesem Fall auch wieder leicht berechnen und man erhält wieder Linearkombinationen von T_X , T_Y und T_Z ⁸⁶

$$\begin{aligned}|E_1\rangle &= |T_X\rangle \\|E_2\rangle &= \left[1 + \frac{(1/2(D+E) - R_X)^2}{B^2} \right]^{-\frac{1}{2}} |T_Y\rangle + \left[1 + \frac{B^2}{(1/2(D+E) - R_X)^2} \right]^{-\frac{1}{2}} |T_Z\rangle \\|E_3\rangle &= \left[1 + \frac{B^2}{(1/2(D+E) - R_X)^2} \right]^{-\frac{1}{2}} |T_Y\rangle - \left[1 + \frac{(1/2(D+E) - R_X)^2}{B^2} \right]^{-\frac{1}{2}} |T_Z\rangle\end{aligned}\tag{2.28}$$

mit

$$R_X = \left[\frac{1}{4}(D+E)^2 + (g\mu_b B_0)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{und} \quad B = g\mu_b B_0 \tag{2.29}$$

Für den Grenzfall $B_0 \rightarrow \infty$ bekommt man nun

$$\begin{aligned} |E_1\rangle &\xrightarrow{B \gg 0} |T_X\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_+\rangle + |T_-\rangle) \\ |E_2\rangle &\xrightarrow{B \gg 0} \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_Y\rangle + |T_Z\rangle) = \frac{1}{2} (|T_{+1}\rangle + |T_{-1}\rangle) + \frac{1}{\sqrt{2}} |T_0\rangle \\ |E_3\rangle &\xrightarrow{B \gg 0} \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_Y\rangle - |T_Z\rangle) = \frac{1}{2} (|T_{+1}\rangle + |T_{-1}\rangle) - \frac{1}{\sqrt{2}} |T_0\rangle \end{aligned} \quad (2.30)$$

und man erhält eine Linearkombination von den Hochfeldzuständen. Berücksichtigt man aber, dass die Basiszustände entlang der Z-Achse quantisiert sind, stimmen in diesem Fall Feldrichtung und Quantisierungsachse nicht überein. Um nun zu beurteilen, ob der Spin entlang des Feldes quantisiert ist, muss der Erwartungswert von S_X berechnet werden.

$$S_X |E_1\rangle = 0 |E_1\rangle \quad S_X |E_2\rangle = \hbar |E_2\rangle \quad S_X |E_3\rangle = -\hbar |E_3\rangle \quad (2.31)$$

Wie man nun sehen kann, sind die Zustände $|E_1\rangle$, $|E_2\rangle$ und $|E_3\rangle$ Eigenzustände von S_X und entsprechen einer Projektion von -1 , 0 und 1 auf die X-Achse. Somit ist gezeigt, dass bei sehr hohen Feldern die Spins tatsächlich entlang des äußeren Feldes ausgerichtet sind⁸⁶.

2.2.2. Das Polaronenpaar-Modell

In dieser Arbeit soll der Einfluss eines Magnetfeldes auf die physikalischen Observablen elektrischer Widerstand und Elektrolumineszenz (EL) einer OLED untersucht werden. Um deren Magnetfeldabhängigkeit zu verstehen, muss zunächst geklärt werden, wie diese Observablen überhaupt zustande kommen. Dies wird im Rahmen des Polaronenpaar-Modells dargestellt³³.

Im Mittelpunkt dieses Modells steht das sogenannte Polaronenpaar (PP), ein Zwischenzustand, der durchlaufen wird, bevor stark gebundene Exzitonen entstehen³⁶. Die Besonderheit dieses Zustands besteht darin, dass die beiden Ladungen so nahe beieinander liegen, dass sie durch Coulomb-Wechselwirkungen gebunden sind, aber der Abstand zwischen ihren Spins groß genug ist, um Spin-Spin-Wechselwirkungen zu vernachlässigen. Dieser Zwischenzustand wiederum besitzt auch einen Singulett- ($|S\rangle$) oder Triplet-Charakter ($|T\rangle$), aber wegen der fehlenden Spin-Spin-Wechselwirkung können die einzelnen Spins dennoch durch äußere Einflüsse (z. B. durch ein Magnetfeld) beeinflusst werden, was nun eine Mischung von $|S\rangle$ - und $|T\rangle$ -Zuständen ermöglicht

oder verhindert.

Im Rahmen des Polaronpaar-Modells wird die $|S\rangle-|T\rangle$ -Mischung durch die Hyperfeinfeldwechselwirkung verursacht, die die Wechselwirkung zwischen Polaronpaaren und Wasserstoffatomen beschreibt. Einige Moleküle besitzen Hyperfeinfelder \mathbf{B}_{hf} in der Größenordnung von einigen mT, die hauptsächlich auf das magnetische Moment der Wasserstoffkerne zurückzuführen ist. Schulten und Wolynes haben gezeigt, dass die Wechselwirkung eines einzelnen Polaron mit einer ausreichend großen Anzahl von Wasserstoffprotonen durch ein statistisches Zufallsmagnetfeld approximiert werden kann⁹⁴. Diese sind beliebig ausgerichtet und bewirken, dass die Spins der Elektronen und Löcher um diese zufällig ausgerichteten Felder präzidieren, was auch als Larmorpräzession bezeichnet wird. Die zugehörige Larmorfrequenz der Elektronen ω_e und Löcher ω_h ist gegeben durch

$$\omega_{e/h} = \frac{g\mu_b B_{\text{hf}}}{\hbar}. \quad (2.32)$$

Die Hyperfeinfeldrichtung variiert zufällig von Ort zu Ort und verursacht dadurch eine Dephasierung der Spins und folglich eine Mischung zwischen $|S\rangle$ und $|T\rangle$ ⁹⁴.

Dieses Polaronpaar kann nun zwei Wege einschlagen: Es rekombiniert oder dissoziiert, und zwar spinselektiv³⁰. Mit anderen Worten: $|S\rangle$ - und $|T\rangle$ -Ladungsträgerpaare dissoziieren oder rekombinieren mit unterschiedlichen Raten, und das ist der Knackpunkt: Je nachdem, ob Dissoziation oder Rekombination der dominierende Prozess ist, hat dies Auswirkungen auf die Elektrolumineszenz und den Widerstand. Sind z. B. die Dissoziationsraten größer als die Rekombinationsraten, werden bevorzugt freie Ladungsträger gebildet, die dann für den elektrischen Transport zur Verfügung stehen, was wiederum die elektrische Leitfähigkeit erhöht. Darüber hinaus wird die Bildung von Exzitonen unterdrückt und die Lichtausbeute, die proportional dazu ist, ist folglich geringer. Im umgekehrten Fall werden bevorzugt Exzitonen gebildet und damit freie Ladungsträger aus dem System entfernt. Somit weist ein solches System einen erhöhten Widerstand auf, der jedoch mit einer erhöhten Lichtausbeute einhergeht.

Das vollständige Reaktionsschema des PP-Modells ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Freie Elektronen und Löcher, die durch elektrische Injektion erzeugt werden, bilden mit einer Rate k_1 Polaronenpaare. Diese Paare rekombinieren entweder mit den Raten k_S und k_T zu stark gebundenen Singulett- bzw. Triplet-Exzitonen oder sie zerfallen wieder in freie Ladungsträger mit den Raten $k_{-1,S}$ und $k_{-1,T}$. Solange das Polaronpaar vorliegt, kann eine $|S\rangle-|T\rangle$ -Mischung durch eine geeignete Wechselwirkung erfolgen^{30,36}.

Ein externes Magnetfeld kann sowohl die $|S\rangle-|T\rangle$ -Mischung als auch die Dissoziations-

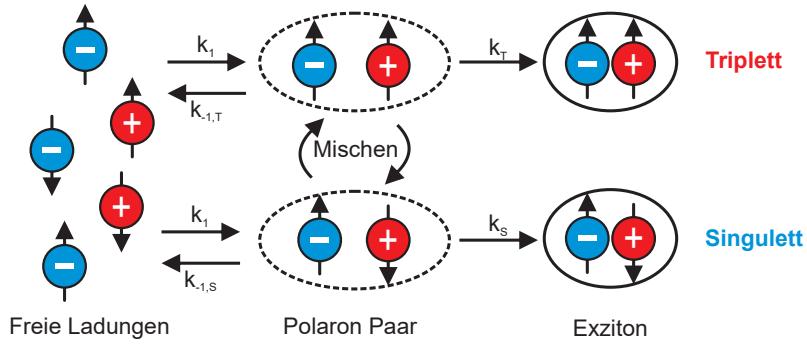


Abbildung 2.12.: Das Polaronenpaar-Modell. Freie Ladungen bilden Polaronpaare mit der Rate k_1 . Je nach Spin-Konfiguration rekombinieren die Paare mit den Raten k_s und k_T zu stark gebundenen Exzitonen oder sie dissoziieren mit den Raten $k_{-1,S}$ und $k_{-1,T}$ zurück in freie Ladungen. Während das PP-Paar vorliegt, kann eine $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Mischung stattfinden.

und Rekombinationsraten beeinflussen, wodurch die Anzahl der freien Ladungsträger bzw. Exzitonen moduliert wird und sich schlussendlich die Messgrößen mit dem Magnetfeld verändern.

Ein wichtiges Kriterium für Bobachtbarkeit der Mischprozesse im PP-Modell ist, dass

$$k_{-1,S} + k_S \neq k_{-1,T} + k_T \quad (2.33)$$

gelten muss. Dies liegt daran, dass es eine Populationsdifferenz zwischen den Singulett- und Triplet-Paaren geben muss⁹⁵. Die Spinnmischung strebt dann immer eine Gleichbesetzung aller Zustände an, wobei der Zustand mit der niedrigeren Dichte (hohe Abflussraten) durch den Zustand mit der höheren Dichte (kleine Abflussraten) bevölkert wird. Weisen beide Spin-Mannigfaltigkeiten identische Raten auf, dann ist kein Magnetfeldeffekt in den Beobachtungsgrößen messbar.

Quantenmechanische Beschreibung eines Polaronpaares

Quantenmechanisch lässt sich der Spin-Hamiltonoperator eines PPs durch die Austauschwechselwirkung und die Zeeman-Wechselwirkung darstellen³³

$$H_{PP}(\mathbf{r}) = \frac{g_1 \mu_b}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{s}_1 + \frac{g_2 \mu_b}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{s}_2 + \frac{J(\mathbf{r})}{\hbar^2} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad (2.34)$$

Hier beschreibt $J(\mathbf{r})$ den Wert des Austauschintegrals, der im Allgemeinem vom Abstand \mathbf{r} zwischen den beiden Elektronenspins abhängt und g_1 bzw. g_2 sind die je-

weiligen g -Faktoren der Polaronen. Da die einzelnen Polaronen einen Spin von $\frac{1}{2}$ tragen, werden Singulett- und Triplet-Zustände gebildet, die durch Gleichung 2.8 und Gleichung 2.9 gegeben sind, und man erhält die folgenden Energien für die einzelnen Eigenzustände

$$\begin{aligned} E_S &= J \\ E_{T_0} &= -J \\ E_{T_{+1}} &= -J + \frac{(g_1 + g_2)}{2} \mu_b B \\ E_{T_{-1}} &= -J - \frac{(g_1 + g_2)}{2} \mu_b B. \end{aligned} \quad (2.35)$$

In guter Näherung kann die Ortsabhängigkeit der Austauschwechselwirkung durch eine Exponentialfunktion ausgedrückt werden^{33,84}:

$$J(\mathbf{r}) = J_0 \exp(-\xi r). \quad (2.36)$$

In Abbildung 2.13a) ist die Abhängigkeit der PP-Energie für $\mathbf{B} = 0$ vom Abstand r zwischen den beiden Polaronen schematisch für ein positives J_0 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass für sehr große Abstände alle vier Eigenzustände entartet sind. Bewegen sich die Ladungsträger aufeinander zu, wird die Austauschwechselwirkung immer größer und spaltet die $|S\rangle$ und $|T\rangle$ -Zustände um die Energiedifferenz $2|J(r)|$ auf. Da J_0 positiv gewählt wurde, liegen die Singulett-Exzitonen energetisch höher als die Triplet-Exzitonen⁸⁴. Folglich hat die $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Umwandlung ihre maximale Effizienz für sehr weit entfernte Ladungsträger, da alle vier Eigenzustände theoretisch miteinander mischen können.

Die Energielandschaft der Exzitonen ändert sich nun drastisch, wenn ein äußeres Magnetfeld angelegt wird, da einige Exzitonen ein magnetisches Moment tragen und andere nicht. Abbildung 2.13b) zeigt, dass für große r nur noch $|T_0\rangle$ und $|S\rangle$ entartet sind und die Zustände $|T_{-1}\rangle$ und $|T_{+1}\rangle$ um $\mp g\mu_b B$ modifiziert werden. Somit können nur noch $|T_0\rangle$ und $|S\rangle$ effektiv miteinander mischen. Für $r \rightarrow 0$ werden die Energien nochmals durch die Austauschwechselwirkung verschoben, aber es kommt zusätzlich zu einem Level-Crossing zwischen $|T_{+1}\rangle$ und $|S\rangle$, wodurch ein Mischen zwischen den beiden Zuständen durch eine geeignete Wechselwirkung möglich wäre³³.

Aus den vorangegangenen Überlegungen ist ersichtlich, dass eine effiziente $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Umwandlung nur erfolgen kann, wenn die Ladungsträger weit voneinander entfernt sind und nur kleine magnetische Störungen vorliegen. Auf diese Weise sind alle Ei-

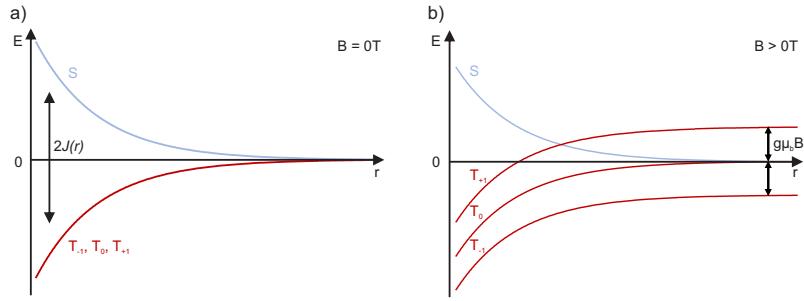


Abbildung 2.13.: Abhängigkeit der PP-Energie vom Paarabstand r für a) $B = 0 \text{ T}$ und b) $B > 0 \text{ T}$. Solange eine Energieentartung der Zustände vorliegt, kann eine effektive $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Mischung stattfinden. Abbildung adaptiert nach³³

genzustände entartet und können miteinander mischen. Obwohl unterschiedliche physikalische Effekte für das Mischen der Spins verantwortlich sein können, beruhen sie auf der Tatsache, dass aufgrund der fehlenden Spin-Spin-Wechselwirkung die einzelnen Spins des PPs weiterhin in einem lokalen oder globalen Magnetfeld frei präzidieren und zueinander dephasiert werden können⁹⁶.

2.2.3. Hyperfeinwechselwirkung

Beim Anlegen eines externen Magnetfeldes \mathbf{B}_0 ist das lokale resultierende Feld \mathbf{B} nun eine Superposition von $\mathbf{B} = \mathbf{B}_{\text{hf}} + \mathbf{B}_0$. Je größer \mathbf{B}_0 , desto mehr werden die Hyperfeinfelder unterdrückt und die Präzessionsachse und -frequenz der Spins werden immer mehr durch das äußere Feld bestimmt, wodurch eine Dephasierung der Spins unterbunden wird (siehe Abbildung 2.14).

Doch welche Zustände können mischen? Um die $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Mischung durch die Hyperfein(HF)-Wechselwirkung (engl. hyperfine interaction, HFI) zu beschreiben, dient die Zeeman-Wechselwirkung als Grundlage und als wechselwirkendes magnetisches Feld wird für jeden Ladungsträger ein zufällig ausgerichtetes $\mathbf{B}_{\text{hf},i} = (B_{x,i}, B_{y,i}, B_{z,i})$ angenommen³⁰. Dadurch ergibt sich folgender Hamiltonoperator

$$H_{\text{hf}} = \frac{g\mu_b}{\hbar} \mathbf{B}_{\text{hf},1} \cdot \mathbf{s}_1 + \frac{g\mu_b}{\hbar} \mathbf{B}_{\text{hf},2} \cdot \mathbf{s}_2 \quad (2.37)$$

Die Spin-Umwandlung wird dann durch die nicht-diagonalen Matrixelemente³³ von Gleichung 2.37 beschrieben. Für die Mischung zwischen Singulett- und Triplettzuständen

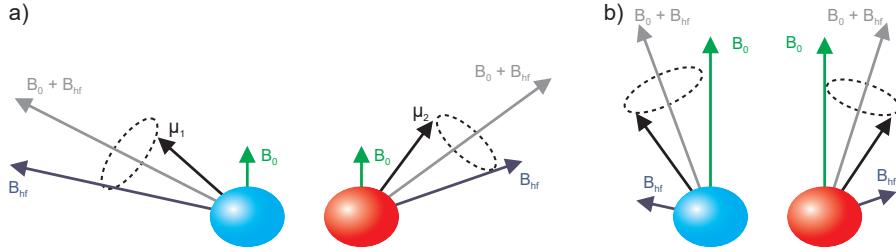


Abbildung 2.14.: Unterdrückung der Hyperfein-Wechselwirkung. a) Die Spinpräzession wird durch die HF-Felder \mathbf{B}_{hf} bestimmt, was zu einer Dephasierung der Elektronenspins führt. b) Bei hohen Magnetfeldern werden die HF-Felder unterdrückt und die Larmorpräzession wird mehr und mehr durch das externe Feld \mathbf{B}_0 bestimmt. Hierbei beschreiben μ_i die magnetischen Momente von Spinteilchen 1 und 2.

ergeben sich folgende Elemente

$$\begin{aligned} \langle S | H_{\text{hf}} | T_{+1} \rangle &= \frac{g\mu_b}{2\sqrt{2}} (\Delta B_{\text{hf},x} + i\Delta B_{\text{hf},y}) \\ \langle S | H_{\text{hf}} | T_0 \rangle &= -\frac{g\mu_b}{2} \Delta B_{\text{hf},z} \\ \langle S | H_{\text{hf}} | T_{-1} \rangle &= \frac{g\mu_b}{2\sqrt{2}} (-\Delta B_{\text{hf},x} + i\Delta B_{\text{hf},y}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

wobei $\Delta B_{\text{hf},j} = B_{j,2} - B_{j,1}$ für $j = x, y, z$ gilt. Da alle Einträge ungleich null sind, kann ein $|S\rangle$ -Polaronpaar in alle möglichen $|T\rangle$ -Konfigurationen und umgekehrt umgewandelt werden. Dafür ist es aber notwendig, dass es transversale Komponenten zu der Quantisierungsachse der Spin-Eigenzustände gibt, da sonst nur $|T_0\rangle$ und $|S\rangle$ mischen können. Analog zur obigen Betrachtung, lässt sich auch das Mischverhalten der Triplet-Zustände untereinander beschreiben und man erhält

$$\begin{aligned} \langle T_0 | H_{\text{hf}} | T_{+1} \rangle &= \frac{g\mu_b}{2\sqrt{2}} (\Sigma B_{\text{hf},x} + i\Sigma B_{\text{hf},y}) \\ \langle T_0 | H_{\text{hf}} | T_{-1} \rangle &= \frac{g\mu_b}{2\sqrt{2}} (\Sigma B_{\text{hf},x} - i\Sigma B_{\text{hf},y}) \\ \langle T_{-1} | H_{\text{hf}} | T_{+1} \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (2.39)$$

mit $\Sigma B_{\text{hf},j} = B_{j,2} + B_{j,1}$ für $j = x, y, z$. Erstaunlicherweise kann kein direkter Übergang zwischen $|T_{+1}\rangle$ und $|T_{-1}\rangle$ stattfinden, obwohl nur Übergänge in einer Triplet-Mannigfaltigkeit betrachtet werden und die Spin-Erhaltung automatisch erfüllt wäre. Beide Spins können also nicht gleichzeitig geflippt werden. Folglich muss entweder $|T_0\rangle$ durchlaufen oder ein Umweg über die Singulett-Mannigfaltigkeit eingeschlagen werden, da-

mit einer $|T_{+1}\rangle$ - $|T_{-1}\rangle$ -Umwandlung stattfinden kann.

Darüber hinaus wird bei der Hyperfeinwechselwirkung noch zwischen zwei Regimen unterschieden: Dem schnell hüpfenden (*fast-hopping*) und dem langsam hüpfenden (*slow-hopping*) Regime⁹⁷. Damit die Ladungsträger-Spins von den lokalen Magnetfeldern beeinflusst werden können, müssen diese lange genug auf den einzelnen Molekülen sitzen, so dass der Spin überhaupt dephasieren kann. Bewegen sich die Ladungsträger zu schnell durch eine organische Schicht (*fast-hopping* Regime), so ist die Dephasierung pro durchlaufenem \mathbf{B}_{hf} extrem klein und die $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Mischung wird unterdrückt. Im slow-hopping Regime erfolgt die Präzessionsbewegung der Spins schneller als der Hüpftransport der Ladung, so dass aufgrund der räumlichen Inhomogenität der Hyperfeinfelder eine kohärente Dephasierung stattfindet.

Doch wie genau werden die Messgrößen beeinflusst? Wie gezeigt, hat die HF-Mischung ihr Maximum bei $B = 0$. Folglich nimmt die Mischraten ab, wenn ein externes magnetisches Feld angelegt wird. Im Kontext des PP-Modells bedeutet dies, dass die Population des Zustandes mit den höheren Abflussraten mit zunehmenden Magnetfeld abnehmen muss. Somit wird dieser Zustand entvölkert und die Spin-Mannigfaltigkeit mit den langsameren Raten bevölkert. Wenn zum Beispiel die Rekombination stärker ist als die Dissoziation und $k_s > k_t$, zeigt die Fluoreszenz eine negative Magnetfeldeffekt-Amplitude und die Phosphoreszenz eine positive Magnetfeldeffekt-Amplitude auf, weil immer weniger Triplett-Polaronenpaare ihre Spin-Konfiguration ändern. Andererseits erhöht sich auch die Leitfähigkeit, da effektiv mehr freie Ladungsträger zur Verfügung stehen^{30,36,98}. Im Falle einer starken Dissoziation sorgt die HF-Mischung dafür, dass mehr freie Ladungen erzeugt werden. Die Unterdrückung der Spinnmischung führt daher zu einer Erhöhung des Widerstands und zu einer Abnahme der EL des schneller rekombinierenden Zustands.

2.2.4. Δg -Effekt

Wie gerade gezeigt wurde, kann eine Änderung der Spin-Konfiguration eines PPs durch eine Dephasierung der einzelnen Spins verursacht werden. Eine weitere Möglichkeit, unterschiedliche Präzessionsfrequenzen zu erzeugen, ist der so genannte Δg -Effekt, der darauf beruht, dass das Elektron und das Loch leicht unterschiedliche g -Faktoren haben können³³ und daher mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen um ein von außen angelegtes Magnetfeld B präzidieren,

$$\Delta\omega = \omega_e - \omega_h = (g_e - g_h) \frac{\mu_b B}{\hbar} \quad (2.40)$$

mit dem Elektronen g -Faktor g_e und dem Loch g -Faktor g_h . Da die Unterschiede der g -Faktoren im Promillebereich liegen⁹⁹, sind sehr hohe Magnetfelder notwendig, um diesen Effekt zu beobachten^{100–103}.

Anschaulich lässt sich der Effekt durch ein Vektormodell darstellen⁹⁶. Man betrachtet dazu das Loch und das Elektron als klassische Teilchen mit einem magnetischen Moment, die um eine feste Magnetfeldachse präzessieren. Wie man aus Abbildung 2.15 entnehmen kann, unterscheiden sich $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ nur um einen Phasenunterschied von π und können somit durch Dephasierung ineinander umgewandelt werden. Da es bei hohen Feldern nur eine Präzessionsachse gibt und aufgrund der Zeemanaufspaltung die Zustände (siehe Abbildung 2.15b) von $|T_+\rangle$ und $|T_-\rangle$ energetisch geschützt sind, können folglich nur $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ miteinander mischen³³. Im Gegensatz zur HFI, kann der Δg -Effekt keinen Spin-Flip verursachen. Dies wird bei der Betrachtung des dazugehörigen Spin-Hamiltonoperator ersichtlich. Die Δg -Mischung lässt sich im einfachsten Fall durch die Zeeman-Wechselwirkung mit einem externen Magnetfeld in z-Richtung darstellen³³

$$H_{\Delta g} = \frac{g_e \mu_b}{\hbar} B_z \cdot s_{1,z} + \frac{g_h \mu_b}{\hbar} B_z \cdot s_{2,z}, \quad (2.41)$$

wobei nun Elektron und Loch unterschiedliche g -Faktoren besitzen. Betrachtet man $H_{\Delta g}$ nun in der Hochfeld-Singulett-Triplett Basis

$$\begin{array}{cccc} & |S\rangle & |T_{+1}\rangle & |T_0\rangle & |T_{-1}\rangle \\ \langle S | & \begin{pmatrix} 0 & 0 & \Delta g \mu_b B_z & 0 \\ 0 & \Sigma g \mu_b B_z & 0 & 0 \\ \Delta g \mu_b B_z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\Sigma g \mu_b B_z \end{pmatrix} & & & \\ \langle T_{+1} | & & & & \\ \langle T_0 | & & & & \\ \langle T_{-1} | & & & & \end{array} \quad (2.42)$$

mit $\Delta g = \frac{g_e - g_h}{2}$ und $\Sigma g = \frac{g_e + g_h}{2}$ sind die einzigen Mischterme ungleich null, die eine Mischung zwischen $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ beschreiben. Zusätzlich wird die Energieaufspaltung der Zustände $|T_{-1}\rangle$ und $|T_{+1}\rangle$ bei hohen Magnetfeldern ersichtlich, wodurch diese nicht mehr für weitere Mischprozesse (z.B. Hyperfeinwechselwirkung) zugänglich sind.

Da die Mischrate $\Delta\omega$ linear mit dem Magnetfeld zunimmt, könnte man meinen, dass der Δg -Effekt im Allgemeinen auch eine lineare Magnetfeld-Abhängigkeit besitzt, was aber nicht der Fall ist. Es wurde gezeigt, dass die Δg -Mischung bei hohen Feldern in Sättigung übergeht^{31,100,101,104}. Das PP-Modell liefert dafür eine Erklärung:

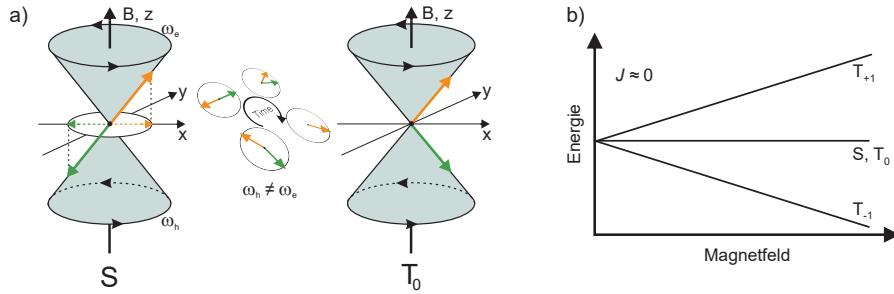


Abbildung 2.15.: Spindphasierung durch den Δg -Effekt. a) Elektron und Löcher präzessieren mit unterschiedlichen Frequenzen und es findet eine Dephasierung der Spins statt, wodurch $|S\rangle$ - $|T_0\rangle$ ineinander umgewandelt werden können. Man beachte, dass $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ nur um π phasenverschoben sind. b) Durch die Zeemanaufspaltung bei hohen Feldern sind die Zustände $|T_{+1}\rangle$ und $|T_{-1}\rangle$ energetisch geschützt und für die Mischung nicht mehr zugänglich.

Bei Nullfeld findet keine Spinnmischung statt, so dass aufgrund der unterschiedlichen Dissoziations- und Rekombinationsraten eine Populationsdifferenz zwischen $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ entsteht. Erhöht man nun langsam das Magnetfeld, nimmt die Δg -Mischung zu und der weniger besetzte Zustand wird bevölkert, wodurch der Populationsunterschied immer kleiner wird, bis er bei einem kritischen Feld komplett verschwindet. Zwar nimmt $\Delta\omega$ ab diesem Punkt immer noch weiter zu, aber da die Abflussraten keinen Bevölkerungsunterschied mehr erzeugen können, sättigt der Δg -Effekt. Durch experimentelle Beobachtungen^{101,105,106} und mathematische Modelle^{30,31} konnte gezeigt werden, dass sich die Magnetfeldabhängigkeit der Δg -Mischung in einem organischen Halbleiter durch eine Lorentz-Funktionalität der Form⁹⁹

$$\propto \frac{\left(\frac{\Delta g \mu_b B}{\hbar}\right)^2}{c^2 + \left(\frac{\Delta g \mu_b B}{\hbar}\right)^2} \quad (2.43)$$

mit einer Konstanten c ausdrücken lässt, deren Breite durch die Differenz der g -Faktoren gegeben ist.

Um nun den Magnetfeldeffekt einer Beobachtungsgröße vorherzusagen, muss wieder eine genaue Analyse der Dissoziations- und Rekombinationsraten durchgeführt werden, da diese letztlich bestimmen, ob freie Ladungen oder Exzitonen bevorzugt gebildet werden oder ob die $|T\rangle$ - bzw. $|S\rangle$ -Mannigfaltigkeit bevölkert oder entvölkert wird.

Wenn beispielsweise die Rekombinationsraten größer als die Dissoziationsraten sind und $k_S > k_T$, bilden sich bevorzugt Singulett-Exzitonen. Die Δg -Mischung sorgt dann

dafür, dass $|T\rangle$ -PP in $|S\rangle$ -PP umgewandelt werden, um die Populationsdifferenz zu beseitigen. Infolgedessen nimmt mit steigendem Magnetfeld die Zahl der Singulett-Exzitonen zu und die Zahl der Triplett-Exzitonen ab, was zu einer Zunahme der Fluoreszenz und einer Abnahme der Phosphoreszenz führt. Außerdem wird aufgrund der vorherrschenden Rekombination die Dissoziation der Paare unterdrückt, wodurch effektiv weniger freie Ladungsträger entstehen, was zu einem Anstieg des elektrischen Widerstands führt³⁰. Betrachtet man nun $k_S < k_T$, so nimmt der Widerstand auch wieder mit steigendem Magnetfeld ab. Da aber nun die Triplett-Bildung dominiert, vertauschen die Fluoreszenz und Phosphoreszenz ihr Magnetfeldverhalten. Dies bedeutet: Je nach Verhältnis der Raten können, wie bei der HFI, entsprechend positive oder negative Magnetfeldeffekt-Amplituden erzeugt werden. Allerdings haben die Δg - und die HF-Mischung bei identischen Raten immer entgegengesetzte Effektamplituden, da beim Δg -Effekt die $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Mischung durch das äußere Magnetfeld angetrieben und bei der Hyperfeinmischung unterdrückt wird.

Abschließend sei angemerkt, dass in der Literatur auch häufig von einer $\sqrt{|B|}$ -Abhängigkeit berichtet wird^{33,100,107}. Dies ist jedoch nur für freie Radikale in Lösung gültig, die durch optische Anregung erzeugt werden. Diese Diskrepanz ist darauf zurückzuführen, dass nach der Kaptein-Theorie¹⁰⁸ angenommen wird, dass die einzelnen Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen eines Radikalpaars unabhängig voneinander diffundieren, sich mehrmals trennen und wieder treffen können bevor sie schließlich dissoziieren oder rekombinieren. Dies trifft nur für optisch erzeugte Radikale in Lösung zu, da kein äußeres elektrisches Feld existiert und die Begegnung der Radikale rein diffusionsgetrieben ist. In einer OLED ist es hingegen eher unwahrscheinlich, dass eine unabhängige Diffusion der Polaronen stattfindet. Aufgrund des externen elektrischen Feldes in einer OLED gibt es eine feste Bewegungsrichtung, die bewirkt, dass die injizierten Ladungen aufeinander zu driften und dass ungebundene oder dissoziierende Ladungen sofort zu den Elektroden transportiert werden. Darüber hinaus weisen organische Halbleiter eine schwache dielektrische Abschirmung auf⁵⁰, so dass sich Coulomb-gebundene Ladungsträgerpaare stetig aufeinander zu bewegen, bis sie auf einem Molekül rekombinieren.

2.2.5. Thermische Spinpolarisation

Ein weiteres Phänomen, dass das Mischverhalten der PP beeinflusst, ist die sogenannte Thermische Spinpolarisation (TSP)²⁵, die sich bei tiefen Temperaturen und starken Magnetfeldern ausbilden kann. Werden Ladungsträger bei einem angelegten Magnetfeld in einen organischen Halbleiter injiziert, beginnen ihre zunächst zufällig ausge-

richteten Spins zu präzidieren und versuchen, den durch die Boltzmann-Verteilung definierten thermischen Gleichgewichtszustand von Spin-up- und Spin-down-Teilchen zu erreichen:

$$P_{\uparrow}^{eq} = \frac{1}{1 + \exp(\frac{g\mu_b B}{k_B T})} \quad \text{und} \quad P_{\downarrow}^{eq} = 1 - P_{\uparrow}^{eq} \quad (2.44)$$

mit g dem g -Faktor des Ladungsträgers, μ_b dem Bohr-Magneton und k_B der Boltzmann-Konstante.

Die unpolarisierten Spins gleichen sich aufgrund der Spin-Gitter-Relaxation innerhalb einer Zeit τ_s einer Verteilung an, die durch obige Gleichung gegeben ist. Allerdings ist die Lebensdauer der freien Spins im organischen Halbleiter durch die Bildung von stark gebundenen Exzitonen begrenzt³³. Aufgrund der nicht mehr zu vernachlässigenden Spin-Spin-Wechselwirkungen kann die Spin-Konfiguration nicht mehr verändert werden, so dass die resultierende Spin-Statistik eine Zusammensetzung aus unpolarisierten und polarisierten Spins ist. Unter Berücksichtigung einer Spin-Relaxationszeit τ_s und einer effektiven Verweilzeit der freien Ladungsträger τ_c ist der Anteil der spinpolarisierten Ladungsträger bei der Rekombination gegeben durch²⁵

$$P_{\uparrow} = (0.5 - P_{\uparrow}^{eq}) \exp\left(-\frac{\tau_c}{\tau_s}\right) + P_{\uparrow}^{eq}. \quad (2.45)$$

Mit diesen Überlegungen erhält man die folgenden Bildungswahrscheinlichkeiten von Singulett- und Triplett-Zuständen²⁵:

$$P_S = P_{\uparrow} \cdot P_{\downarrow} = P_{\uparrow} - P_{\uparrow}^2 \quad (2.46)$$

und

$$P_T = 1 - P_S. \quad (2.47)$$

Solange man sich bei hohen Temperaturen und kleinen Feldern befindet ($k_B T \gg g\mu_b B$) bleiben die Spins der Ladungsträger unpolarisiert und Singulett- bzw. Triplettzustände werden in einem Verhältnis von 1:3 gebildet. Geht man jedoch zu tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern ($k_B T \leq g\mu_b B$) beginnen sich die Spins entlang des äußeren Magnetfeldes auszurichten und es bilden sich bevorzugt Triplett-Zustände²⁵ (siehe Abbildung 2.16).

Mit Gleichung 2.46 und Gleichung 2.47 lassen sich nun die magnetfeldabhängigen Be-

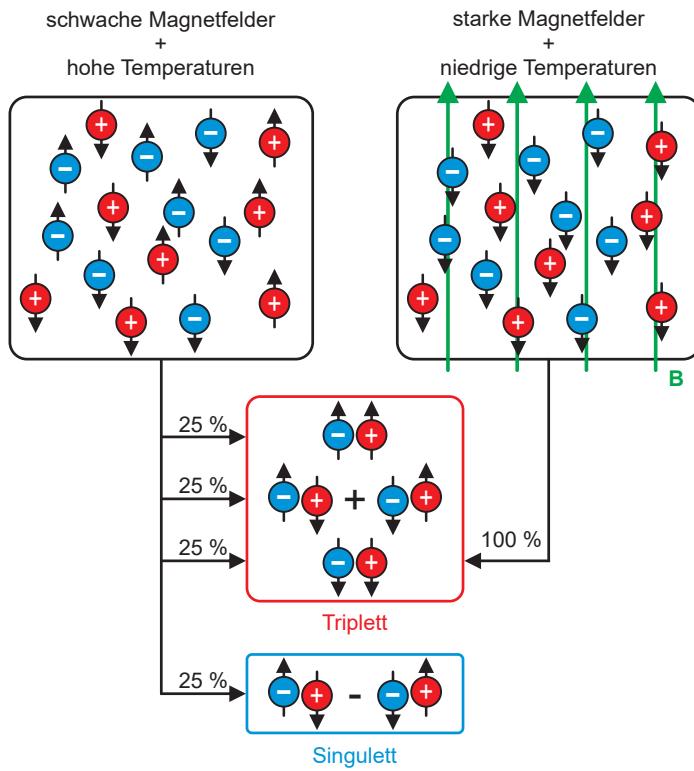


Abbildung 2.16.: Thermische Spinpolarisation. Bei hohen Temperaturen und schwachen Feldern sind die Elektronenspins zufällig ausgerichtet und die Bildungswahrscheinlichkeit für alle Zustände beträgt 25 %. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Feldern sind die Ladungsträgerspins polarisiert und je nach Feldorientierung werden nur $|T_{+1}\rangle$ - oder $|T_{-1}\rangle$ -Zustände gebildet.

setzungswahrscheinlichkeiten der Exzitonen bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Abb. 2.17a zeigt, dass Temperaturen unter 50 K notwendig sind, um den Effekt der TSP zu beobachten. Die Boltzmann-Verteilung sorgt dann dafür, dass bei steigendem Magnetfeld die Besetzungswahrscheinlichkeit von $|S\rangle$ abnimmt und die Besetzungswahrscheinlichkeit von $|T\rangle$ zunimmt. Beide Populationen sind folglich antikorreliert. Im Falle einer kompletten thermischen Spinpolarisation werden alle $|S\rangle$ -Zustände in $|T\rangle$ -Zustände umgewandelt, was zu einer Verringerung der Singulettausbeute um 100 % und zu einer Zunahme der Triplettausbeute um höchstens 1/3 führt.

Nicht nur die Temperatur spielt eine wichtige Rolle für die Entstehung der TSP, sondern auch die freie Ladungsträgerlebenszeit τ_c (siehe Abbildung 2.17b). Damit die Spins polarisiert werden können, müssen die Ladungsträger lange genug im Bauteil ver-

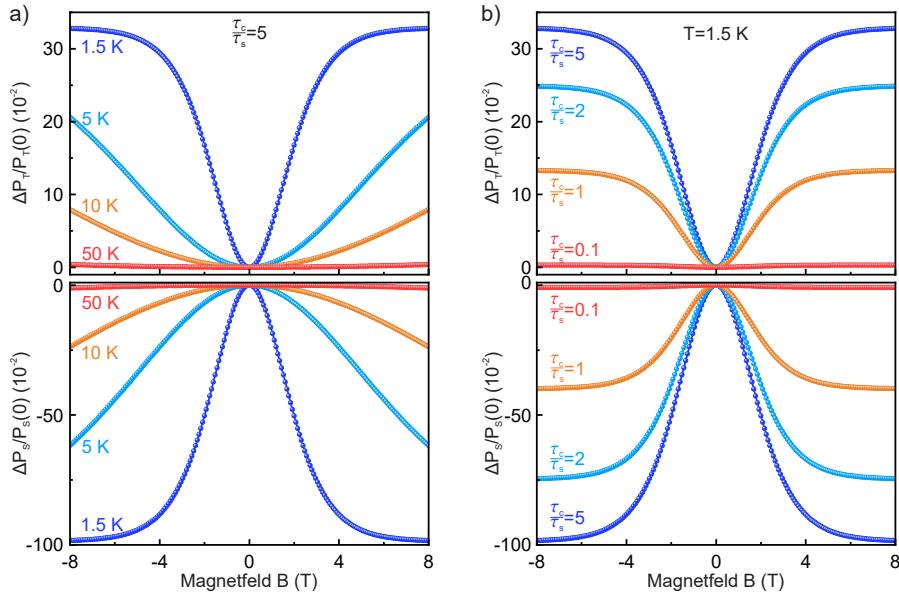


Abbildung 2.17.: Magnetfeldabhängige Besetzungswahrscheinlichkeiten von Singulett- und Tripletzuständen. Im Allgemeinen werden mit zunehmendem Magnetfeld bevorzugt Tripletzustände durch die TSP gebildet, wodurch die Singulett-Population abnimmt und die Tripletz-Population zunimmt. Dabei bestimmt die Temperatur die Breite der Kurven und τ_c/τ_s den Sättigungswert der TSP. Es gilt $\Delta P_{S/T} = P_{S/T}(B) - P_{S/T}(0)$. a) Temperaturabhängigkeit der TSP. Es sind Temperaturen unter 50 K notwendig, um die Wirkung der TSP zu beobachten. Je niedriger die Temperatur, desto stärker ist die Spinpolarisation. b) Stromabhängigkeit der TSP. Bei Erhöhung des Stroms bewegen sich die Ladungsträger schneller durch das Bauteil oder können miteinander kollidieren, wodurch die Spins nicht mehr vollständig polarisiert werden. Das τ_c/τ_s -Verhältnis wird also kleiner und der Sättigungswert der TSP sinkt.

weilen, um durch die Spin-Gitter-Relaxation zu equilibrieren⁷. Je schneller nun stark gebundene Exzitonen gebildet werden (z.B. bei sehr hohen Spannungen), desto weniger können sich die Spins im Magnetfeld ausrichten. Dies führt zu einer Abschwächung der TSP. Eine annähernd hundertprozentige Polarisation wird erst ab einer ungefähr fünfmal größeren Ladungsträgerlebensdauer als Relaxationszeit ($\tau_c/\tau_s \approx 5$) erreicht. Bei kleineren Verhältnissen nimmt der Grad der TSP ab, aber die Breite der Kurve verändert sich nicht, da diese durch die Temperatur bestimmt wird.

Berücksichtigt man schließlich, dass die Fluoreszenz proportional zur Dichte der Singulett-Exzitonen und die Phosphoreszenz proportional zur Dichte der Tripletz-Exzitonen ist, können ihre Magnetfeldabhängigkeiten durch Gleichung 2.46 und Gleichung 2.47 beschrieben werden. Diese Annahme trifft jedoch nur zu, wenn keine Singulett- oder

Triplet-Annihilationsprozesse vorhanden sind.

Neben diesen soeben beschriebenen Mischprozessen, die alle auf Spindphasierung beruhen, gibt es in einer OLED auch Prozesse, bei denen Triplett-Exzitonen annihiliert werden und so strahlende Singulett-Exzitonen entstehen^{22,39,109}. Diese Annihilationsprozesse treten vor allem bei hohen Stromdichten auf und sind auch magnetfeldabhängig, was ebenfalls zu einer magnetfeldabhängigen EL führt. Diese Prozesse können jedoch nicht im Rahmen des PP-Modells erklärt werden.

2.2.6. Triplett-Polaron Annihilation

Das ultimative Ziel der OLED-Herstellung ist es, einen Quantenwirkungsgrad von 100 % zu erreichen, was bisher kaum erreicht wurde. Zum einen muss man die Spin-Statistik umgehen und zum anderen gibt es in einer OLED zahlreiche Verlustprozesse, die als Antagonisten wirken. Einer davon ist die sogenannte Triplett-Polaron Wechselwirkung (engl. triplet-polaron interaction, TPI)¹¹⁰. In diesem Prozess kann ein Polaron P mit einem Triplett(T)-Zustand wechselwirken und das Exziton vernichten:



Dabei wird das Triplett-Exziton in den Grundzustand S_0 gelöscht und überträgt seine komplette Energie auf das Polaron P^* , was z.B. zu einem Detrapping führen kann³⁹, oder das $|T\rangle$ -Exziton wird in ein angeregtes $|S\rangle$ -Exziton umgewandelt²².

Obwohl auf molekularer Ebene unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen^{22,50,111}, dargestellt in Abbildung 2.18, beträgt der Gesamtspin nach der Annihilation $\frac{1}{2}$. Nun stellt sich die Frage, wie aus einem Triplett und einem Polaron, die einen Gesamtspin von $\frac{3}{2}$ tragen, ein Dublett-Produkt entstehen soll. Die Lösung dazu liefert Merrifield¹¹⁰, der dieses Phänomen schon 1968 untersuchte. Er nahm an, dass das Triplett-Exziton und das Polaron einen gebundenen Zwischenzustand bilden. Dadurch entstehen sechs neue Paarzustände, die sowohl einen Quartett $|Q\rangle$ - als auch einen Dublett $|D\rangle$ -Spin-Charakter besitzen können. Von diesen können nur Paarzustände vernichtet werden, die eine $|D\rangle$ -Komponente besitzen, womit das Problem der Spinerhaltung umgangen wird.

Für die quantenmechanische Beschreibung hat Merrifield auch gezeigt, dass es aus-

reicht, sich nur auf die Spin-Wechselwirkungen zu beschränken¹¹⁰

$$H_{\text{TPI}} = \frac{g\mu_b}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_{\text{polaron}} + \frac{g\mu_b}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_{\text{ex}} + \frac{D}{\hbar^2} S_{z,\text{ex}}^2 + \frac{E}{\hbar^2} (S_{y,\text{ex}}^2 - S_{x,\text{ex}}^2). \quad (2.49)$$

Dabei sind D und E die ZFS-Parameter des Exzitons und μ_b ist das Bohrsche Magneton. Durch die Kombination eines Polarons mit einem Triplet kann insgesamt sechs Paarzustände gebildet werden. Bei $B = 0$ haben die Zustände folgende Form

$$\psi_{1,2} = |T_x, \pm \frac{1}{2}\rangle \quad \psi_{3,4} = |T_y, \pm \frac{1}{2}\rangle \quad \psi_{5,6} = |T_z, \pm \frac{1}{2}\rangle \quad (2.50)$$

und der $|D\rangle$ -Zustand kann ausgedrückt werden durch

$$|D_{\pm \frac{1}{2}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|T_x, \pm \frac{1}{2}\rangle + |T_y, \mp \frac{1}{2}\rangle + |T_z, \mp \frac{1}{2}\rangle \right). \quad (2.51)$$

Man sieht sofort, dass der Dublett-Charakter auf alle sechs Zustände verteilt ist¹¹⁰. Im Hochfeldregime, dominiert der Zeeman-Term und die Spinzustände sind entlang des angelegten Feldes quantisiert. Nun kann $|D_{\pm \frac{1}{2}}\rangle$ in guter Näherung durch die Hochfeldzustände

$$\psi_{1,2} = |T_0, \pm \frac{1}{2}\rangle \quad \psi_{3,4} = |T_{-1}, \pm \frac{1}{2}\rangle \quad \psi_{5,6} = |T_{+1}, \pm \frac{1}{2}\rangle \quad (2.52)$$

ausgedrückt werden:

$$|D_{\pm \frac{1}{2}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|T_0, \pm \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{2} |T_{\pm 1}, \mp \frac{1}{2}\rangle \right). \quad (2.53)$$

Betrachtet man nun wieder die Anzahl der Paarzustände mit einer nicht-verschwindenden Dublett-Amplitude, besitzen nur noch vier Zustände diese Eigenschaft. Bei steigendem Magnetfeld reduziert sich nun die Dublett-Gesamtamplitude, was zu einer Reduktion der Annihilationsraten führt¹¹⁰.

Mit den obigen Überlegungen konnten erfolgreich Magnetfeldeffekte aufgrund von TPI an molekularen Einkristallen wie Anthracen erklärt werden und es wurde gezeigt, dass die Effizienz der TPI mit steigendem Feld monoton unterdrückt wird^{110,112}. Das lag primär an zwei Gründen: Erstens weisen organische Kristalle wie Anthracen eine hohe molekulare Ordnung auf, was dazu führt, dass man einen effektiven D - und E -Wert annehmen kann, ohne eine Mittelung über verschiedene Molekülorientierungen zu machen^{113,114}. Zweitens mitteln sich aufgrund der schnellen Bewegung der Exzitonen in

Anthracen die Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern und Kernen zu null⁵². Das sind sehr spezielle Voraussetzungen, die nicht jeder organische Halbleiter automatisch erfüllt. Bei der Herstellung von OLEDs werden die Moleküle per Lackschleuder oder thermischem Verdampfen in dünnen Schichten auf ein Substrat aufgetragen, wodurch die Moleküle einen amorphen Film bilden^{50,115,116}. Infolgedessen können sich auch die Exzitonen nicht mehr frei bewegen und es findet ein Hüpftransport der Exzitonen statt, ähnlich dem Ladungstransport^{50,117}. Dieses Hüpfen wird wiederum thermisch unterstützt und führt dazu, dass die Exzitonenbeweglichkeit bei niedrigen Temperaturen abnimmt und zur Bildung von lokalisierten Zuständen führt^{113,118}.

Eine detailliertere mikroskopische Analyse des TPI-Prozesses wurde von Schellekens et al. durchgeführt³⁰. Mit Hilfe eines Dichtematrix-Ansatzes konnten sie zeigen, dass die HF-Wechselwirkung und insbesondere der Ordnungsgrad der Moleküle einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die Magnetfeldabhängigkeit des TPI-Prozesses haben und dass sich daraus eine große Anzahl möglicher Funktionalitäten ergeben kann.

2.2.7. Triplet-Triplet Annihilation

Im Jahre 1970 haben Johnson et.¹¹⁹ al bei der Untersuchung des Nachleuchtens an einem Anthracenkristall festgestellt, das dieses von einem externen Magnetfeld moduliert werden kann, was die Entdeckung der Triplet-Triplet Annihilation (engl. triplet-triplet annihilation, TTA) war. Bei einer Kollision von zwei Triplet-Exzitonen kann ein strahlender Singulett-Zustand erzeugt werden. Die erste theoretische Betrachtung dieses Prozesses lieferte wiederum Merrifield³⁹. Er nahm an, dass es einen gebundenen Zwischenzustand gibt, der aufgrund der Spinaddition von zwei Spin-1-Teilchen entweder eine Singulett-, Triplet- oder Quintett-Spinkonfiguration besitzen kann. Wegen der Spinerhaltung können nur die Paarzustände mit einem $|S\rangle$ -Charakter strahlend zerfallen:



Bei dem Zwischenzustand handelt es sich nicht wirklich um einen gebundenen Zustand. Es gibt in dem Sinne keine bindende Wechselwirkung zwischen den zwei $|T\rangle$ -Zuständen. Es wird angenommen, das die Reaktanten so nahe beieinander sind, dass sie mehrfach miteinander kollidieren können³⁹. Beispielsweise treffen die Paare in Anthracen fünfmal in einem Zeitfenster von $5 \cdot 10^{-12}$ s aufeinander, bevor sie dissoziieren oder sich gegenseitig vernichten⁵². Je länger also die effektive Lebenszeit des Paarzustandes ist, desto größer sind die Effekte des Magnetfeldes auf die Vernichtungsraten.

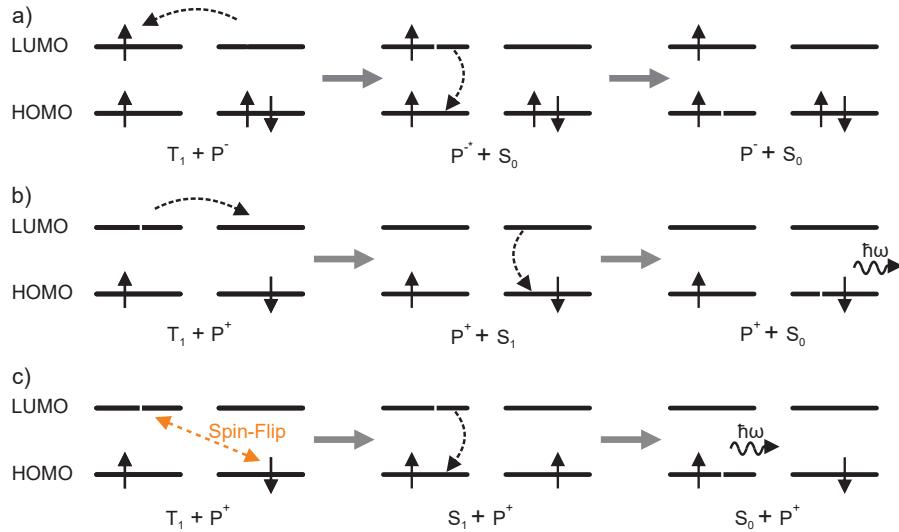


Abbildung 2.18.: Verschiedene Mechanismen der Triplett-Polaron Wechselwirkung. a) Klassische TPI. Das Elektron-Polaron P^- transferiert seine zusätzliche Ladung auf das molekulare Exziton und es entsteht ein angeregtes Polaron P^{-*} und der Singulett-Grundzustand. Die überschüssige Energie von P^{-*} wird strahlungslos durch Phonon-Wechselwirkungen an die Umgebung abgegeben⁵⁰. b) TPI-induzierte Aufwärtskonversion durch Ladungsaustausch. Das Triplett-Exziton wird aufgebrochen und überträgt sein Elektron auf das positiv geladene Polaron. Wenn die transferierte Ladung den entgegengesetzten Spin zum Polaron hat, kann ein Singulett-Exziton entstehen, das anschließend strahlend zerfallen kann²². c) TPI-induzierte Aufwärtskonversion ohne Ladungsaustausch. Durch eine leichte Asymmetrie in der Spin-Spin Wechselwirkung zwischen dem Polaron und den Ladungen, die das Exziton bilden, kann ein Spin-Flip verursacht werden, wodurch T zu einem S umgewandelt wird und strahlend zerfallen kann¹¹¹. Man beachte, dass bei c) kein Ladungstransfer zwischen den beteiligten Molekülen stattfindet.

Der Spin-Hamiltonoperator des Zwischenzustandes kann einfach durch die Summe der Nullfeldaufspaltung und der Zeeman-Wechselwirkung beider Exzitonen angenähert werden und lautet³⁹

$$H_{\text{TTA}} = \sum_{i=1,2} \frac{g\mu_b}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i + \frac{D}{\hbar^2} S_{z,i}^2 + \frac{E}{\hbar^2} (S_{y,i}^2 - S_{x,i}^2) \quad (2.55)$$

mit dem gyromagnetischen Faktor der Ladungsträger g , dem Bohrschen Magneton μ_b und dem Gesamtspinoperator \mathbf{S}_i zweier gekoppelter Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen. Da der Paar-Hamiltonoperator nicht mit dem Gesamtspin-Operator des T-T-Paarzustandes kommutiert, haben die resultierenden Spin-Eigenzustände keine definierte Spinnmultiplizität. Zudem ist der hier dargestellte H_{TTA} nur für kristalline Halbleiter gültig, da in

Gleichung 2.55 die beiden $|T\rangle$ -Exzitonen identische ZFS-Achsen besitzen. Dies wiederum bedeutet, dass die angeregten Moleküle die gleiche räumliche Orientierung haben³⁹. Mit Hilfe der TTA-Theorie von Merrifield kann auch die Magnetfeldabhängigkeit der TTA qualitativ erklärt werden³⁹. Damit ein strahlender Singulett-Zustand erzeugt werden kann, müssen die Paarzustände einen Singulett-Charakter besitzen. Je mehr Zustände einen Singulett-Charakter besitzen, desto effektiver die Annihilation bzw. die Fluoreszenz. Ohne angelegtes Feld lässt sich der $|S\rangle$ -Zustand durch die Nullfeld-Triplett-Zustände $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$ und $|T_z\rangle$ ausdrücken^{39,110},

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|T_x T_x\rangle + |T_y T_y\rangle + |T_z T_z\rangle), \quad (2.56)$$

wobei $|T_i T_j\rangle$ einen Paarzustand bestehend aus den Triplett-Nullfeldzuständen beschreibt. Von den neun möglichen Nullfeldzuständen besitzen nur drei Zustände einen $|S\rangle$ -Charakter. Legt man nun ein externes Magnetfeld an, sorgt der Zeeman-Term dafür, dass die Nullfeld-Paar-Zustände miteinander mischen, mit dem Resultat, dass zusätzliche Zustände einen $|S\rangle$ -Charakter bekommen. Im Hochfeldregime, dominiert der Zeeman-Term und die Spinzustände sind entlang des angelegten Feldes quantisiert. Nun kann $|S\rangle$ in guter Näherung durch die Hochfeldzustände $|T_{+1}\rangle$, $|T_0\rangle$ und $|T_{-1}\rangle$ ausgedrückt werden^{39,110}:

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|T_0 T_0\rangle - |T_{-1} T_{+1}\rangle - |T_{+1} T_{-1}\rangle). \quad (2.57)$$

Es macht wieder den Anschein, dass es drei Zustände mit einem Singulett-Charakter gibt. Da aber $|T_{+1} T_{-1}\rangle$ und $|T_{-1} T_{+1}\rangle$ energetisch entartet sind, muss eine Linear-kombination beider Zustände gebildet werden. Die symmetrische Kombination ergibt den wahren $|S\rangle$ -Zustand, wobei die antisymmetrische Kombination von reiner Triplett-Natur ist. Somit gibt es nur zwei Hochfeldzustände die eine $|S\rangle$ -Komponente besitzen, nämlich $|T_0 T_0\rangle$ und $\frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{-1} T_{+1}\rangle + |T_{+1} T_{-1}\rangle)$. Im Hochfeldbereich gibt es also weniger Zustände mit einem Singulett-Charakter als bei Nullfeld¹¹⁰. Basierend auf den obigen Überlegungen lässt sich nun die allgemeine Form der erwarteten Feldabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz vorhersagen: Bei niedrigen Feldern ist zunächst mit einem Anstieg der Fluoreszenz mit größer werdendem Magnetfeld zu rechnen, gefolgt von einer Abnahme bei höheren Feldern bis ein Sättigungswert unterhalb des Nullfeldwertes erreicht wird. Dies steht im Einklang mit experimentellen Beobachtungen, die an unterschiedlichen Molekülsystemen durchgeführt wurden^{39,120–123}.

Zwar lassen sich mit der Merrifield-Theorie die Experimente qualitativ gut beschrei-

ben, aber man gewinnt kaum Einblicke in die beteiligen mikroskopischen Einzelheiten. Die kinematische Theorie von Suna¹²⁴ bietet hingegen ein sehr viel klareres und tieferes Verständnis der physikalischen Bedingungen, die außer den energetischen Anforderungen für die Annihilation notwendig sind.

Darüber hinaus wird in der Literatur immer noch der Einfluss der molekularen Unordnung diskutiert^{30,125}. Aufgrund dieser haben die Hauptachsen der Nullfeldaufspaltungstensoren der wechselwirkenden Moleküle unterschiedliche Orientierungen und die Austauschsymmetrie des Spin-Hamilton-Operators ist gebrochen⁵². So sollte jeder Spinzustand nun eine Singulett-Triplett-Quintett-Mischung sein, wodurch TTA nun eine rein monoton abnehmende Funktion des Magnetfelds sein sollte. Auch in der OLED Forschung spielt TTA noch eine sehr wichtige Rolle, da sie ein effizienzbestimmender Faktor ist. In phosphoreszierenden OLEDs ist TTA ein Verlustprozess, da strahlende $|T\rangle$ -Zustände zerstört werden¹²⁶. In fluoreszierenden OLEDs hingegen, benutzt man diesen Prozess um zusätzliche fluoreszierende Zustände zu erzeugen, die die interne Quanteneffizienz erhöhen^{12,13}.

3. Modellierung der Mischprozesse mittels eines stochastischen Liouville-Ansatzes

Das Ziel ist es, die Magnetfeldabhängigkeit der EL, auch Magnetoelektrolumineszenz (MEL) genannt, von Fluoreszenz und Phosphoreszenz einer OLED zu beschreiben: Angefangen von der Injektion freier Ladungsträger bis hin zur Erzeugung von Exzitonen und deren Wechselwirkungen. Zwar gibt es in der Literatur viele mathematische Modelle, welche die Magnetfeldeffekte in organischen Materialien erfolgreich beschreiben^{30,35-37}, doch wurden diese hauptsächlich für Messungen bei Raumtemperatur und kleinen Magnetfeldern entwickelt, so dass thermische Polarisationseffekte vernachlässigt werden konnten. Ein weiteres Problem ist, dass die Modelle nicht explizit auf die MEL einer OLED angewandt werden können, da sie in erster Linie auf den elektrischen Widerstand beschränkt sind oder für die verzögerte Fluoreszenz von organischen Kristallen entwickelt wurden^{38,39}. Im Fall der TPI wird dies durch die Tatsache erschwert, dass die „strahlende“ TPI erst vor kurzem entdeckt wurde und noch keine Studien über ihre Magnetfeldabhängigkeit vorliegen²². Außerdem ist noch unklar, welchen Einfluss die Filmmorphologie auf die MEL hat³⁰. Aus den soeben genannten Gründen wird in diesem Kapitel ein Modell entwickelt, um die MEL einer OLED zu beschreiben, die durch die in Kapitel 2 beschriebenen Spin-Mischprozesse verursacht wird.

Die mathematische Beschreibung dieser spinabhängigen Prozesse erweist sich jedoch als etwas problematisch: In der Realität besteht eine OLED aus vielen Teilchen (Elektronen, Exzitonen, Atomkerne usw.), die miteinander wechselwirken, so dass es unmöglich ist, den Zustand dieses Systems vollständig zu beschreiben, was einen statistischen Ansatz erfordert. Darüber hinaus impliziert die Quantenmechanik selbst auch einen statistischen Aspekt, da die Verwendung von Wellenfunktionen selbst Wahrscheinlichkeitsvorhersagen einführt¹²⁷: Der Wert einer physikalischen Größe ist im Allgemeinen für ein physikalisches System in einem bestimmten Zustand nicht genau definiert, son-

dern unterliegt einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, selbst wenn die Wellenfunktionen bekannt sind.

Für die Beschreibung solcher physikalischer Systeme wurde der Dichtematrix-Formalismus mit großem Erfolg in verschiedenen Forschungsbereichen eingesetzt^{128–130}, darunter auch in der organischen Spintronik^{24,99,102,131}. So wurde er beispielsweise erfolgreich zur Beschreibung der Magnetfeldabhängigkeit des Photostroms einer organischen Solarzelle bei niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldern eingesetzt³¹. Darüber hinaus haben Schellekens et al. gezeigt³⁰, dass dieser Formalismus auch für Triplett-Annihilationsprozesse in einem organischen Halbleiter verwendet werden kann.

Basierend auf einem Dichtematrix-Ansatz wird nun untersucht, wie der Δg -Effekt, die TPI und die TTA die Elektrolumineszenz unter der Wirkung eines externen Magnetfeldes beeinflussen.

3.1. Der Dichtematrix-Formalismus

Die Dynamik eines Spinensembles kann mit Hilfe eines Dichtematrix-Formalismus beschrieben werden^{30,127}. Dafür wird ein Ensemble von unabhängigen Spinaaren angenommen und der Dichteoperator wird definiert als

$$\rho = \sum_j p_j |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| \quad (3.1)$$

mit $\sum_j p_j = 1$. Dabei beschreibt p_j die Wahrscheinlichkeit, das Spinaar im Spinzustand $|\Psi_j\rangle$ zu finden. In der Matrixdarstellung

$$\rho_{ij} = \langle \phi_i | \rho | \phi_j \rangle, \quad (i, j = 1, \dots, N) \quad (3.2)$$

beschreiben die Diagonalelemente ρ_{ii} die Wahrscheinlichkeit, das System in dem zugehörigen Basiszustand $|\phi\rangle$ zu finden und die Außendiagonalelemente ρ_{ij} die quantenmechanische Kohärenz zwischen den Zuständen. Die Dichtematrix beschreibt demnach den Zustand des Ensembles vollständig und der Erwartungswert einer Observablen O kann durch Spurbildung gewonnen werden¹²⁷:

$$\langle O \rangle = \text{tr} (\rho \hat{O}) \quad (3.3)$$

mit dem zur Observablen gehörenden quantenmechanischen Operator \hat{O} . Um beispielsweise die Population eines Basiszustandes $|\Psi_n\rangle$ zu bekommen, muss für den Operator

\hat{O} der zugehörige Projektionsoperator $\Pi_n = |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|$ eingesetzt werden.

Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix lässt sich mit Hilfe der Schrödingergleichung berechnen und man erhält daraus die Liouville-von Neumann-Gleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho], \quad (3.4)$$

wobei H der Spinhamiltonoperator ist und die eckigen Klammern für den Kommutator stehen.

Für die spinabhängigen Reaktionen in organischen Halbleitern, die modelliert werden sollen, treten in der Regel zwei Arten von Wechselwirkungen³⁰ im Hamiltonoperator auf:

- (1) Nicht-dissipative Wechselwirkungen, die eine kohärente Entwicklung des Spinensembles in der Zeit ermöglichen und die Anzahl der Spinpaare erhalten, wie z. B. Zeeman- und Austauschwechselwirkungen.
- (2) Dissipative Wechselwirkungen, die unter dem Einfluss von Wechselwirkungen mit der Umgebung inkohärent Spinpaare erzeugen oder zerstören, wodurch die Anzahl der Paare im Ensemble nicht erhalten bleibt. Ein Beispiel hierfür ist das Entfernen von Polaronpaaren z. B. durch Rekombination aus einem Ensemble von Polaronpaaren.

Die Wechselwirkungen von Typ (1) werden durch Gleichung 3.4 korrekt beschrieben. Für die dissipativen Wechselwirkungen muss Gleichung 3.4 jedoch um die Terme³⁰

$$\Gamma - \frac{1}{2} \{\Pi, \rho\} \quad (3.5)$$

erweitert werden. Dabei beschreibt Γ einen Quellterm, der Spinpaare erzeugt, während der zweite Term spinselektiv Spinpaare aus dem Spinenensemble entfernt¹³². Π ist hierbei ein Projektionsoperator, der auf einen Spin-Unterraum projiziert, aus dem Spinpaare zerstört werden können. Die geschweiften Klammern stehen für den Antikommator. Die daraus resultierende Gleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] - \frac{1}{2} \sum_j \{\Pi_j, \rho\} + \Gamma \quad (3.6)$$

wird als stochastische Liouville-Gleichnung bezeichnet und beschreibt die vollständige zeitliche Dynamik des Spinensembles¹²⁸. Existieren zusätzlich keine spinabhängigen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Paaren, führt die stationäre Lösung von

Gleichung 3.6 zu den gleichen Ergebnissen wie die zeitabhängigen Lösungen des Systems¹³³ und man kann die linke Seite der Mastergleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (3.7)$$

setzen. Um nun verschiedene Spin-Mischungsprozesse in einem organischen Halbleiter zu simulieren, muss nur der richtige Hamiltonian verwendet und die stochastische Liouville-Gleichung für die jeweiligen dissipativen Prozesse modifiziert werden.

Abschließend sei noch angemerkt, dass es sich hier um eine angepasste Interpretation der Dichtematrix handelt, weil $\text{tr}(\rho) \neq 1$ ist. ρ ist in diesem Fall lediglich ein Maß für die Anzahl der Spinpaare im untersuchtem System³⁰.

3.2. Δg -Effekt

3.2.1. Quantenmechanische Formulierung

Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung des Δg -Effekts im Rahmen des PP-Modells. Nach der Injektion von freien Ladungsträgern werden sowohl Triplett $|T\rangle$ - als auch Singulett $|S\rangle$ -Polaronpaare mit der Rate k_1 gebildet, die anschließend entweder mit den Raten $k_{-1,S}$ und $k_{-1,T}$ dissoziieren oder mit den Raten k_S und k_T zu Exitonen rekombinieren können. Dieser Prozess wird durch folgende Liouville-Gleichung beschrieben³⁰:

$$0 = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] - \frac{1}{2}(k_S + k_{-1,S}) \{\Pi_S, \rho\} - \frac{1}{2}(k_T + k_{-1,T}) \{\Pi_T, \rho\} + k_1 \Gamma \quad (3.8)$$

wobei Γ in diesem Fall eine Einheitsmatrix und $\Pi_{S/T}$ der jeweilige Spin-Projektionsoperator in den Singulett- bzw. Triplett-Unterraum ist. Der erste Term beschreibt die kohärente Entwicklung der PP. Die Ausdrücke mit den Antikommunitatoren entfernen Polaronpaare mit den entsprechenden Raten aus dem PP-Ensemble, wohingegen Γ Polaronpaare erzeugt.

Wird nun ein PP in einer OLED gebildet, so präzidieren die einzelnen Spins um ihre lokalen Magnetfelder. Dieses lokale Magnetfeld ist eine Summe aus dem angelegten Magnetfeld und den lokalen zufälligen Hyperfeinfeldern und man erhält den folgenden

Hamiltonoperator³⁰:

$$\begin{aligned}
 H &= H_{Z,1} + H_{hf,1} + H_{Z,2} + H_{hf,2} + H_{ex} \\
 H_{Z,i} &= \frac{g_i \mu_b}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{s}_i \\
 H_{hf,i} &= \frac{g_i \mu_b}{\hbar} \mathbf{B}_{hf,i} \cdot \mathbf{s}_i \\
 H_{ex} &= \frac{J}{\hbar} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2.
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Durch numerisches Lösen von Gleichung 3.8 kann nun die Fluoreszenz und Phosphoreszenz für ein bestimmtes angelegtes magnetisches Feld berechnet werden. Dafür wird angenommen, dass die Strahlungsprozesse proportional zur Dichte der Singulett- bzw. Triplet-Zustände des Systems sind. Mit Hilfe der Projektionsoperatoren Π_S bzw. Π_T können die $|S\rangle$ -Dichte ρ_S und die $|T\rangle$ -Dichte ρ_T aus der Dichtematrix extrahiert werden:

$$\text{Fluoreszenz} \propto \rho_S = \text{tr}(\Pi_S \rho) \tag{3.10}$$

$$\text{Phosphoreszenz} \propto \rho_T = \text{tr}(\Pi_T \rho) \tag{3.11}$$

So ergibt sich für die magnetfeldabhängige Elektrolumineszenz folgender Ausdruck

$$\text{MEL}_{S/T} \propto \frac{\rho_{S/T}(B) - \rho_{S/T}(0)}{\rho_{S/T}(0)} = \frac{\Delta \rho_{S/T}}{\rho_{S/T}(0)}. \tag{3.12}$$

Da in einem realen System die Hyperfeinfelder zufällig ausgerichtet sind, ist es notwendig, über zufällige Konfigurationen der Hyperfeinfelder zu mitteln. Dafür werden die x-, y- bzw. z- Komponenten von \mathbf{B}_{hf} mit einer Standardabweichung σ_{hf} , die der mittleren Hyperfeinfeldstärke entspricht, um Null normalverteilt³⁰. Für die nachfolgenden Simulationen wurde über 10000 Feldkonfigurationen gemittelt.

3.2.2. MEL und Linienformen

Für die Simulation wird angenommen, dass Triplet- und Singulett-Paare mit den gleichen Raten dissoziieren ($k_{-1,S} = k_{-1,T} = k_{-1}$), und dass bevorzugt $|T\rangle$ -PP gebildet werden ($k_T > k_S > k_{-1}$). Die durchschnittliche HF-Stärke beträgt $\sigma_{hf} = 1$ mT und g ist gleich dem g -Faktor eines Elektrons im Vakuum ($g \approx 2$). Abbildung 3.2 zeigt resultierende Linienformen für unterschiedliche Differenzen der Elektron- und

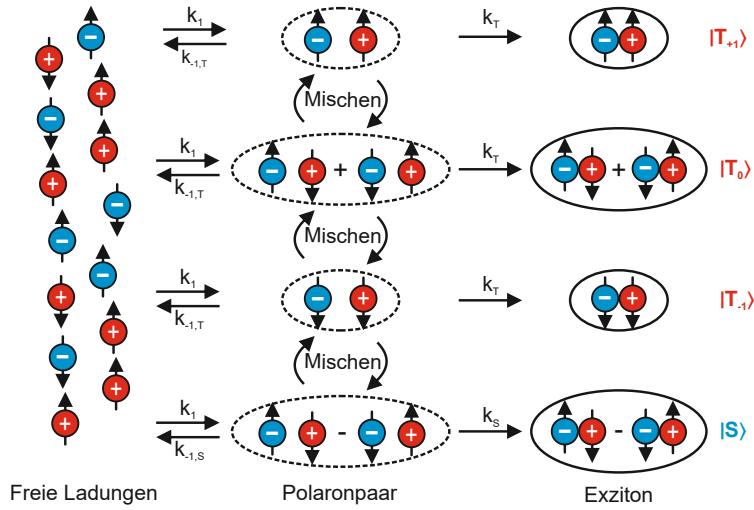


Abbildung 3.1.: Das Polaronpaar-Modell II. Freie Ladungen bilden Polaronpaare in allen vier möglichen Spin-Konfigurationen, die anschließend zu Exzitonen rekombinieren oder wieder in freie Ladungen dissoziieren. Unter Emission eines Photons können Exzitonen in den Grundzustand zerfallen, was zu Fluoreszenz und Phosphoreszenz führt.

Loch- g -Faktoren $\Delta g = |g_1 - g_2|$. Es ist zu erkennen, dass die Fluoreszenz eine negative MEL hat, während die Phosphoreszenz eine positive MEL aufweist. Folglich sind sie antikorreliert. Das schmale Feature im mT-Bereich (siehe Abbildung 3.2c,d) ist auf die Unterdrückung der Hyperfeinmischung der Zustände $|T_{-1}\rangle$ und $|T_{+1}\rangle$ mit den Zuständen $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ zurückzuführen, da dieses Feature nicht von der Differenz der g -Faktoren abhängt. Bei Erhöhung des Magnetfeldes nimmt das Mischen durch den Δg -Effekt zu, bis $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ bei sehr hohen Feldern vollständig gemischt sind. Dies führt zu einer Sättigung des Δg -Effektes. Wie in Unterabschnitt 2.2.4 gezeigt, liegt dies daran, dass bei hohen Mischraten keine Populationsdifferenz zwischen den beteiligten Zuständen mehr erreicht werden kann. Die Linienbreite wird hauptsächlich durch den Unterschied der g -Faktoren und die Stärke der Austauschwechselwirkung bestimmt. Darüber hinaus liefern die Simulationen ein Indiz dafür, dass Magnetfeldefekte mit Linienbreiten von 100 mT nicht durch eine Verteilung effektiver g -Faktoren zwischen Loch und Elektron erklärt werden können. Damit der Δg -Effekt bei kleinen Feldern experimentell signifikant wäre, müsste die Differenz der g -Faktoren in der Größenordnung von 1 % sein. Normalerweise liegt $\frac{\Delta g}{g}$ im Promillebereich.^{30,99}

Solange $k_T > k_S$ ist (dargestellt in Abbildung 3.3a), beobachtet man eine positive MEL-Amplitude im Triplett-Kanal und eine negative Effektamplitude im Singulett-

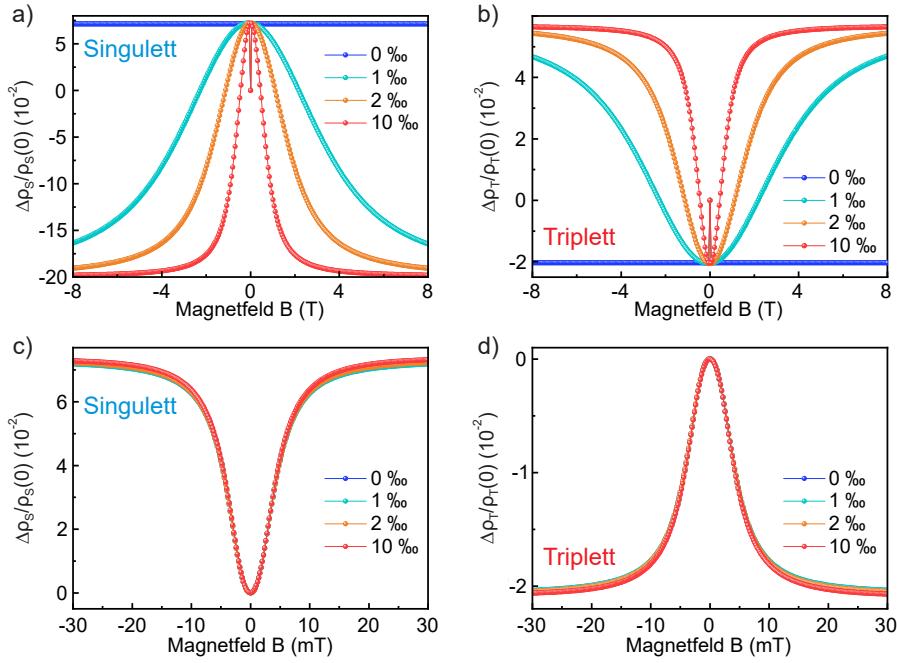


Abbildung 3.2.: Resultierende MEL-Linienformen aufgrund unterschiedlicher g -Faktoren von Löchern und Elektronen. a) und b) zeigen den Effekt der Δg -Mischung bei hohen Feldern. Die in der Legende angegebenen Werte sind gegeben durch $\frac{\Delta g}{g}$. Je größer der Unterschied in den g -Faktoren ist, desto effizienter ist die $|S\rangle$ - $|T_0\rangle$ -Mischung, so dass diese bereits bei kleineren Magnetfeldern in die Sättigung geht. c) und d) zeigen dagegen, dass bei kleinen Magnetfeldern der Δg -Effekt trotz hohem $\frac{\Delta g}{g}$ von ca. 1 % keinen beobachtbaren Einfluss auf die HF-Mischung bzw. auf die MEL hat. Für die Simulationen wurden $J = \mu_b \sigma_{\text{HF}}$ und $k_T = 10 k_S$ bzw. $k_{-1} = k_T$ gewählt.

Kanal. Wählt man dagegen $k_S > k_T$, so invertieren sich die Effektamplituden (siehe Abbildung 3.3c): Die $|S\rangle$ -Population nimmt mit steigendem Magnetfeld zu und die $|T\rangle$ -Bevölkerung nimmt ab. Diese Tatsache ist eine Manifestation des PP-Modells: Der jeweilige Zustand mit den hohen Raten wird von dem anderen Zustand bevölkert. Wenn beide Raten gleich ($k_S = k_T$) sind, ändern sich die Populationen von $|S\rangle$ und $|T\rangle$ nicht, so dass sowohl der Δg -Effekt als auch die HF-Mischung nicht beobachtet werden können (siehe Abbildung 3.3b). Die Insets von Abbildung 3.3 zeigen, wie die HF-Mischung durch die Rekombinationsraten beeinflusst wird. Auch hier sind die Singulett- und Triplet-Dichten immer antikorreliert, aber jeweils mit der entgegengesetzten Amplitude zur Δg -Mischung. Zur Erinnerung: Die Δg -Mischung wird durch das externe Magnetfeld angetrieben, während die HF-Mischung unterdrückt wird. Al-

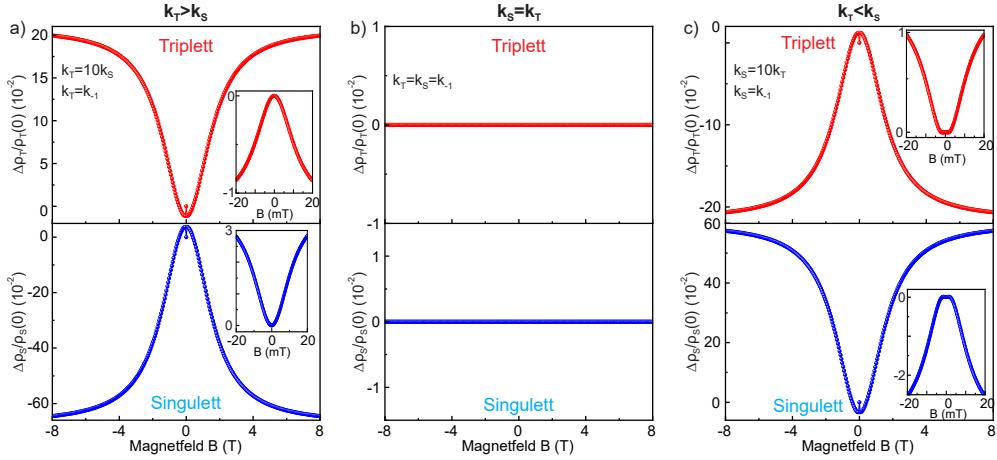


Abbildung 3.3.: Einfluss der Rekombinationsraten auf die MEL-Funktionalität. Im PP-Modell wird der Zustand mit den schnellen Raten durch den Zustand mit den langsamem Raten bevölkert. Da das externe Magnetfeld die Δg -Mischung antreibt und die HF-Mischung unterdrückt, haben die MEL-Amplituden beider Effekte immer das entgegengesetzte Vorzeichen. a) Es werden bevorzugt Triplett-Exzitonen gebildet, was bei steigendem Magnetfeld zu einer Zunahme der Triplett-Dichte und zu einer Abnahme der Singulett-Dichte führt. b) Wenn die Raten identisch sind, kann mit zunehmendem Magnetfeld kein Besetzungsunterschied erzeugt werden, so dass nach dem PP-Modell kein Magnetfeldeffekt zu beobachten ist. c) Hier sind die Rollen von k_S und k_T im Vergleich zu a) vertauscht und somit sind die Magnetfeldeffekt-Amplituden invertiert. Die Insets zeigen jeweils den Einfluss auf die HF-Mischung. Hier wurden zusätzlich $J = \mu_b \sigma_{hf}$ und $\frac{\Delta g}{g} = 0.5\%$ gesetzt.

lerdings tritt bei $k_S > k_T$ immer ein kleines Plateau bei kleinen Magnetfeldern auf, was auf die Spinstatistik der Elektron-Loch-Rekombination zurückzuführen ist. Dies wird ersichtlich, wenn man die Magnetfeldabhängigkeit der einzelnen Tripletdichten im Niederfeldbereich betrachtet (siehe Abbildung 3.4). Es zeigt sich, dass die Zustände $|T_{\pm 1}\rangle$ die Magnetfeldabhängigkeit von ρ_T im Niederfeldbereich maßgeblich bestimmen. Im Fall $k_S > k_T$ (siehe Abbildung 3.4 a)), sind die Effektamplituden von $|T_{\pm 1}\rangle$ im Vergleich zu $|T_0\rangle$ immer groß und dominieren somit die Linienform. Ist jedoch $k_T > k_S$, so sind die Dichteänderungen aller Triplett-Zustände in der gleichen Größenordnung und verhindern somit die Bildung eines Plateaus. Der Grund dafür ist, dass nach der Spinstatistik 75 % Triplett-Exzitonen und nur 25 % Singulett-Exzitonen erzeugt werden²⁵. Im Fall $k_S > k_T$, werden bevorzugt Singulett-Exzitonen gebildet, d.h eine große Anzahl an Triplett-Exzitonen wird in Singulett-Exzitonen umgewandelt, wodurch sich große Effektamplituden ergeben. Im umgekehrten Fall ($k_T > k_S$) sind die Effektampli-

tuden jedoch nur klein, da die vergleichsweise geringe Anzahl an Singulett-Exzitonen die Triplett-Dichte nur geringfügig erhöhen kann⁷.

Wie von der thermischen Spinpolarisation bekannt ist, müssen Polaronen eine gewisse

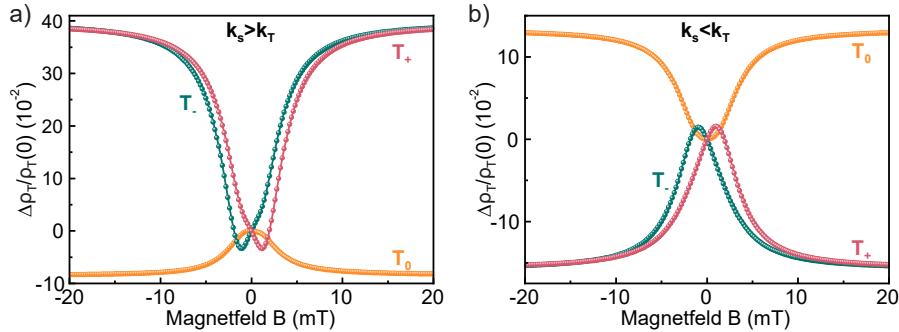


Abbildung 3.4.: Einfluss der Rekombinationsraten auf das Mischverhalten der Triplett-Zustände bei kleinen Magnetfeldern a) für $k_S > k_T$ und b) für $k_T > k_S$. Die Summe aller Dichten ergibt die resultierende Funktionalität der Triplett-MEL. Nach Addition entsteht in a) ein Plateau und in b) nicht. Es wurden dieselben Parameter wie in Abbildung 3.3 verwendet.

Zeit im Bauteil verweilen, damit sie durch das externe Magnetfeld polarisiert werden können^{7,25}. Dementsprechend sollte auch die Polaronpaar-Lebenszeit τ_{pp} einen Einfluss auf den Δg -Effekt haben, da die Ladungsträger eine bestimmte Zeit im Bauteil verweilen müssen, damit der nötige Phasenunterschied von π zustande kommt. Dafür werden die unterschiedlichen Ratenverhältnisse konstant gehalten und k_{-1} variiert³⁰. Abbildung 3.5 zeigt, wie sich die MEL-Effektamplituden bei 8 T ändern, wenn sich τ_{pp} ändert. Wie zu erwarten, nimmt die Effektamplitude bei kleiner werdenden Paar-Lebenszeiten (entspricht hohen Raten) ab, da die Rekombination zu Exzitonen zu schnell erfolgt und somit eine Spindphasierung verhindert wird. Interessanterweise gibt es einen Bereich, in dem sowohl die Fluoreszenz als auch die Phosphoreszenz einen Extremwert annehmen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das anfängliche Mischen durch die HF unterdrückt wird und die Effekt-Amplituden nur durch die reine Δg -Mischung erzeugt werden. τ_{pp} ist so kurz, dass eine Spin-Dephasierung nur noch durch die Δg -Mischung erfolgen kann und nicht mehr durch die Hyperfeinfelder.

Wie gerade gesehen, ist die Spinpräzession essenziell für den Δg -Effekt. Ohne sie würde kein Phasenunterschied zwischen Loch und Elektron zustande kommen und somit kein Mischen stattfinden. Neben der Verweilzeit im Magnetfeld ist auch die Austauschwechselwirkung ein Gegenspieler der $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Mischung. Sobald ein stark gebundenes Exziton gebildet wird, kann die Spin-Mannigfaltigkeit des angeregten Zustands nicht

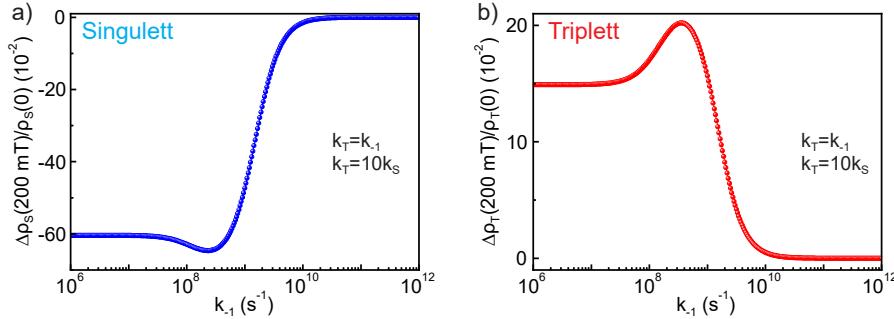


Abbildung 3.5.: Einfluss der Polaronpaar-Lebenszeit auf die Magnetfeldeffekte a) der Fluoreszenz und b) der Phosphoreszenz bei 8 T. Hohe k_{-1} -Werte entsprechen einer kurzen PP-Lebenszeit. Je länger das PP dem Magnetfeld ausgesetzt ist, desto größer sind die Magnetfeldeffekte. Wenn τ_{PP} reduziert wird, verschwindet zuerst der Effekt der HF-Kopplung, wodurch die Extrempunkte bei $k_{-1} = 3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ entstehen. Bei noch kleineren Lebenszeiten verschwindet auch die Dephasierung der Spins durch den Δg -Effekt. Infolgedessen kann keine $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Umwandlung mehr stattfinden. Folgende zusätzliche Parameter wurden verwendet: $\frac{\Delta g}{g} = 0.5 \%$, $J = 5\mu_b\sigma_{\text{hf}}$ und $\sigma_{\text{hf}} = 1 \text{ mT}$.

mehr geändert werden³³. Eine starke Austauschwechselwirkung ($J > \mu_B\sigma_{\text{hf}}$) unterdrückt die Mischung der Zustände durch den Δg -Effekt oder die HF-Kopplung und bestimmt somit auch die Stärke des jeweiligen Mischprozesses.

Analytische Fitfunktion

Die resultierenden Linienformen lassen sich durch die Summe aus zwei Lorentzkurven darstellen. Die Fluoreszenz lässt sich durch

$$P_S(B) = \alpha \cdot P_S^{\Delta g} + \beta \cdot P_S^{\text{hf}} = \alpha \cdot \frac{B^2}{\Delta B_{\Delta g}^2 + B^2} + \beta \cdot \frac{\Delta B_{\text{hf}}^2}{\Delta B_{\text{hf}}^2 + B^2} \quad (3.13)$$

und die Phosphoreszenz durch

$$P_T(B) = 1 - P_S(B) = 1 - \alpha \cdot \frac{B^2}{\Delta B_{\Delta g}^2 + B^2} - \beta \cdot \frac{\Delta B_{\text{hf}}^2}{\Delta B_{\text{hf}}^2 + B^2} \quad (3.14)$$

beschreiben, wobei α und β die Stärke der HF- bzw. Δg -Mischung angeben und indirekt widerspiegeln, welche Rekombinationsrate größer ist. Solange $\alpha > 0$ und $\beta > 0$, gilt $k_S > k_T$. Sind beide Amplituden negativ, so ist $k_T > k_S$. Wichtig ist, dass beide Amplituden immer das gleiche Vorzeichen haben. Nur in diesem Fall ist sichergestellt, dass die HF-Mischung mit zunehmenden Feld unterdrückt und die Δg -Mischung

verstärkt wird. Die Variablen ΔB_{hf} und $\Delta B_{\Delta g}$ bestimmen die Breite der jeweiligen Lorentzkurve. ΔB_{hf} spiegelt die durchschnittliche Stärke der HF-Wechselwirkung³⁶ und $\Delta B_{\Delta g}$ den Unterschied in den Präzessionsfrequenzen des Elektrons und des Lochs innerhalb des Paars wider¹⁰². Zu guter Letzt sei darauf hingewiesen, dass bei Vernachlässigung der HF-Wechselwirkung die Liouville-Gleichung 3.8 analytisch lösbar ist⁹⁹ und man den Ausdruck in Unterabschnitt 2.2.4 erhält.

3.2.3. Implementierung der thermischen Spinpolarisation

In den obigen Überlegungen wurde angenommen, dass ein unpolarisiertes Spinensemble in die organische Schicht injiziert wird, wodurch Singulett- und Triplet-Polaronpaare im Verhältnis 1:3 gebildet werden. Diese Annahme gilt jedoch nur bei hohen Temperaturen und in Abwesenheit von Spinnmisch- und Annihilationsprozessen. Da im Rahmen dieser Arbeit Spinhänomene bei tiefen Temperaturen untersucht werden sollen, muss berücksichtigt werden, dass das Spinensemble nun durch ein äußeres Magnetfeld polarisiert werden kann. Dies hat nun zur Folge, dass die Besetzungswahrscheinlichkeiten von $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ mit steigendem Magnetfeld abnehmen und somit die Δg -Mischung bei hohen Feldern abgeschwächt wird bzw. bei kompletter Spinpolarisation vollständig unterdrückt wird²⁵.

Um mögliche Effekte der TSP zu berücksichtigen, muss lediglich die Generationsmatrix Gleichung 3.8 mit den jeweiligen Boltzmann-Besetzungswahrscheinlichkeiten modifiziert werden. In der Spin-Produkt-Basis ($|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$) ist Γ eine Diagonalmatrix und lautet

$$\Gamma = \begin{pmatrix} P_{\uparrow}P_{\uparrow} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & P_{\uparrow}P_{\downarrow} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P_{\downarrow}P_{\uparrow} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P_{\downarrow}P_{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

wobei $P_{\downarrow} = 1 - P_{\uparrow}$ und P_{\uparrow} die durch Gleichung 2.45 gegebene Boltzmann-Verteilung für ein Spin-up Teilchen ist. Durch die Modifikation wird die Generationsmatrix zu einer Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes, die nun auch thermische Polarisierungseffekte berücksichtigt. Solange $k_B T > E_{\text{Zeeman}}$ ist, sind die Spins weiterhin zufällig ausgerichtet und es entstehen 25% Singulett- und 75% Triplet-Polaronpaare, während bei niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldern nun $|\uparrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$ bevorzugt erzeugt werden. Dies führt dazu, dass das resultierende injizierte Spinensemble eine Kombination aus polarisierten und nichtpolarisierten Spinteilchen ist. Innerhalb

des polarisierten Teils können nur die Polaronpaar-Zustände $|T_{+1}\rangle$ oder $|T_{-1}\rangle$ auftreten, so dass keine Δg -Mischung möglich ist. Im nichtpolarisierten Teil des Ensembles kann jedoch eine Δg -Mischung stattfinden, da weiterhin alle vier Spinzustände gebildet werden können.

Abbildung 3.6 zeigt den Einfluss des Wechselspiels zwischen HF, TSP und Δg -Effekt auf die MEL. Für Felder kleiner als 100 mT wird nur der Effekt der HF-Mischung beobachtet, da das Magnetfeld zu schwach ist, um eine Spinpolarisation zu erzeugen und die Δg -Mischung noch nicht stattfinden kann. Damit verhält sich die MEL in diesem Bereich wie im Unterabschnitt 3.2.2 beschrieben und wird in der weiteren Betrachtung vernachlässigt.

Bei Feldern größer als 100 mT wird zuerst unabhängig von den Rekombinationsraten eine thermische Spinpolarisation induziert. Infolgedessen werden nun vermehrt Triplet-Exzitonen gebildet, was zu einer Abnahme der Fluoreszenz und einer Zunahme der Phosphoreszenz führt. Geht nun die TSP langsam in Sättigung über, so verändert sich die Zusammensetzung des Spinensembles vor der Bildung der Polaronpaare nicht mehr und die $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Umwandlung kann nur noch durch den Δg -Effekt angetrieben werden. Der weitere Verlauf der MEL wird nun durch den Δg -Effekt und damit durch die Raten k_S und k_T bestimmt. Je nachdem, welche Rekombinationsrate größer ist, arbeiten Δg und TSP miteinander oder gegeneinander.

Abbildung 3.6a zeigt, dass solange $k_T > k_S$ gilt, der $|S\rangle$ -Zustand den $|T_0\rangle$ -Zustand bevölkern wird. Auf diese Weise wird die Fluoreszenz stärker unterdrückt und die Phosphoreszenz stärker erhöht als von der TSP vorhergesagt. Beide Effekte arbeiten sozusagen zusammen und bevölkern effizient die Triplet-Mannigfaltigkeit. Ist jedoch die Rekombination zu Singulett-Exzitonen der dominierende Prozess (Abbildung 3.6b), so lässt sich ein anderes Verhalten beobachten. Wie erwartet, induziert das Magnetfeld zuerst wieder eine Spinpolarisation und wandelt die $|S\rangle$ -Zustände in $|T\rangle$ -Zustände um. Ab einem Magnetfeld von 3 T sieht man jedoch, dass die MEL-Kurve von der erwarteten TSP abweicht. Es ist eine Inversion der Krümmung zu erkennen: Die Fluoreszenz nimmt zu, während die Phosphoreszenz abnimmt. Der unpolarisierte Teil des Ensembles bevölkert nun wieder die Singulett-Mannigfaltigkeit, was sich in der Zunahme der Fluoreszenz und der Abnahme der Phosphoreszenz widerspiegelt. Unabhängig von den Raten lässt sich feststellen, dass je schwächer die TSP ist, desto mehr entspricht die resultierende Linienform derjenigen der reinen Δg -Mischung. Bei vollständiger Polarisierung der injizierten Ladungsträger wird die Δg -Mischung vollständig unterdrückt (siehe Abbildung 3.7).

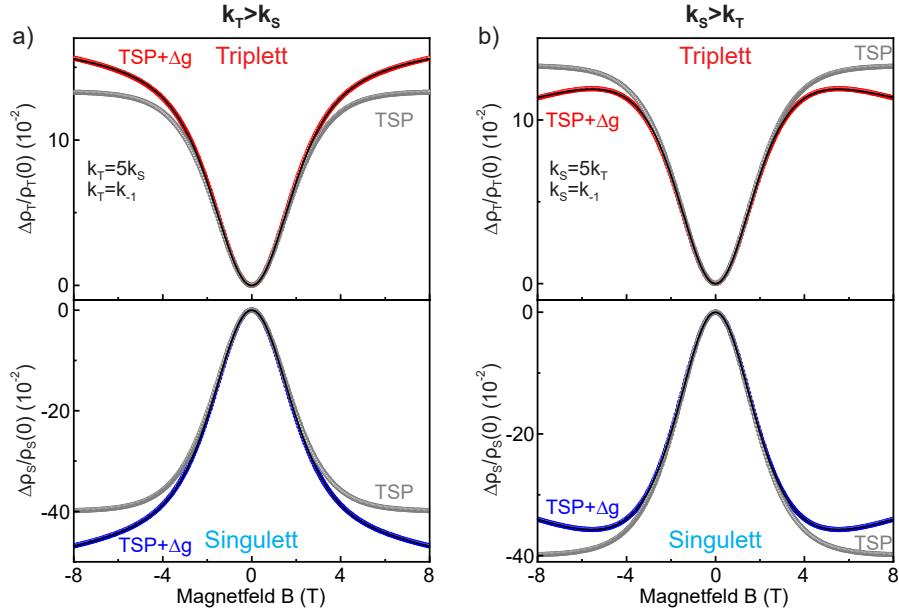


Abbildung 3.6.: Zusammenspiel der TSP mit dem Δg -Effekt. Die grauen Linien zeigen die MEL-Funktionalitäten aufgrund der TSP. a) Solange die Rekombination zu $|T\rangle$ -Exzitonen der dominierende Prozess ist, wird die Fluoreszenz stärker unterdrückt und die Phosphoreszenz stärker verstärkt als von der TSP vorhergesagt. b) Wenn $|S\rangle$ -Exzitonen bevorzugt gebildet werden, werden bei hohen Feldern (kurz bevor die TSP in die Sättigung geht) wieder $|S\rangle$ -Exzitonen gebildet, was wiederum zu einer Erhöhung der Fluoreszenz bzw. einer Abnahme der Phosphoreszenz führt. Die schwarzen Linien sind Fits der phänomenologischen Gleichungen 3.16 und 3.17. Bei gegebener Temperatur lässt sich damit erfolgreich $\frac{\tau_c}{\tau_s}$ aus den Messungen extrahieren. Für die Simulationen wurden die folgenden zusätzlichen Parameter verwendet: $T = 1.5$ K, $\frac{\tau_c}{\tau_s} = 1$, $\frac{\Delta g}{g} = 0.1$ %, $J = 10\mu_b\sigma_{hf}$ und $\sigma_{hf} = 1$ mT.

Analytische Fitfunktion

Um die Effekte der TSP zu berücksichtigen, werden Gleichung 3.13 und Gleichung 3.14 mit der dazugehörigen Boltzmann-Verteilung für Singulett- (Gleichung 2.46) bzw. Triplet-Zustände (Gleichung 2.47) modifiziert und man erhält für die Fluoreszenz den Ausdruck

$$P_S(B) = (P_\uparrow - P_\uparrow^2) + \alpha \cdot \frac{B^2}{\Delta B_{\Delta g}^2 + B^2} + \beta \cdot \frac{\Delta B_{hf}^2}{\Delta B_{hf}^2 + B^2} \quad (3.16)$$

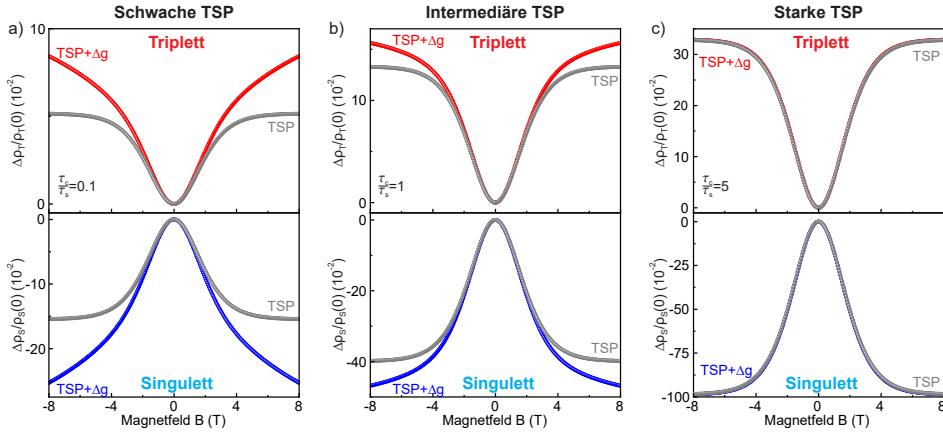


Abbildung 3.7.: TSP vs. Δg -Effekt. a), b) und c) zeigen für unterschiedlich stark polarisierte Spinensembles die jeweiligen magnetfeldabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeiten der Exzitonen und wie stark diese von einer reinen Boltzmann-Aktivierung (graue Linien) abweichen. Die $|S\rangle$ - $|T_0\rangle$ -Umwandlung kann nur im nicht-polarisierten Teil des injizierten Spinensembles stattfinden. Je stärker nun die Spins polarisiert sind, desto stärker wird die Δg -Mischung unterdrückt. Für die Simulationen wurden die folgenden zusätzlichen Parameter verwendet: $T = 1.5$ K, $\frac{\Delta g}{g} = 0.1$ %, $k_T = 5k_S$, $k_T = k_{-1}$, $J = 10\mu_b\sigma_{hf}$ und $\sigma_{hf} = 1$ mT.

und für die Phosphoreszenz den Ausdruck

$$P_T(B) = (1 - P_\uparrow + P_\uparrow^2) - \alpha \cdot \frac{B^2}{\Delta B_{\Delta g}^2 + B^2} - \beta \cdot \frac{\Delta B_{hf}^2}{\Delta B_{hf}^2 + B^2}. \quad (3.17)$$

Diese beiden Gleichungen beschreiben die simulierten MEL-Funktionalitäten gut, aber die extrahierten Parameter sind mit Vorsicht zu genießen, da die Gleichungen 3.16 und 3.17 lediglich phänomenologische Ausdrücke sind. Sie dienen hauptsächlich dazu, den relativen Beitrag der TSP aus den MEL-Daten zu ermitteln. Wenn die Proben-temperatur bekannt ist, kann das Verhältnis zwischen der effektiven Verweilzeit der freien Ladungsträger und der Spinrelaxationszeit $\frac{\tau_c}{\tau_s}$ sehr gut abgeschätzt werden, was Abbildung 3.6 zeigt. Darüber hinaus müssen Gleichung 3.16 und Gleichung 3.17 jeweils noch durch die Nullfeldbesetzungswahrscheinlichkeiten $P_{S/T}(0)$ geteilt werden, um endgültig die MEL der Singulett und Triplet-Emission

$$MEL_{S/T} = \frac{P_{S/T}(B) - P_{S/T}(0)}{P_{S/T}(0)} \quad (3.18)$$

zu erhalten. Aufgrund der vorhandenen Hyperfeinmischung weichen die Nullfeldbesetzungswahrscheinlichkeiten vom spin-statistischen Limit $P_S(0) = 1/4$ bzw. $P_T(0) = 3/4$ ab³⁴, wodurch ein weiterer Fitparameter zu berücksichtigen ist.

3.3. Triplet-Polaron-Wechselwirkung

Wie aus dem Unterabschnitt 2.2.6 bekannt ist, können einfache Streuprozesse oder spinselektive Annihilationsprozesse stattfinden, wenn ein Exziton mit einem Polaron zusammenstößt. Entweder überträgt das Triplet seine gesamte Energie auf das Polaron und wird annihiliert oder das Triplet wird in ein Singulett umgewandelt, wodurch Fluoreszenz entsteht. Dabei können nur Triplet-Zustände vernichtet oder umgewandelt werden, für die das Triplet-Polaron Paar (T-P Paar) einen Dublett-Spincharakter ($|D\rangle$) hat³⁹ (siehe Tabelle 3.1). Ein genauerer Blick auf den TPI-Hamiltonoperator Gleichung 2.49 zeigt jedoch, dass er keinen Spin-Flip verursachen kann, welcher für eine Triplet-Singulett-Umwandlung erforderlich ist. Folglich können keine Singulett-Polaron Paare (S-P Paare) $|\uparrow S\rangle$ und $|\downarrow S\rangle$ erzeugt werden, die strahlend zerfallen können. Zur Lösung dieses Problems müssen nun zusätzlich die Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen dem Polaron und dem Exziton berücksichtigt werden²⁴.

Zustand	Multiplizität	m_S	$ \text{Polaron}\rangle \otimes \text{Triplet}\rangle$
$ Q_1\rangle$	Quartett	$\frac{3}{2}$	$ \uparrow T_+\rangle$
$ Q_2\rangle$	Quartett	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} \uparrow T_0\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} \downarrow T_+\rangle$
$ Q_3\rangle$	Quartett	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \uparrow T_-\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \downarrow T_0\rangle$
$ Q_4\rangle$	Quartett	$-\frac{3}{2}$	$ \downarrow T_-\rangle$
$ D_1\rangle$	Dublett	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \uparrow T_0\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \downarrow T_+\rangle$
$ D_2\rangle$	Dublett	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} \uparrow T_-\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \downarrow T_0\rangle$

Tabelle 3.1.: Spin-Eigenzustände der Triplet-Polaron-Wechselwirkung.

3.3.1. Aktivierung der Fluoreszenz

Bislang wurde angenommen, dass die positive und negative Ladung, die das Exziton bilden, gleich stark mit dem Polaron wechselwirken. Da das Polaron jedoch auch eine Ladung trägt, sollte sich z. B. ein negativ geladenes Polaron aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung dem positiven Teil des Exzitons stärker nähern als dem negativen Teil des Exzitons. Man würde daher eine kleine Asymmetrie in den Kopplungsstärken zwischen Elektronenspin s_- des Exzitons und Polaronspin s_p bzw. Lochspin s_+ des Exzitons und Polaronspin erwarten²⁴, was in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Im Falle

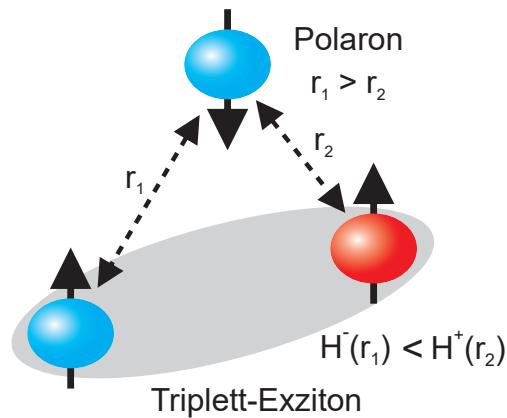


Abbildung 3.8.: Asymmetrische Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Exziton und Polaron. Positive Ladungen sind in rot und negative Ladungen in blau dargestellt. Ein negativ geladenes Polaron kommt aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung dem Loch des Exzitons näher als dem Elektron des Exzitons. In diesem Fall ist die Spin-Spin-Wechselwirkung des Polarons mit dem positiven Teil des Exzitons $H^+(\mathbf{r}_2)$ stärker als mit dem negativen Teil des Exzitons $H^-(\mathbf{r}_1)$.

einer isotropen Austauschwechselwirkung zwischen Exziton und Polaron lässt sich die Asymmetrie wie folgt darstellen²⁴

$$H_{\Delta J} = \frac{\Delta J}{\hbar^2} \cdot (s_+ s_p - s_- s_p), \quad (3.19)$$

mit $\Delta J = J_{+,p} - J_{-,p}$. Dies hat nun zur Folge, dass die Singulett-Mannigfaltigkeit mit der Triplet-Mannigfaltigkeit vermischt wird, wodurch nun $|\uparrow S\rangle$ und $|\downarrow S\rangle$ gebildet werden können:

$$\langle D | H | S \rangle = \sqrt{3} \Delta J. \quad (3.20)$$

Dabei ist $|D\rangle = |D_1\rangle + |D_2\rangle$ und $|S\rangle = |\uparrow S\rangle + |\downarrow S\rangle$. Wie man erkennen kann, hängt die Stärke der Vermischung von ΔJ ab. Im Gegensatz dazu können keine Übergänge durch Quartett ($|Q\rangle$)-Zustände erfolgen

$$\langle Q | H | S \rangle = 0, \quad (3.21)$$

wobei $|Q\rangle = |Q_1\rangle + |Q_2\rangle + |Q_3\rangle + |Q_4\rangle$ ist.

Da die $|S\rangle$ -Beimischung proportional zur $|D\rangle$ -Dichte ist, ist die Dynamik dieselbe wie bei einem Prozess, der direkt über die $|D\rangle$ -Dichte vermittelt wird²⁴.

Ähnliche Überlegungen lassen sich für die Rekombination aufgrund einer leicht asymmetrischen magnetischen dipolaren Kopplung zwischen Exziton und Polaron anstellen, die im Anhang näher behandelt wird. Dies führt wiederum zu einer Vermischung aller Exziton-Polaron-Zustände, wodurch sowohl die $|Q\rangle$ - als auch die $|D\rangle$ -Mannigfaltigkeit mit der $|S\rangle$ -Mannigfaltigkeit vermischt wird.

3.3.2. Quantenmechanisches Modell

Mit den obigen Überlegungen lässt sich nun folgendes Reaktionsschema (siehe Abbildung 3.9) formulieren: Ein Triplet-Exziton kollidiert mit einem Polaron und erzeugt mit der Rate k_1 T-P Paare sowohl in der $|Q\rangle$ - als auch in der $|D\rangle$ -Spinkonfiguration. Dieses Spinensemble kann nun untereinander mischen und erzeugt aufgrund von $H_{\Delta J}$ auch S-P Paare, welche mit der Rate k_r strahlend zerfallen können. Unabhängig von der Spin-Mannigfaltigkeit können alle T-P Paare mit der Rate k_{-1} wieder in freie $|T\rangle$ -Zustände und Polaronen dissoziieren, wohingegen nur die $|D\rangle$ -Zustände mit der Rate k_{nr} strahlungslos in den Grundzustand gelöscht werden.

Zur Modellierung der TPI wird der Hamiltonoperator aus dem Unterabschnitt 2.2.6 verwendet und um die Hyperfeinwechselwirkung und Gleichung 3.19 erweitert:

$$H = H_{Z,T} + H_{hf,T} + H_{Z,p} + H_{hf,p} + H_{zfs,T} + H_{\Delta J} \quad (3.22)$$

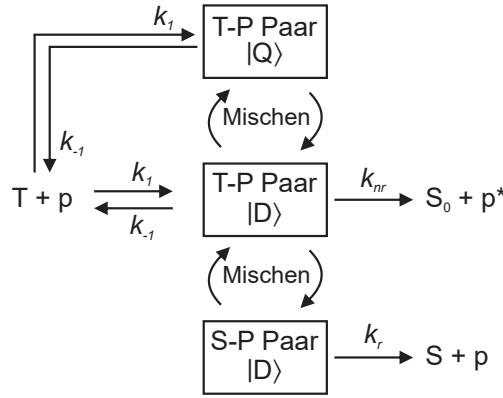


Abbildung 3.9.: Reaktionsschema der Triplet-Polaron-Wechselwirkung. Die einzelnen T-P-Paare werden mit der Rate k_1 gebildet und dissoziieren mit k_{-1} . $|D\rangle$ -T-P-Paare annihilieren mit k_{nr} in den Grundzustand, wobei die überschüssige Energie auf das Polaron übertragen wird. Ein Spin-Flip kann das T-P-Paar in ein S-P-Paar umwandeln, das nun mit der Rate k_r strahlend zerfallen kann. $|Q\rangle$ -Zustände können nur dissoziieren. Die Mischrate zwischen den $|S\rangle$ -, $|D\rangle$ - und $|Q\rangle$ -Spinzuständen ist magnetfeldabhängig und führt zu magnetfeldabhängigen Vernichtungswahrscheinlichkeiten. Abbildung adaptiert nach³⁰.

mit

$$\begin{aligned}
 H_{Z,i} &= \frac{g\mu_b}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{s}_i \\
 H_{hf,i} &= \frac{g\mu_b}{\hbar} \mathbf{B}_{hf,i} \cdot \mathbf{s}_i \\
 H_{zfs,T} &= \frac{D}{\hbar^2} S_z^2 + \frac{E}{\hbar^2} (S_y^2 - S_x^2) \\
 H_{\Delta J} &= \frac{\Delta J}{\hbar^2} \cdot (\mathbf{s}_{\text{hole}} \mathbf{s}_p - \mathbf{s}_{\text{electron}} \mathbf{s}_p).
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

Es ist zu beachten, dass dieser Hamiltonoperator nur in einem Koordinatensystem des Moleküls gültig ist, in dem die x-, y- und z-Koordinaten mit den ZFS-Hauptachsen übereinstimmen³⁰. Die resultierende stochastische Liouville Gleichung lautet

$$0 = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] - \frac{k_{-1}}{2} \{\Pi_Q, \rho\} - \frac{1}{2} (k_{-1} + k_{nr}) \{\Pi_D, \rho\} - \frac{k_r}{2} \{\Pi_S, \rho\} + k_1 \Gamma \tag{3.24}$$

mit Π_D , Π_Q und Π_S als den Spin-Projektionsoperatoren, die auf die jeweilige Spin-Mannigfaltigkeit abbilden, und Γ als Generationsmatrix, die nur T-P Paare erzeugt. Durch das Lösen der Gleichung 3.24 kann nun die Singulett- bzw. die Triplet-Ausbeute für ein bestimmtes Magnetfeld berechnet werden. Die Dichte der strahlenden Singulett-

Exzitonen wird proportional zur Dichte der S-P Paare ρ_S sein und lässt sich durch

$$\text{Fluoreszenz} \propto k_r \rho_S = k_r \text{tr}(\rho \Pi_S). \quad (3.25)$$

ausdrücken. Für die Phosphoreszenz wird angenommen, dass nur dissoziierende T-P Paare strahlend zerfallen können, womit man

$$\text{Phosphoreszenz} \propto k_{-1} \rho_T = k_{-1} \text{tr}(\rho \Pi_{D,Q}). \quad (3.26)$$

erhält. Mit diesen Überlegungen kann die MEL für beide strahlenden Zerfälle wie folgt formuliert werden,

$$\begin{aligned} \text{MEL}_S^{\text{TPI}} &\propto \frac{\rho_S(B) - \rho_S(0)}{\rho_S(0)} = \frac{\Delta \rho_S}{\rho_S(0)} \\ \text{MEL}_T^{\text{TPI}} &\propto \frac{\rho_T T(B) - \rho_T T(0)}{\rho_T(0)} = \frac{\Delta \rho_T}{\rho_T(0)}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

3.3.3. MEL und Linienformen

Im Folgenden werden wieder über 10000 Hyperfeinfeldkonfigurationen pro Magnetfeldschritt gemittelt und zusätzlich $E = 0$ gesetzt. Letzteres verleiht dem betrachteten System eine höhere Symmetrie, was das Lösen von Gleichung 3.24 beschleunigt. In Abbildung 3.10 werden mögliche Linienformen der TPI für verschiedene Ausrichtungen des äußeren Magnetfelds gezeigt. Dabei ist θ der Polarwinkel zwischen dem äußeren Magnetfeld und der Z-Hauptachse des ZFS-Tensors und ϕ der azimutale Winkel. Da $E = 0$, entspricht die Z-Achse einer Rotationssymmetriearchse, wodurch eine ϕ -Rotation des Magnetfeldes keinen Einfluss auf die MEL-Linienform hat und der Polarwinkel die räumliche Abhängigkeit hervorruft¹³⁴. Für $\theta = 0$ sind in der Fluoreszenz drei Peaks vorhanden. Das Feature bei Feldern in der Größenordnung einiger mT wird durch die Hyperfeinmischung verursacht. Die äußeren Peaks werden durch die Nullfeldaufspaltung aufgrund von energetischer Entartung zwischen Zuständen der $|D\rangle$ - und der $|Q\rangle$ -Mannigfaltigkeit hervorgerufen. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden diese Merkmale als ZFS-Schultern bezeichnet. Wird nun das Magnetfeld in θ gedreht, so verschwindet der Peak in der Mitte und die ZFS-Schultern werden breiter bis, bei $\theta = \pi/2$ nur noch ein kleiner Anstieg von ρ_S bei 0 T gefolgt von einer monoton mit B fallenden Funktionalität beobachtbar ist. Die Triplett-Emission zeigt immer eine Antikorrelation zur Singulett-Emission, da T-P Paare nach einem Spin-Flip mit der Rate k_r aus dem Spinensemble entfernt werden und für weitere Mischprozesse nicht

mehr zur Verfügung stehen.

Die TPI-Linienformen werden stark durch das k_{-1}/k_{nr} -Verhältnis beeinflusst werden,

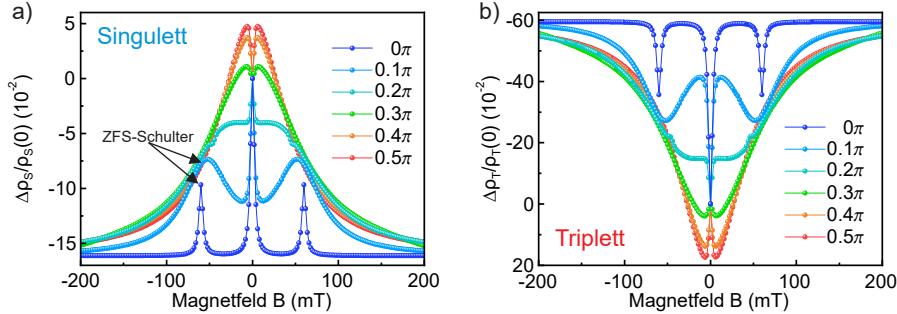


Abbildung 3.10.: TPI-Linienformen für unterschiedliche Magnetfeldorientierungen. a) zeigt die erwartete Singulett-Emission und b) die erwartete Triplett-Emission für ein rotations-symmetrisches Molekül ($E_{\text{zfs}} = 0, D_{\text{zfs}} = 120\mu_b\sigma_{\text{hf}}$). Die in der Legende angegebenen Winkel entsprechen dem Polarwinkel θ . Für die Simulationen wurden folgende zusätzlichen Parameter verwendet: $\sigma_{\text{hf}} = 1 \text{ mT}$, $k_{\text{nr}} = k_r$ und $k_{\text{nr}} = 10k_{-1}$.

insbesondere im Magnetfeldbereich zwischen $\pm D/g\mu_b$. Je größer die Dissoziationsrate, desto schwächer sind die ZFS-Schultern ausgeprägt. Die Rate k_r ist nur ein Skalierungsfaktor und spiegelt die Tatsache wider, dass nur $|D\rangle$ -Zustände aufgrund der asymmetrischen Polaron-Exziton-Austauschwechselwirkung strahlend zerfallen können. Dies ist auch der Grund, warum die Linienformen hauptsächlich durch die Mischung der $|Q\rangle$ - und $|D\rangle$ -Zustände bestimmt werden. Da die Singulett-Mannigfaltigkeit von der Quartett-Mannigfaltigkeit entkoppelt ist, werden die beobachtbaren Dichteänderungen nur durch die $|Q\rangle$ - und $|D\rangle$ -Vermischung verursacht. Interessanterweise hat die Wahl von ΔJ keinen Einfluss auf die MEL-Linienform und MEL-Amplitude. Solange $\Delta J \neq 0$ ist, kann ein Spin-Flip statt finden.

Nun stellt sich die Frage, wie die T-P Paar Lebenszeit τ_{TPI} das Mischverhalten beeinflusst. Zu diesem Zweck wird das Verhältnis k_{-1}/k_{nr} bzw. k_{-1}/k_r konstant gehalten und die Effektamplitude bei 200 mT betrachtet. Wie aus Abbildung 3.11 ersichtlich ist, muss das Paar lange genug leben, um Mischeffekte zu beobachten. Bei großen τ_{TPI} haben die Paare genügend Zeit, sich zu mischen, und die Magnetfeldeffekte sind groß. Wenn die Lebensdauer des Paars abnimmt, verschwindet der Effekt der HF-Mischung zunächst, was wiederum durch einen Extrempunkt, wie im Unterabschnitt 3.2.2, sichtbar wird. Bei noch kleineren Lebensdauern wird die Nullfeldaufspaltung zu schwach, um eine Vermischung der Spinzustände zu bewirken. Folglich verschwindet der Magnetfeldeffekt vollständig.

Was aber nicht wirklich zum Ausdruck kommt, ist, dass sich die MEL-Linienformen

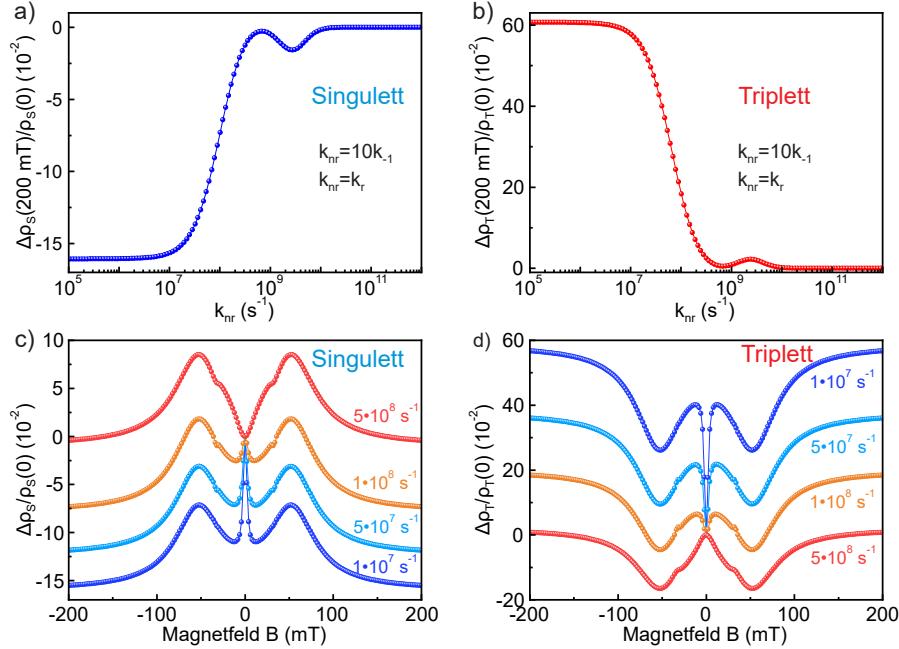


Abbildung 3.11.: Einfluss der Lebenszeit des T-P Paars auf den TPI-Annihilationsprozess. Es gilt wieder: Je höher die Raten, desto kürzer die Lebenszeit. a) Singulett- und b) Triplet-Dichte bei $B = 200$ mT. Eine Erhöhung der Raten führt zu einer Abschwächung der Magnetfeldeffekte, da die Vermischung durch die HF-Kopplung und der Nullfeldaufspaltung bei sehr kleinen Paarlebenszeiten keine Rolle spielt. Erwartete TPI-Linienformen der c) Singulett- und d) Triplet-Dichte bei Verlust der HF-Mischung aufgrund unterschiedlicher k_{nr} . Folgende zusätzliche Parameter wurden für die Simulationen verwendet: $D = 120\mu_b\sigma_{hf}$, $E = 0$ und $\sigma_{hf} = 1$ mT.

stark verändern, wenn man die Lebensdauer der Paare reduziert. In Abbildung 3.11 wird gezeigt, wie sich der Verlust der Hyperfein- und der ZFS-Mischung auf die MEL-Linienformen auswirkt. Zu diesem Zweck wird wieder $E = 0$ gesetzt und das Magnetfeld exemplarisch mit einem Winkel von $\theta = 0.1\pi$ zur Z-Achse angelegt. Wird τ_{TPI} reduziert, wird der HF-Peak immer kleiner, bis das Feature nicht mehr beobachtbar ist und nur noch die ZFS-Schultern übrig bleiben. Eine weitere Verringerung der Paarlebensdauer führt dazu, dass die ZFS-Schultern immer flacher werden, bis überhaupt kein Magnetfeldeffekt mehr zu beobachten ist.

Bislang wurde nur ein einziges Molekül betrachtet. Nun stellt sich die Frage, wie es in einem echten organischen Halbleiter aussieht, der in der Regel aus vielen Molekülen besteht, die auch zufällig angeordnet sein können. Denn je nach Molekültyp und Her-

stellungsverfahren können die Schichten kristallin sein, oder auch einen variablen Anteil von amorphen Bereichen aufweisen. In diesen amorphen Bereichen haben die Moleküle unterschiedliche Ausrichtungen zum angelegten Magnetfeld, wodurch über verschiedene Molekülorientierungen gemittelt werden muss^{30,125}. Dies kann auf zwei Arten erfolgen:

- (1) Das Magnetfeld wird fest in einer Richtung angelegt und ein Ensemble zufällig ausgerichteter Moleküle wird erzeugt. Die MEL-Linienform wird dann für jede erzeugte Ausrichtung berechnet und dann über alle erhaltenen Linienformen gemittelt. Dafür muss nur der ZFS-Hamiltonian in Gleichung 3.22 mit einer Rotationsmatrix (hier in Kugelkoordinaten) $R(\theta, \phi)$ modifiziert werden:

$$H_{\text{zfs}}(\theta, \phi) = R^\dagger(\theta, \phi) H_{\text{zfs}} R(\theta, \phi). \quad (3.28)$$

Ist der Spin entlang der Z-Richtung quantisiert, dann kann eine Rotation des Spins in Kugelkoordinaten durch eine Drehung um die X-Achse mit dem Winkel θ und einer anschließende Drehung um die Z-Achse mit dem Winkel ϕ

$$R(\theta, \phi) = R_Z(\phi) R_X(\theta) \quad (3.29)$$

erreicht werden. Für ein Spin-1-System ist die Spinrotationsmatrix für einen beliebigen Winkel um eine der Koordinatenachsen wie folgt definiert¹³⁵,

$$R_j(\alpha) = \mathbb{1} + i\sigma_j \sin(\alpha) + \sigma_j^2 (\cos(\alpha) - 1) \quad (3.30)$$

mit $j = X, Y, Z$ und den Pauli-Spin Matrizen σ_j .

- (2) Es wird nur eine feste Molekülorientierung betrachtet, für die ein Ensemble verschiedener Magnetfeldrichtungen erzeugt wird. Für jede erzeugte Orientierung wird dann die TPI-Linienform berechnet und wiederum über alle erhaltenen Linienformen gemittelt. Dafür wird \mathbf{B} in Kugelkoordinaten

$$\mathbf{B} = B_0 \begin{pmatrix} \sin(\theta)\cos(\phi) \\ \sin(\theta)\sin(\phi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

ausgedrückt.

Beide Konzepte sind äquivalent, aber aufgrund der einfacheren Code-Implementierung

wird Variante (2) für die Simulationen und Variante (1) für die Interpretation der Ergebnisse verwendet.

Abbildung 3.12 zeigt, wie molekulare Unordnung die MEL beeinflussen kann. Dafür werden drei unterschiedliche Film-Morphologien betrachtet: Ein komplett amorphes System, ein kristallines System und ein aufgeschleuderter Film von langkettigen Polymeren. In einem kristallinen System haben alle Moleküle die gleiche Ausrichtung⁵⁰, so dass alle Moleküle das gleiche Magnetfeld erfahren. Infolgedessen erzeugen alle Moleküle die identische TPI-Linienform und der Film verhält sich, als würde er aus einem einzigen Molekül bestehen.

Im Gegensatz dazu sind die Moleküle in einem amorphen Film völlig zufällig orientiert, was zu einer Überlagerung aller möglichen TPI-Linienformen führt (siehe Abbildung 3.12). Dabei wird angenommen, dass die generierten Molekül/Feldausrichtungen auf einer Einheitskugel gleichverteilt sind. Für die resultierenden Linienformen ergibt sich nun eine Lorentz-ähnliche Funktionalität, die mit B monoton abnimmt und dann in Sättigung geht. Der Effekt der HF-Mischung verschwindet jedoch nicht vollständig und äußert sich in einer Zunahme der Fluoreszenz bzw. in einer Abnahme der Phosphoreszenz bei kleinen Feldern im Bereich von einigen mT.

Eine Schicht aufgeschleudeter Makromoleküle ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die Moleküle aufgrund der Zentrifugalkräfte beim Aufspinnen flach auf dem Substrat anordnen, da diese Konfiguration für längere Polymerketten energetisch günstiger ist^{136–139}. Das bedeutet, dass die Ausrichtung der Molekülketten im azimutalen Winkel ϕ gleichmäßig, im polaren Winkel θ jedoch stark anisotrop ist¹⁴⁰. Der Winkel θ ist also eine Art Maß für die Ebenheit des Films. Dies hat nun zur Folge, dass man wieder eine Überlagerung von verschiedenen MEL-Linienformen erhält. Solange der Film relativ eben ist ($0 \leq \theta \leq \pi/4$), ähneln die resultierenden Linienformen einem kristallinen organischen Halbleiter, aber die Wirkung der HF-Kopplung wird abgeschwächt und sie sind um das Nullfeld verzerrt. Erhöht man jedoch die Unebenheit des Films, wird das betrachtete System immer amorpher und die MEL-Linienformen wandeln sich in die Linienform eines vollständig amorphen Systems um.

3.4. Triplet-Triplet-Wechselwirkung

Abschließend wird die Triplet-Triplet-Annihilation diskutiert, bei der strahlende Singulett-Zustände aus zwei kollidierenden $|T\rangle$ -Exzitonen entstehen können. Auch hier wird der Ansatz von Schellekens verfolgt³⁰, wobei jedoch wieder die MEL im Mittel-

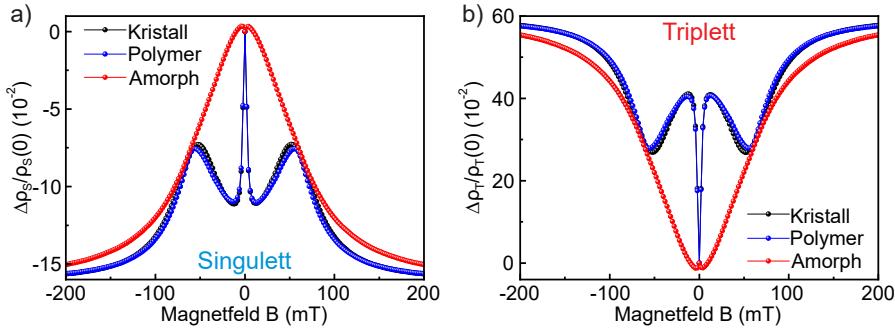


Abbildung 3.12.: Einfluss der Halbleitermorphologie auf die TPI-Linienformen von a) Singulett- und b) Triplett-Emission. Hier wurde der ZFS-Parameter $E = 0$ gesetzt. Für das kristalline System haben alle Moleküle eine feste Ausrichtung ($\theta = 0.1\pi$, $\phi = 0$) zum äußeren Magnetfeld. Für die Polymermorphologie sind die Moleküle gleichmäßig im Polarwinkel $0 \leq \theta \leq \pi/4$ und im Azimutwinkel $0 \leq \phi \leq 2\pi$ verteilt. Im armophen System erfolgt eine Mittelung über alle möglichen Orientierungen. Je amorpher der Halbleiter, desto stärker wird die kristalline MEL verzerrt. Für die Simulationen wurden folgende zusätzliche Parameter verwendet: $\sigma_{\text{hf}} = 1 \text{ mT}$, $k_{\text{nr}} = k_r$ und $k_{\text{nr}} = 10k_{-1}$.

punkt steht.

3.4.1. Quantenmechanisches Modell

Wie im Unterabschnitt 2.2.7 beschrieben, führt die Paarbildung von zwei Spin-1-Teilchen zu insgesamt neun möglichen Spinpaar-Zuständen: fünf Quintett-Zustände $|QT\rangle$, drei Triplett-Zustände $|T\rangle$ und ein Singulett-Zustand $|S\rangle$. Da die Spinerhaltung verlangt, dass ein Triplett-Triplett (T-T) Paar einen Gesamtspin von Null haben muss, um annihiliert zu werden, können nur $|S\rangle$ -T-T Paare unter Emission eines Photons zerfallen, was zu einem Reaktionsschema ähnlich dem des TPI führt^{30,39}.

Abbildung 3.13 zeigt, dass alle neun möglichen Zustände gleichermaßen mit der Rate k_1 gebildet werden, und solange diese T-T Paare existieren, findet zwischen ihnen eine Spinnmischung statt. Wenn diese Paare nun einen Singulett-Charakter erlangen, können sie mit der Rate k_S annihiliert werden. Andernfalls können alle Paare wieder in freie Triplett-Exzitonen mit der Rate k_{-1} dissoziieren, unabhängig von der Spin-Konfiguration. Am Ende erhält man folgende stochastische Liouville Gleichung für den TTA-Prozess,

$$0 = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] - \frac{k_{-1}}{2} \{ \Pi_{QT,T}, \rho \} - \frac{1}{2} (k_{-1} + k_S) \{ \Pi_S, \rho \} + k_1 \Gamma \quad (3.32)$$

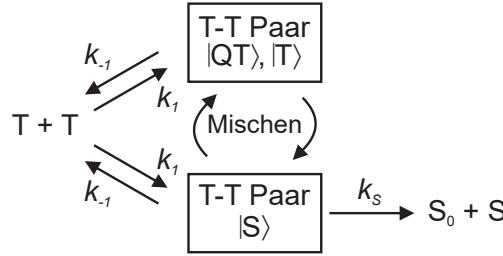


Abbildung 3.13.: TTA-Modell. Kollidierende $|T\rangle$ -Exzitonen bilden T-T-Paare, und lediglich Paare mit einer $|S\rangle$ -Spinkonfiguration können annihiliert werden. Die Mischrate zwischen den $|S\rangle$ -, $|T\rangle$ - und $|QT\rangle$ -Spinzuständen ist magnetfeldabhängig und führt zu einer MEL von Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Abbildung adaptiert nach³⁰.

wobei der Projektionsoperator $\Pi_{QT,T}$ auf den Triplet- und Quintett-Unterraum projiziert und Π_S die zugehörige Projektion in den Singulett-Unterraum ist³⁰. Nun können durch Lösen von Gleichung 3.32 wieder die magnetfeldabhängigen Vernichtungswahrscheinlichkeiten berechnet werden. Der Anteil der strahlenden Singulett-Exzitonen ist proportional zu der Dichte der $|S\rangle$ -T-T Paare im stationären Zustand

$$\text{Fluoreszenz} \propto k_S \rho_S = k_{\text{str}} (\rho_S) \quad (3.33)$$

und die Emission von Triplet-Exzitonen ist proportional zu der Dichte aller dissoziierenden T-T Paare im stationären Zustand

$$\text{Phosphoreszenz} \propto k_{-1} \rho_T = k_{-1} \text{tr} (\rho \Pi_{\text{Total}}) \quad (3.34)$$

mit $\Pi_{\text{Total}} = \Pi_{QT} + \Pi_T + \Pi_S$. Dabei wird vorausgesetzt, dass alle Triplet-Zustände strahlend zerfallen können. Mit den obigen Gleichungen kann nun wieder die magnetfeldabhängige Elektrolumineszenz beider Zerfälle formulieren. Man erhält für die Fluoreszenz

$$\text{MEL}_S^{\text{TTA}} \propto \frac{\rho_S(B) - \rho_S(0)}{\rho_S(0)} = \frac{\Delta \rho_S}{\rho_S(0)} \quad (3.35)$$

und für die Phosphoreszenz

$$\text{MEL}_T^{\text{TTA}} \propto \frac{\rho_T(B) - \rho_T(0)}{\rho_T(0)} = \frac{\Delta \rho_T}{\rho_T(0)} \quad (3.36)$$

Für die Beschreibung der TTA genügt es, sich auf den Spin-Hamiltonoperator freier Triplet-Exzitonen zu beschränken^{30,39}. Addiert man den Hamiltonoperator zwei freier Triplet-Exzitonen und berücksichtigt, dass die Moleküle unterschiedliche Orientierungen haben können, so erhält man den folgenden Paar-Hamiltonoperator

$$H_{\text{TTA}} = H_{Z,1} + H_{\text{hf},1} + H_{\text{zfs},1}(\theta_1, \phi_1) + H_{Z,2} + H_{\text{hf},2} + H_{\text{zfs},2}(\theta_2, \phi_2), \quad (3.37)$$

wobei alle Wechselwirkungen identisch zu Gleichung 3.23 und Gleichung 3.28 definiert sind. Es wird weiterhin angenommen, dass die beteiligten Elektronen und Löcher jeweils den gleichen g -Faktor haben und dass beide Exzitonen die gleichen ZFS-Parameter D und E besitzen.

3.4.2. MEL und Linienformen

Im Folgenden wird nur eine kleine Auswahl von Simulationen gezeigt, die die wesentlichen Merkmale der TTA zusammenfassen. Die wichtigste Frage, die es zu beantworten gilt, ist, wie die Morphologie der organischen Schicht die Fluoreszenz und Phosphoreszenz des untersuchten Systems beeinflusst. Im Falle eines kristallinen Halbleiters sind sowohl die ZFS-Achsen als auch die ZFS-Parameter identisch³⁹, was das numerische Lösen von Gleichung 3.32 erheblich beschleunigt. Abbildung 3.14 zeigt eine mögliche resultierende MEL-Linienform für einen festen Satz von Parametern. Wie in der Simulation zu sehen ist, steigt die Fluoreszenz an, bis sie ein Maximum bei $B = \pm D/g\mu_b$ erreicht und nimmt dann mit weiter steigendem Magnetfeld monoton ab. ρ_T zeigt immer eine Antikorrelation zu ρ_S auf und hat dementsprechend bei $B = \pm D/g\mu_b$ mT ein Minimum. Außerdem ist kein Effekt der HF-Mischung auszumachen. Diese Resultate stimmen sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein und spiegeln die typische Magnetfeldabhängigkeit wider, die in der Literatur für geordnete molekulare Systeme beobachtet wird^{38,119,122,141}. Diese Beobachtungen ändern sich auch nicht, wenn die organische Schicht eine Polymer-typische Ordnung aufweist, jedoch nimmt der maximale Anstieg von ρ_S bzw. Abfall von ρ_T ab.

In einem amorphen System hingegen brechen die unterschiedlichen Orientierungen der Moleküle bzw. der ZFS-Tensoren die Austauschsymmetrie von H_{TTA} , wodurch jeder T-T-Paarzustand nun eine $|S\rangle-|T\rangle-|QT\rangle$ -Mischung ist. Dementsprechend wird erwartet, dass die TTA-Annihilationswahrscheinlichkeit eine rein monoton abnehmende Funktion des Magnetfeldes sein sollte, wie es von Mezyk et al.¹²⁵ postuliert oder zum Teil durch numerische Simulationen³⁰ gezeigt wurde. Jedoch wurde in deren Betrachtungen die Hyperfeinwechselwirkung vernachlässigt, die auch wiederum $|S\rangle$,

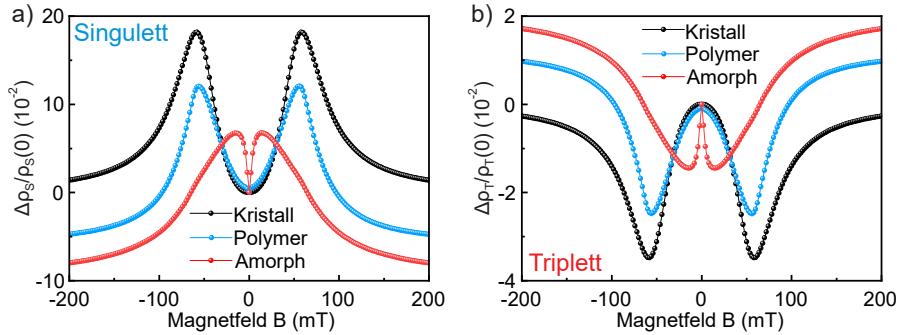


Abbildung 3.14.: Erwartete TTA-MEL-Linienformen von a) Singulett- und b) Triplet-Emission für verschiedene Halbleitermorphologien. Es gilt $E_1 = E_2 = 0$, $D_1 = D_2 = 120\mu_b\sigma_{\text{hf}}$, $k_{-1} = k_S$ und $\sigma_{\text{hf}} = 1$ mT. Für das kristalline System haben alle wechselwirkenden Moleküle die gleiche Ausrichtung ($\theta_1 = \theta_2 = 0.1\pi$, $\phi_1 = \phi_2 = 0$) zum äußeren Magnetfeld, während für das armorphe System ein Mittelwert über alle möglichen Molekülausrichtungen gebildet werden muss. Für die Polymerschicht sind die Moleküle gleichmäßig im polaren Winkel $0 \leq \theta_1, \theta_2 \leq \pi/4$ und im azimuthalen Winkel $0 \leq \phi_1, \phi_2 \leq 2\pi$ verteilt.

$|T\rangle$ und $|QT\rangle$ -Amplituden der einzelnen T-T Paare beeinflusst und somit bei kleinen Feldern einen Magnetfeldeffekt verursachen sollte. Die in der Arbeit durchgeführten Simulationen, die in Abbildung 3.14 gezeigt werden, bestätigen dies. Während die TTA-Linienform im Großen und Ganzen eine monoton abnehmende Funktion des Magnetfeldes ist, gibt es immer noch einen kleinen Anstieg von ρ_S bzw. Abfall von ρ_T um das Nullfeld herum, der durch die Hyperfeinkopplung verursacht wird. Diese Beobachtung steht jedoch im Widerspruch zu den Simulationen von Schellekens³⁰, die eine Lorentz-förmige Magnetfeldabhängigkeit zeigen, obwohl dieselbe Theorie und derselbe Spin-Hamiltonian verwendet wurde. Diese Diskrepanz ist darauf zurückzuführen, dass erstens die verwendeten Raten k_{-1} und k_S nicht genau bekannt sind und zweitens die Stärke der Nullfeldaufspaltung in Schellekens Arbeit in der Größenordnung der HF-Kopplung liegt. Wie aus den TPI-Simulationen ersichtlich war, haben die Dissoziations- und Annihilationsraten einen erheblichen Einfluss auf die resultierende Magnetfeldabhängigkeit. Dies ist auch hier der Fall: Das k_{-1}/k_S -Verhältnis und insbesondere die T-T Paar-Lebensdauer beeinflussen die Magnetfeldabhängigkeit im Bereich $-25 \text{ mT} \leq B \leq 25 \text{ mT}$ stark. Abbildung 3.15 zeigt noch einmal den Einfluss der Paarlebensdauer auf die Effektamplitude bei 60 mT und man sieht wieder, dass für $k_{-1} \geq 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ der Effekt der Hyperfeinmischung verschwindet. Die resultierenden Linienformen zeigen nun nur noch minimale Merkmale der HF-Kopplung, so dass die Fluoreszenz insgesamt eine Lorentz-förmige Magnetfeldabhängigkeit aufweist, aber

immer noch einen kleinen Anstieg um das Nullfeld zeigt.

Wenn aber jedoch das ZFS und die HF-Kopplung in der gleichen Größenordnung liegen, wird ρ_S tatsächlich zu einer rein monoton abnehmenden Funktion des Magnetfeldes. Dieses Verhalten kann wie folgt interpretiert werden: Solange die Spin-Spin-Wechselwirkungen größer sind als die HF-Kopplung, handelt es sich bei den wechselwirkenden $|T\rangle$ -Zuständen um stark gebundene Exzitonen. Die Ladungsträger, die die Exzitonen bilden, sind nahe beieinander und aufgrund der starken Nullfeldaufspaltung wird die HF-Kopplung teilweise unterdrückt³³, wodurch die $|S\rangle$, $|T\rangle$ und $|QT\rangle$ -Mannigfaltigkeiten nicht komplett vermischt werden. Dies führt zu den Nullfeld-Features in der Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Wenn die Nullfeldaufspaltung jedoch in der Größenordnung der HF-Felder liegt, ist es sinnvoll, nicht von Exzitonen, sondern von Polaronpaaren zu sprechen. Das bedeutet, dass die Ladungen so weit voneinander entfernt sind, dass die Spins der vier beteiligten Ladungsträger durch die HF-Kopplung vollständig dephasiert werden können, was zu einer vollständigen Durchmischung aller Spin-Mannigfaltigkeiten führt und somit die Wirkung der HF-Felder in der MEL aufhebt. Je stärker also die Exzitonen gebunden sind, desto deutlicher ist das Nullfeld-Feature ausgeprägt.

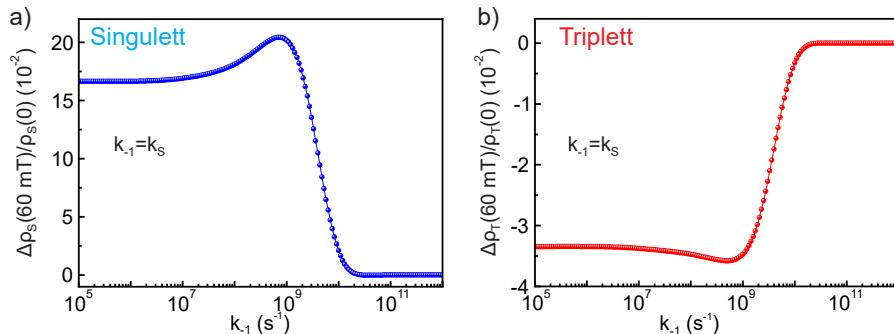


Abbildung 3.15.: Einfluss der Lebenszeit der T-T Paare auf die MEL von a) Fluoreszenz und b) Phosphoreszenz in einem armophoren System. Je größer die Lebenszeit, desto größer die Magnetfeldeffekte. Es wurden die gleichen Parameter wie in Abbildung 3.14 verwendet.

3.5. Zusammenfassung

Der stochastische Liouville-Ansatz ist ein mächtiges Werkzeug zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung von Spinensembles. Mit dieser Methode können die magnetfeldabhängigen Singulett- und Triplet-Dichten in einem organischen Halbleiter erfolg-

reich berechnet werden, was letztlich zur Beschreibung der MEL in einer OLED führt. Alle untersuchten Effekte haben gemeinsam, dass sie eine Antikorrelation zwischen Singulett- und Triplet-Zuständen verursachen und dass der durchlaufene Zwischenzustand lange genug dem äußeren Magnetfeld ausgesetzt sein muss, damit Magnetfeldeffekte beobachtet werden können. Da die Larmorfrequenz der HF-Kopplung $\omega_{\text{hf}} = \frac{g\mu_b\sigma_{\text{hf}}}{\hbar} \approx 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ und die der Nullfeldaufspaltung $\omega_{\text{ZFS}} = \frac{\mu_b D}{\hbar} \approx 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ beträgt, wird die Dephasierung durch den entsprechenden Effekt unterdrückt, wenn die Reaktionsraten (k_{-1} , k_S , k_{nr} etc.) diese Werte überschreiten.

Im Falle des Δg -Effekts kann die Magnetfeldabhängigkeit durch eine Lorentz-Funktionalität beschrieben werden und die Effektamplituden werden durch das Verhältnis der Raten k_S und k_T bestimmt. Da die Unterschiede der g -Faktoren in der Regel im Promillebereich liegen, benötigt man hohe Magnetfelder, um Signaturen der $|S\rangle$ - $|T_0\rangle$ -Mischung in der MEL zu beobachten, was einen möglichen Einfluss durch die Unterdrückung der HF-Felder verhindert. Berücksichtigt man zusätzlich Polarisationseffekte, so zeigt sich ein empfindliches Zusammenspiel zwischen der TSP und der Δg -Mischung.

Für den TPI-Prozess wurde eine Theorie entwickelt, die einen Spin-Flip innerhalb eines T-P-Paars beschreiben kann, wodurch fluoreszierende Zustände erzeugt werden. Unter der Annahme einer asymmetrischen Spin-Austausch-Wechselwirkung zwischen Triplet-Exziton und Polaron konnte gezeigt werden, dass die Magnetfeldabhängigkeit der „strahlenden“ TPI die der klassischen TPI entspricht. Darüber hinaus wurde der Effekt der molekularen Unordnung beleuchtet, und es wurde gezeigt, dass die kristalline MEL-Funktionalität auch dann überlebt, wenn der organische Halbleiter einen gewissen Grad molekularer Unordnung aufweist.

Zu guter Letzt wurde die T-T-Wechselwirkung betrachtet. Es war möglich, die in der Literatur häufig beobachteten Magnetfeldabhängigkeiten zu reproduzieren und den Einfluss der molekularen Unordnung zu berücksichtigen. Obwohl die kristalline MEL durch die molekulare Unordnung zerstört wird und zu einer Lorentz-ähnlichen Funktionalität führt, verschwindet der Effekt der HF-Kopplung nicht unbedingt, wodurch die Vermutungen von Mezyk¹²⁵ zum Teil bestätigt werden können.

In den nächsten Kapiteln wird nun versucht, die Simulationen experimentell zu verifizieren. Zu diesem Zweck werden sowohl fluoreszierende als auch dual-emittierende Moleküle verwendet und bei niedrigen Temperaturen untersucht, was sich jedoch als große Herausforderung erweist.

4. Experimentelle Methoden

Obwohl es möglich ist, flexible Displays aus organischen Leuchtdioden zu bauen, hat sich während der Doktorarbeit gezeigt, dass OLEDs sehr empfindlich auf thermische Verformungen reagieren, die durch die verschiedenen Schichten beim Abkühlen verursacht werden. Um dieses Problem zu lösen, mussten die Anzahl der Schichten und deren Dicke stark reduziert werden. Dadurch werden die OLEDs jedoch ineffizient und die Joule-Wärmeentwicklung wird zu einem Problem^{50–52} (siehe Unterabschnitt 2.1.5). So kann nicht mehr gewährleistet werden, dass die Temperatur der Probe mit der Umgebungstemperatur im Kryostaten übereinstimmt. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Lichtausbeute der Bauteile drastisch abnimmt, was die Verwendung eines Einzelphotonenzählers erfordert, der nicht von den Streufeldern des Kryostaten beeinflusst wird. Diese Umstände erschweren die genaue Messung der EL-Intensität bei niedrigen Temperaturen und hohen Feldern, was für die aktuelle Forschung immer noch ein Problem darstellt: Es gibt kaum wissenschaftliche Veröffentlichungen, die sich mit organischen Leuchtdioden bei niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldern beschäftigen^{7,25,40,142,143}.

4.1. Magnetoelektrolumineszenz

4.1.1. Detektion

Die genaue Messung der EL-Intensität bei sehr niedrigen Strömen und Helligkeiten erfordert die Verwendung eines Einzelphotonenzählers, der nicht durch die magnetischen Streufelder des Kryostats beeinträchtigt wird. Photomultiplier (PMTs) und andere optische Verstärker können für diese Aufgabe nicht verwendet werden, da die Lorentzkraft durch die Streufelder erhebliche Artefakte bei der Detektion erzeugen kann. Darüber hinaus weisen PMTs bei schwachen Photonenflüssen ein hohes Rauschen auf.

Punktdetektoren wie Avalanche-Photodioden sind ebenfalls nur begrenzt geeignet, da die OLED über eine Pixelfläche emittiert und jede elastische Verformung der Probe,

des Probenhalters oder des Kryostats aufgrund magnetischer Kräfte zu Artefakten in der Messung führen kann, die nicht berücksichtigt werden können. Stattdessen wird ein Einzelphotonenflächendetektor verwendet³⁴, eine wissenschaftliche CMOS (sCMOS)-Kamera, die eine Quanteneffizienz von fast 80 % und die Fähigkeit zur Korrektur von unerwünschten mechanischen Bewegungen besitzt, vorausgesetzt, dass das Bild des auf die Kamera projizierten OLED-Pixels kleiner ist als die Fläche des Kamerachips.

4.1.2. Experimenteller Aufbau

Um Elektrolumineszenz bei tiefen Temperaturen zu messen, werden die Dioden in einen Kryostaten eingebaut. Der Kryostat ist mit einem supraleitenden Magneten, mit dem man Felder bis zu 8 T erreichen kann, und mit Fenstern, die als optischer Zugang dienen, ausgestattet. Mit Hilfe eines Probenhalters für variable Temperaturen (engl. variable temperature insert, VTI) können Temperaturen von 1.5 K bis 300 K angesteuert werden. Bei den fluoreszierenden OLEDs wird die EL-Emission direkt auf eine sCMOS Kamera (Hamamatsu) projiziert, wobei der Detektor etwa 0.7 m vom Magneten entfernt ist (siehe Abbildung 4.1a).

Bei den dual-emittierenden Bauteilen wird eine zusätzliche optische Einheit im Strahlengang positioniert, welche die spektrale Trennung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz ermöglicht³⁴ (siehe Abbildung 4.1b). Zunächst trifft das einfallende Licht auf einen dichroitischen Spiegel, der den Strahl bei 532 nm aufspaltet. Um eine weitere spektrale Trennung zu erreichen, werden ein 550 nm Kurzpassfilter und ein 600 nm Langpassfilter in die Strahlengänge eingefügt. Beide Strahlen werden dann auf nicht überlappende Bereiche desselben sCMOS Sensors fokussiert, was eine parallele und synchrone Erfassung der Fluoreszenz- und der Phosphoreszenzintensität ermöglicht. Alternativ kann die EL-Emission auch auf ein Spektrometer fokussiert werden. Hier wird für die Detektion eine *gated* iCCD-Kamera (Andor iStar 720) verwendet, die sowohl zeit- als auch spektral aufgelöste EL-Messungen ermöglicht.

4.1.3. Ablauf und Auswertung einer Messung

Die OLEDs werden im Konstantstrommodus betrieben, um eine konstante Ladungsträgerinjektion zu gewährleisten. Dazu versorgt ein rauscharmes Keithley 2400 die Probe mit Strom. Nun wird das Magnetfeld senkrecht zur Probenfläche angelegt und mehrmals in folgender Reihenfolge hoch- und runtergefahren: $0 \text{ T} \rightarrow B_{\max} \rightarrow B_{\min} \rightarrow 0 \text{ T}$. Währenddessen wird die Gerätespannung mit einem DC-Multimeter (Keysight 34470) und die EL-Emission mit einer sCMOS-Kamera aufgezeichnet. Die relative Änderung

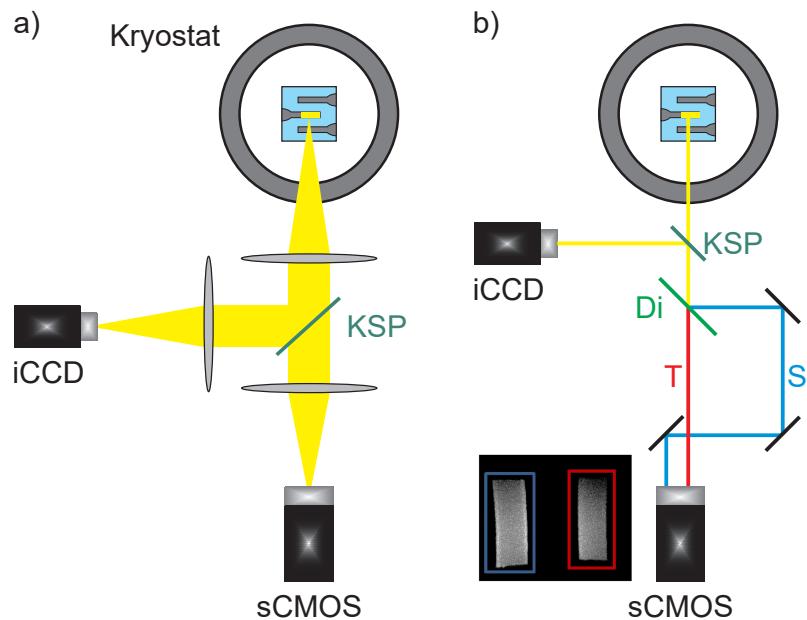


Abbildung 4.1.: Messaufbau für die Detektion der Magnetoelektrolumineszenz bei tiefen Temperaturen. a) Fluoreszierende Emitter. Die EL-Emission wird direkt auf den Detektor projiziert. b) Duale Emitter. Für die gleichzeitige Detektion von Fluoreszenz und Phosphoreszenz wird eine spektrale Trennung durch einen dichroitischen Spiegel (Di) bei 532 nm erreicht. Zusätzlich können optische Filter in den jeweiligen Strahlengang der Triplett-(rot) und Singulett-Emission (blau) positioniert werden. Aufgrund der großen Detektorfläche können beide Emissionen mit einer einzigen sCMOS-Kamera erfasst werden. Das eingebettete Bild zeigt eine mögliche Aufnahme der Kamera. Mittels eines Kippspiegels (KSP) kann die gesamte EL auf eine iCCD umgelenkt werden. Aufbau a) wird auch zur Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien einer OLED verwendet.

der Elektrolumineszenz wird als Magnetoelektrolumineszenz (MEL) bezeichnet und ist gegeben durch

$$MEL(B) = \frac{EL(B) - EL(0)}{EL(0)} = \frac{\Delta EL}{EL(0)}. \quad (4.1)$$

Die relative Änderung des elektrischen Widerstandes wird als Magnetowiderstand MR bezeichnet und lässt sich durch

$$MR(B) = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} = \frac{\Delta R}{R(0)} \quad (4.2)$$

berechnen.

Um zu verhindern, dass die supraleitende Phase der Spulen kollabiert, wird die Sweep-

Geschwindigkeit zu hohen Feldern hin gedrosselt. Dementsprechend dauert auch das Anfahren von 0 T bis 8 T sehr lange und der zeitliche Drift der OLED macht sich bemerkbar. Denn es ist bekannt, dass OLEDs ihre Eigenschaften im Laufe der Betriebszeit verändern, was auch als Degradation bezeichnet wird. Während des Betriebs können sich Defektstellen ausbilden, die zum Einfangen von Ladungsträgern führen, die wiederum Triplett-Zustände auslöschen, oder die Transporteigenschaften verändern können¹⁴⁴. Dies beeinträchtigt die MEL-Funktionalität, was wiederum die Messdaten verfälschen kann.

Ein weiterer, zeitbestimmender Faktor ist die Helligkeit der OLED, da die Belichtungszeit der Kamera davon abhängt. Je dunkler die OLED ist, desto länger ist die Belichtungszeit und desto langsamer muss der Magnet hoch- und runtergefahren werden, um eine gute Datenqualität zu erhalten. Dies hat jedoch den Nachteil, dass sich auch die Degradation der OLED wieder bemerkbar macht. Auch ein Temperaturdrift führt zu einer Verzerrung der Messdaten. Durch mehrmaliges Durchlaufen der Magnetfeldsequenz und anschließender Mittelwertbildung können diese ungewünschten Effekte kompensiert werden (siehe Abbildung 4.2). Bei den Hochfeldmessungen (bis 8T) wird die Magnetfeldsequenz zweimal durchfahren, bei den Niederfeldmessungen (bis 300 mT) bis zu 20-mal. Dies liegt vor allem daran, dass die Effektamplituden auf diesen Magnetfeldskalen unterschiedlich sind und der zeitliche Drift bei hohen Effektamplituden nicht so stark ins Gewicht fällt. Die Verzerrungen durch die eben beschriebenen Einflüsse liegen normalerweise im Promillebereich (siehe Abbildung 4.2 b)).

4.2. Zeitaufgelöste Elektrolumineszenz

4.2.1. Detektion und Durchführung

Die zeitaufgelöste Analyse der Elektrolumineszenz (EL) in OLEDs liefert wichtige Erkenntnisse über die Eigenschaften des Ladungstransports. Sie kann zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität^{50,51} oder zum Nachweis der Ladungsträgerakkumulation an internen Energiebarrieren verwendet werden¹⁴⁵. Aus dem zeitaufgelösten Ausschaltverhalten einer OLED, das normalerweise zu einem EL-Nachleuchten führt, lassen sich auch die Triplett-Lebensdauer bestimmen und Triplett-Annihilationsprozesse aufdecken¹⁴⁶. In dieser Arbeit wird der Anregungspuls durch den Pulsgenerator Agilent Technologies 8114 A erzeugt und eine Avalanche-Photodiode (APD, PerkinElmer

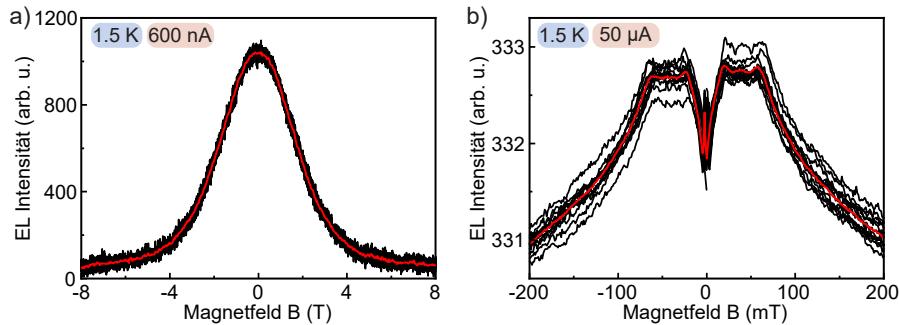


Abbildung 4.2.: Auswertung der MEL-Daten a) für den Hochfeldbereich und b) für den Niederfeldbereich. Die schwarze Linie stellt die Rohdaten und die rote Linie die gemittelten Werte dar. Hier ist zu beachten, dass unterschiedliche Integrationszeiten für a) und b) verwendet wurden. Für den Niederfeldbereich wurde eine kurze Integrationszeit (weniger als 1 s) gewählt, während für den Hochfeldbereich eine Integrationszeit von mehreren Sekunden gewählt wurde, um eine hohe (aber nicht zu hohe) Datenpunktdichte zu erhalten.

SPCM-AQR-13) mit einem Eventzähler (Nanoharp 250, Picoquant GmbH) dient als Detektor. Bei gepulsten Experimenten ist es wichtig, dass die Länge des Anregungspulses so gewählt wird, dass sich ein Gleichgewichtszustand der EL einstellt (siehe Abbildung 4.3a), so dass alle möglichen Exziton- und Transporteffekte gesättigt sind. Außerdem muss die Pulswiederholrate im Hz-Bereich liegen, damit die Triplett-Dichte vollständig abklingen kann, bevor der nächste Puls auf die Probe trifft. Andernfalls besteht die Gefahr, dass sich im organischen Halbleiter ungewollt eine immer höhere Triplett-Dichte bildet, was die Messdaten verfälscht.

Leider hat eine APD kein spektrales Auflösungsvermögen. Um dieses Problem zu lösen,

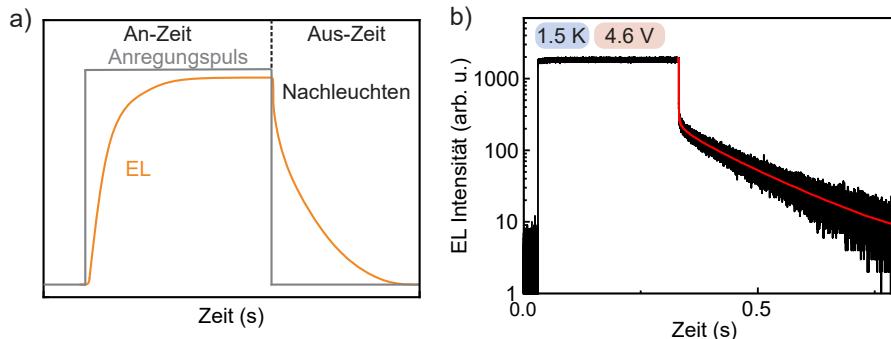


Abbildung 4.3.: Transiente Elektrolumineszenzmessung. a) Schematische Darstellungen des zeitlichen Verhaltens der EL vor und nach dem Anregungspuls. b) Logarithmisches Glätten der Zerfallsdynamik. Schwarz: Rohdaten. Rot: Geglättete Daten.

werden optische Filter in den Strahlengang eingesetzt, um die EL selektiv bei verschiedenen Wellenlängen zu messen. Ein 500 nm Kurzpassfilter wird für Fluoreszenz und ein 550 nm Langpassfilter für die Phosphoreszenz verwendet. Aufgrund der kleinen Detektorfläche (ca. $150 \mu\text{m}^2$) und der Größe der leuchtenden Fläche der OLED („Pixel“) werden die Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzmessungen nacheinander durchgeführt. Da APDs in erster Linie für das Zählen einzelner Photonen entwickelt wurden, sind sie sehr Helligkeitsempfindlich und geraten daher schnell in Sättigung und erzeugen Artefakte. Durch Einsetzen eines Neutraldichtefilters vor die APD kann die Intensität einer zu hellen OLED verringert werden. Um das Photonenrauschen der APD zu verringern, wird das Ausschaltverhalten logarithmisch geglättet (siehe Abbildung 4.3b). Dadurch kann die Funktionalität der Zerfallsdynamik genauer bestimmt werden. Abschließend sei noch erwähnt, dass die ersten μs des Nachleuchtens keine Aussagekraft haben. Da OLED und die Verkabelung einen LC-Schwingkreis bilden, wird die Zerfallsdynamik in den ersten 4 bis 5 μs durch den Schwingkreis verzerrt und es werden abklingende Schwingungen im Ein- und Ausschaltverhalten der EL beobachtet.

4.3. Probenherstellung und -charakterisierung bei tiefen Temperaturen

4.3.1. Fluoreszierende Emitter

Abb. 4.4 zeigt einen universellen Bauplan für Tieftemperatur-OLEDs, wobei folgende Schritte durchgeführt werden: Glassubstrate, die mit 100 nm Indiumzinnoxid (ITO) beschichtet sind, wurden von Präzisions Glas & Optik (Deutschland) erworben und durch Ätzen des ITO in FeCl_3/HCl -Lösung strukturiert. Die Oberfläche wird dann in einem Ultraschallreiniger in aufeinanderfolgenden Bädern aus Aceton, 2 % Hellmanex III-Lösung (HellmaAnalytics) und Isopropanol behandelt. Nach jedem Reinigungsschritt werden die Substrate mit Reinstwasser gespült. Anschließend wird die Oberfläche mit einem Sauerstoffplasma (40 kHz, 80 W, plasma technology GmbH) für 30 min behandelt, gefolgt von einer UV/Ozon-Bestrahlung (Novascan Technologies) auf einer Heizplatte bei 100 °C für weitere 30 min. Unmittelbar nach der Reinigung wird eine 80 nm dicke Lochinjektorschicht aus Poly(3,4-ethylendioxythiophen) Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS; Clevios P VP AI 4083, Heraeus) auf die ITO-Oberfläche aufgeschleudert. Nun werden die Substrate in eine Stickstoff-Glovebox überführt, wo sie 30 min lang auf einer 150 °C heißen Platte ausgebacken werden.

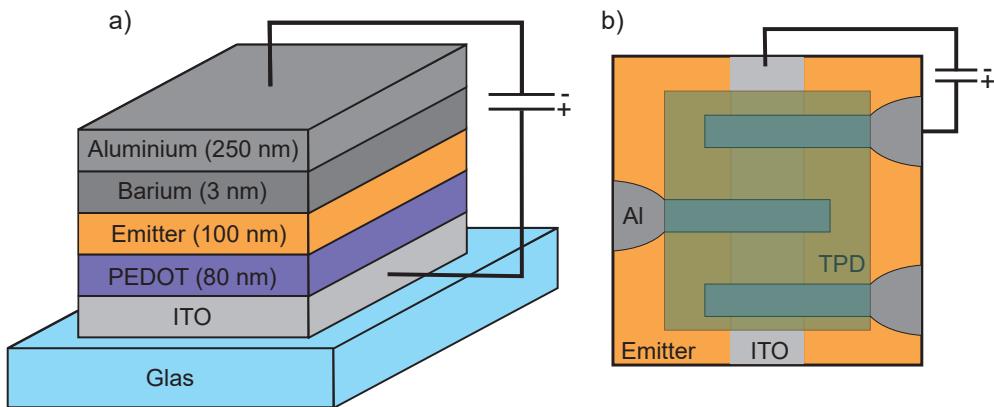


Abbildung 4.4.: Organische Leuchtdiode für kryogene Anwendungen. a) Struktur, b) geometrische Anordnung und Design der Pixel inklusive TPD-Schutzschicht (grün).

Für die fluoreszierenden Emitterschichten werden die Moleküle mit einer Konzentration von 5 mg mL^{-1} in Toluol aufgelöst und durch Rotationsbeschichtung aufgetragen, um eine Dicke von ungefähr 100 nm zu erreichen. Für die oberen Elektroden werden 3 nm Barium und 250 nm Aluminium durch eine Aufdampfmaske thermisch aufgedampft, wodurch eine aktive Pixelfläche von 3 mm^2 entsteht. Barium dient hierbei als Elektroneninjektionsschicht. Abschließend werden alle Proben mit einer 500 nm dicken Schutzschicht aus N,N'-bis(3-Methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD, Ossila Ltd.) durch thermisches Verdampfen verkapselt, um diese vor Luft zu schützen und thermische Verspannungen im Vergleich mit „traditionellen“ Verkapselungsmethoden wie einer vollflächigen Verklebung mit Deckgläsern beim Herunterkühlen zu reduzieren. Ein weiterer Vorteil dieser organischen Verkapselung gegenüber der üblichen Glasverkapselung ist die bessere Wärmekopplung an den Kühlfinger des Kryostaten.

Verwendete Materialien

In dieser Arbeit werden hauptsächlich Derivate des halbleitenden Moleküls Poly(p-phenylenvinylen) (PPV) untersucht, an dem schon 1990 erstmalig Elektrolumineszenz gezeigt wurde¹⁴⁷. Eines davon ist das bekannte konjugierte Polymer Super Yellow PPV (SYPPV). OLEDs, die auf SYPPV basieren, weisen im Betrieb eine hohe Effizienz und Stabilität auf^{148–150}. Wie der Name schon vermuten lässt, emittiert das Molekül im gelben sichtbaren Bereich bei etwa 555 nm. Leider ist die genaue chemische Struktur von SYPPV nicht vollständig bekannt¹⁵¹ (siehe Abbildung 4.5 b)). Im Vergleich zu anderen Polymeren benötigt SYPPV sehr niedrige Betriebsspannung, was mit ei-

ner geringen Joule-Erwärmung verbunden ist. Dies macht SYPPV zu einem perfekten Kandidaten für Messungen bei niedrigen Temperaturen.

Ein weiterer wichtiger Vertreter der PPV-Derivate ist das Polymer Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl] (MEHPPV). MEHPPV ist wahrscheinlich eines der am besten untersuchten Polymere, so dass seine chemische Struktur und seine elektrischen sowie optischen Eigenschaften gut bekannt sind¹⁵²⁻¹⁵⁵. Darauf hinaus wurden das Schichtwachstum auf verschiedenen Substraten und die daraus resultierenden Schichtmorphologien eingehend untersucht^{136,140}. Das Polymer hat ein HOMO-Niveau von -5.3 eV und ein LUMO-Niveau von -3 eV. OLEDs, die auf MEHPPV basieren, zeigen typischerweise eine rötliche Emission um 580 nm (siehe Abbildung 4.5 c)).

Darauf hinaus existiert MEHPPV auch in vollständig deuterierter Form, d. h. alle Wasserstoffkerne sind durch schwerere Deuteriumkerne ersetzt. Dadurch werden die Hyperfeinfelder im Vergleich zu konventionellem MEHPPV um den Faktor 3 reduziert, was eine entsprechende Verringerung der HF-Wechselwirkung auf die Ladungsträger bewirkt¹⁵⁶. Die Deuterierung verändert die Transporteigenschaften nicht merklich und die EL-Emission tritt bei 590 nm auf (siehe Abbildung 4.5 e)). Dieses Polymer ist nicht kommerziell erhältlich und wurde von der Forschungsgruppe von Prof. Paul L. Burn an der Universität von Queensland in Brisbane hergestellt. Um Verwirrung zu vermeiden, wird im Folgenden die deuterierte Variante von MEHPPV als „d-MEHPPV“ und die protonierte Variante als „h-MEHPPV“ bezeichnet.

IV-Kurven und EL-Spektren

Das elektrische Verhalten eines Bauteils kann durch Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie (IV-Kennlinie) charakterisiert werden. Zu diesem Zweck wird der Aufbau in Abbildung 4.1a) verwendet und die elektrische Spannung V an der OLED variiert, während der Strom I durch das Bauteil und die EL gleichzeitig gemessen werden. Mit Hilfe eines Klappspiegels kann die EL-Emission auf das Spektrometer gelenkt und ein EL-Spektrum aufgenommen werden.

In Abbildung 4.5 zeigen a), c) und e) die EL-Spektren der verwendeten Materialien bei 300 K und 1.5 K. Alle Materialien zeigen eine signifikante Rotverschiebung bei niedrigen Temperaturen und die vibronische Struktur nimmt zu. Das Maximum der EL kann in jedem Fall dem elektronischen 0-0-Übergang zugeordnet werden. Bei tiefen Temperaturen sind der 0-0-Peak und der 0-1-Peak des vibronischen $\pi-\pi^*$ -Übergangs deutlich zu erkennen. Außerdem nimmt die spektrale Breite der einzelnen Peaks mit der

Temperatur ab. Die Rotverschiebung ist darauf zurückzuführen, dass mit abnehmender Temperatur die Konjugationslänge der Polymerkette aufgrund fehlender Phononwechselwirkungen zunimmt¹⁵⁷⁻¹⁵⁹. Die Polymerketten werden planarer, wodurch die Delokalisierung der π -Elektronen zunimmt, was zu einer Verkleinerung der Bandlücke zwischen HOMO und LUMO führt. Die zusätzliche Linienverschmälerung der Spektren bei tiefen Temperaturen sind ein deutlicher Hinweis darauf, dass die hergestellten Schichten bei niedrigen Temperaturen eine relativ hohe Ordnung aufweisen¹⁵⁹.

Die jeweiligen IV-Charakteristiken der PPV-Derivate bei 1.5 K und 300 K sind in Abbildung 4.5 b), d) und f) dargestellt. Sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen weisen alle Bauteile ein typisches Diodenverhalten auf. Solange die OLEDs in Sperrrichtung betrieben werden, findet keine Ladungsträgerinjektion statt, aber es ist ein schwacher Stromfluss zu erkennen. Dieser so genannte Leckstrom wird dadurch verursacht, dass Ladungen zu den Elektroden fließen können, ohne Exzitonen zu bilden⁵⁰. In Durchlassrichtung findet ab der Einschaltspannung ein exponentieller Stromanstieg statt und die OLED beginnt zu leuchten. Bei 300 K liegen die Einschaltpunkte der verwendeten Strukturen zwischen 2.5 V und 3 V. Betrachtet man nun die Einschaltpunkte bei tiefen Temperaturen, so verschieben sich diese zu höheren Spannungen. Da sowohl die Ladungsinjektion als auch der Ladungstransport thermisch unterstützt werden, muss bei tiefen Temperaturen die fehlende thermische Energie durch das externe elektrische Feld kompensiert werden, was eine Verschiebung der Einschaltspannung zu höheren Spannungen bewirkt^{50,51}. Außerdem ist zu beobachten, dass unterhalb einer kritischen Spannung kaum noch Strom fließt. Es sieht so aus, als würde sich in der OLED eine Barriere bilden, die sogar den Leckstrom unterdrückt. Da die Energieniveaus der beiden Injektionsschichten, Barium bzw. PEDOT, nicht perfekt mit den HOMO- und LUMO-Niveaus der Emitter übereinstimmen, existieren auch hier kleine Energiebarrieren (z. B. durch Bildung einer Raumladungszone oder einer Dipolgrenzschicht). Bei hohen Temperaturen sind die Energiebarrieren aufgrund der thermischen Anregung praktisch nicht vorhanden und elektrische Ströme können schon bei kleinen Spannungen fließen. Bei niedrigen Temperaturen hingegen verhindern die Barrieren den Stromfluss.

4.3.2. Duale Emitter

Um $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Mischungsprozesse in einer OLED sichtbar zu machen (was das Ziel dieser Arbeit ist), ist es unerlässlich, gleichzeitig den Zugang zu den Singulett- und den Triplet-Dichten zu haben, d. h. Moleküle zu verwenden, die gleichzeitig Fluoreszenz

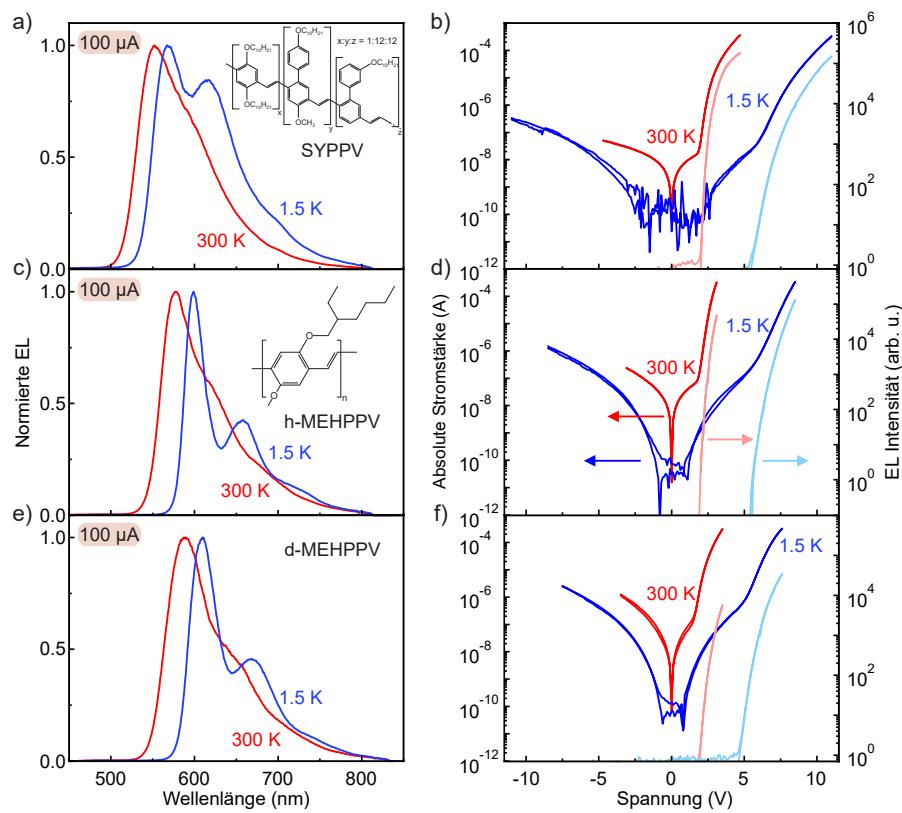


Abbildung 4.5.: Verwendete OLED-Emittermaterialien. EL-Spektren sowie IV-Kennlinien von SYPPV (a, b), h-MEHPPV (c, d) und d-MEHPPV (e, f) bei 300 K (rot) und niedrigen Temperaturen (blau). Die entsprechende EL-V-Kennlinie ist in helleren Farbtönen dargestellt. Die Strukturformel von d-MEHPPV entspricht der von h-MEHPPV, mit der Ausnahme, dass alle Wasserstoffatome gegen Deuterium ausgetauscht sind.

und Phosphoreszenz zeigen. Ein überraschend einfaches Beispiel für einen solchen dualen Emitter ist Phenazin, das für seine simultane Emission sehr bekannt ist¹⁶⁰. Aufgrund der schwachen, aber nicht vernachlässigbaren Spin-Bahn-Wechselwirkung durch die Stickstoffatome kommt es zu einer Vermischung der π -Orbitale mit den nicht-bindenden Orbitalen des Phenazins (genauer: der Stickstoffatome). Infolgedessen erhält der erste angeregte Triplett-Zustand einen Singulett-Charakter und kann strahlend zerfallen, was zu Phosphoreszenz führt^{161,162}. Da jedoch das ISC bei Phenazin immer noch sehr dominant ist und nur zu einer schwachen Fluoreszenz führt¹⁶⁰, wird in dieser Arbeit das kommerziell erhältliche Phenazinderivat 11,12-Dimethyldibenzo[a,c]phenazin (DMDB, Sigma Aldrich) verwendet. Die zusätzlichen funktionellen

Gruppen unterdrücken das ISC und reduzieren die spektrale Überschneidung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz³⁴.

Die dual-emittierenden Leuchtdioden werden auf ähnliche Weise hergestellt wie die fluoreszierenden Bauteile, jedoch mit zwei wesentlichen Unterschieden. Für die emittierende Schicht wird DMDB in eine Matrix, 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,10-biphenyl (CBP, Ossila Ltd.), eingebettet, um ein Konzentrationsquenching der Triplett-Zustände zu verhindern³⁴. Zu diesem Zweck werden DMDB und CBP in einem Verhältnis von 3:97 durch Kossublimation thermisch aufgedampft, wodurch eine Dicke von 60 nm erreicht wird. Aufgrund des OLED-Designs und der guten Lochleitfähigkeit von CBP¹⁶³ fließt jedoch ein Großteil der positiven Ladungen durch das Bauelement ohne zu re kombinieren, was zu einem hohen Leckstrom führt. Um dem entgegenzuwirken, wird eine elektrisch isolierende SiO-Struktur thermisch auf die PEDOT-Schicht aufgebracht, um die emittierende Zone zu definieren und die Ladungen zu zwingen, sie zu durchqueren. Diese Struktur wird in erster Linie in Kapitel 5 zum Nachweis der TSP verwendet und wird im Folgenden als Struktur 1 bezeichnet.

Betrachtet man nun die IV-Kurve (siehe Abbildung 4.6 a)), fällt auf, dass diese Struktur an sich eine schlechte Performance aufweist. Es sind hohe Spannungen notwendig bis eine „ausreichende“ Helligkeit erreicht wird. Wahrscheinlich stellt sich der Leser nun die Frage, warum diese ineffiziente Struktur für Tieftemperaturanwendungen geeignet ist. Dies soll anhand einer anderen Struktur gezeigt werden, die in Abbildung 4.6 c) dargestellt ist und als Struktur 2 bezeichnet wird. Der wesentliche Unterschied zu Struktur 1 besteht darin, dass zwischen PEDOT und Emitterschicht eine weitere Elektronenblockade-Schicht 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexan (TAPC, Ossila) und zwischen Emitterschicht und Barium eine Lochblockade-Schicht Bathophenanthrolin (BPhen, Ossila) eingebettet wurde mit jeweils einer Dicke von 20 nm, damit die Ladungen die Emitterschicht nicht verlassen können. Zusätzlich wurde die Emitterschichtdicke auf 20 nm reduziert, um eine kleine Rekombinationszone zu schaffen. Mit all diesen Modifikationen erreicht man eine wesentliche Steigerung der Effizienz⁵¹.

IV-Kennlinien, EL-Spektren und Bestimmung der Triplett-Lebenszeiten

In Abbildung 4.6 sind die IV-Kurven, die EL-Spektren sowie transiente EL-Messungen beider Strukturen bei 300 K und 1.5 K dargestellt. Obwohl die vibronische Struktur der EL-Spektren bei niedrigen Temperaturen wieder deutlicher wird, ist die Rotverschiebung dieses Mal im Vergleich zu den Polymeren sehr schwach. Dies liegt daran, dass DMDB und CBP kleine Moleküle mit kleinen π -Elektronensystemen sind. Daher

können thermische Störungen das konjugierte System nur geringfügig beeinflussen¹⁶⁴. Der Peak bei 480 nm ist der Fluoreszenz und der Peak bei 550 nm der Phosphoreszenz zuzuordnen, die von strahlenden vibronischen Moden der Triplet-Exzitonen begleitet wird. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Linienbreite jedes Peaks kaum von der Temperatur beeinflusst wird, was darauf hindeutet, dass die DMDB-Moleküle in der CBP-Matrix zufällig ausgerichtet sind^{51,159}. Beide Strukturen weisen sowohl bei hohen und tiefen Temperaturen ähnliche Triplet-Lebensdauern auf: Bei 300 K beträgt die Triplet-Lebenszeit beider Strukturen ca. 140 ms und bei 1.5 K ungefähr 235 ms. Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Mobilität der Triplet-Exzitonen ab, was zu schwächeren Wechselwirkungen mit Phononen, molekularen Defektstellen und anderen exzitonischen Zuständen führt. Als Konsequenz erhöht sich die Triplet-Lebensdauer bei tiefen Temperaturen^{50,163}.

Wie aus den IV-Kurven in Abbildung 4.6 a) und c) hervorgeht, hat Struktur 2 bei Raumtemperatur eindeutig die bessere Effizienz. Erstens ist die Ladungsträgerinjektion stark verbessert und zweitens sind die Dioden im Vergleich zu Struktur 1 um einen Faktor 10 heller. Letzteres gilt auch bei niedrigen Temperaturen, aber interessanterweise verschwindet der drastische Unterschied in der Injektionseffizienz, was eigentlich immer noch für die Verwendung der Struktur 2 spricht. Betrachtet man jedoch die in Abbildung 4.6b) und d) dargestellten EL-Spektren, so sieht man, dass Struktur 2 eindeutig die stärkere Triplet-Auslösung aufweist. Interessanterweise zeigen transiente Messungen der Triplet-Lebensdauern (siehe Insets in Abbildung 4.6b), d)), dass sich die Triplet-Lebenszeiten beider Strukturen nur geringfügig unterscheiden, obwohl die Phosphoreszenz in Struktur 2 deutlich stärker unterdrückt ist. In den Kapiteln 5 und 6 werden zusätzliche transiente Messungen beider Strukturen gezeigt, die Indizien dafür liefern, dass die Triplet-Exzitonen in Struktur 2 hauptsächlich durch Polaronen (TPI) vernichtet werden und nicht durch TTA. Da Struktur 1 die schwächeren Triplet-Auslösung aufweist, ist sie der perfekte Kandidat für die Visualisierung von Singulett-Triplet-Umwandlungseffekten aufgrund der HF-Kopplung, des Δg -Effekts oder der TSP, da die gemessene MEL nicht so stark durch TTA oder TPI verzerrt werden kann. Daher wird diese Struktur in erster Linie in Kapitel 5 zur Demonstration der TSP verwendet. Andererseits kann die Struktur 2 verwendet werden, um die TPI-Effekte in der Fluoreszenz und Phosphoreszenz gleichzeitig zu messen, was in Kapitel 6 gezeigt wird.

Im Hinblick auf die Probenvorbereitung ist abschließend zu erwähnen, dass während der Durchführung der Doktorarbeit deutlich wurde, dass vieles, was bei Raumtem-

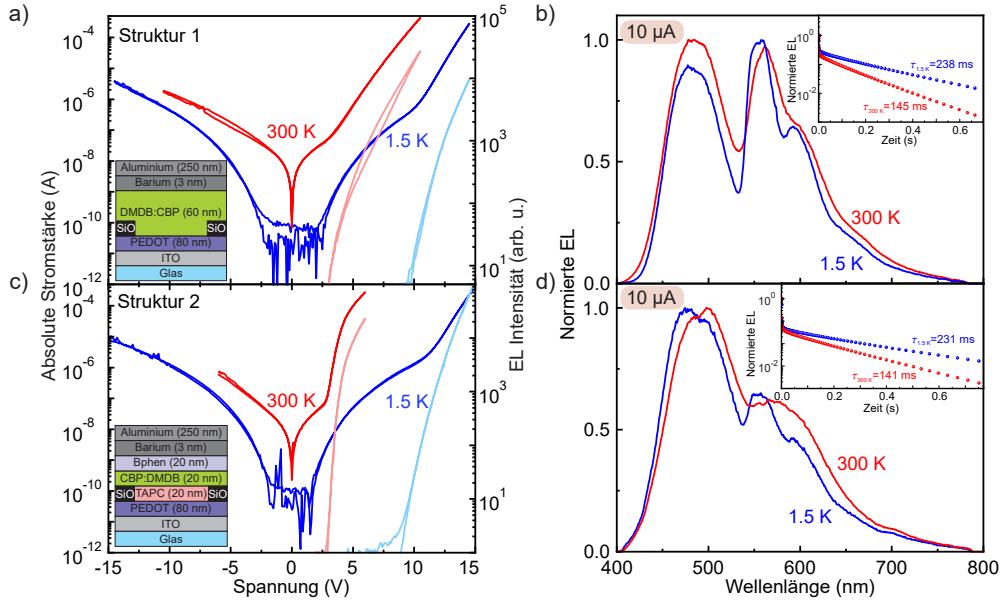


Abbildung 4.6.: Charakterisierung der unterschiedlichen DMDB-Diodenstrukturen. a) IV-Kennlinien und b) normierte EL-Spektren von Struktur 1 bei 1.5 K und 300 K. c) IV-Kennlinien und d) normierte EL-Spektren von Struktur 2 bei 1.5 K und 300 K. In den IV-Kurven ist die zugehörige EL durch hellere Farbtöne gekennzeichnet. Die Insets zeigen die Zerfallsdynamik der Triplett-Exzitonen. Die Lebensdauer kann durch einen exponentiellen Fit des Nachleuchtens bestimmt werden.

peratur funktioniert, bei niedrigen Temperaturen nicht unbedingt funktioniert. Vor allem ein mehrschichtiger Aufbau einer OLED hat sich bei niedrigen Temperaturen als großer Nachteil erwiesen. Jede zusätzliche Schicht schafft zusätzliche Barrieren, an denen sich Ladungsträger ansammeln. Dies ist mit einer höheren Lichtausbeute verbunden, da die Ladungen besser in der emittierenden Zone eingefangen werden, aber aus diesem Grund weisen diese Bauteile immer eine starke Auslöschung von Triplett- oder sogar Singulett-Exzitonen durch Polaronen auf.

5. Thermische Spinpolarisation in organischen Leuchtdioden

In diesem Kapitel wird eine vollständige Unterdrückung der EL durch starke Magnetfelder bei niedrigen Temperaturen in einem fluoreszierenden OLED-Material gezeigt. Der Grad der EL-Unterdrückung hängt von der Temperatur, aber auch von der Stromstärke ab, wobei der Effekt der TSP mit steigender Temperatur und Stromstärke verschwindet. Darüber hinaus wird eine duale Singulett-Triplett-emittierende Verbindung^{34,80,162} vorgestellt, die eine direkte Anti-Korrelation zwischen der Unterdrückung der Fluoreszenz und dem Anstieg der Phosphoreszenz aufgrund der Bildung eines spinpolarisierten Ensembles von Elektron-Loch-Paaren zeigt. Der Ansatz ermöglicht eine direkte Visualisierung des Stern-Gerlach-Typs der Spinpolarisation in OLEDs und offenbart subtile SOC-Effekte in diesen Materialien mit niedriger Ordnungszahl. Es wird gezeigt, dass die TSP von einem SOC-induzierten Spin-Misch-Effekt überlagert wird, der auf eine mikroskopische Verteilung der Larmor-Frequenzen der Spins, d.h der effektiven g-Faktoren basiert. Wenn der TSP-Effekt bei hohen Strömen und Temperaturen unterdrückt wird, wird dieser Δg -Effekt^{100,101,103,165–169} als weiterer Mischkanal zwischen Singulett- und Triplett-Spinpaaren sichtbar

5.1. Messungen an SYPPV

Abbildung 5.1 zeigt die Veränderung der EL-Intensität mit dem Magnetfeld einer SYPPV-OLED bei einer Temperatur von 1.5 K, die bei einem sehr niedrigen Strom von 550 nA betrieben wird. Das Inset veranschaulicht nochmal, wie die TSP entsteht, wenn die Zeeman-Aufspaltung der Spinzustände mit der thermischen Energie $k_b T$ vergleichbar wird. Die Magnetfeld-Funktionalität folgt perfekt der Vorhersage von Gleichung 2.46, wobei der einzige freie Anpassungsparameter das Verhältnis der Spin-Verweilzeit zur Spin-Gitter Relaxationszeit $\frac{\tau_c}{\tau_s} = 5.6$ ist. Der Fit legt nahe, dass eine Spinpolarisation von >99 % erreicht werden kann. Im Gegensatz zu der Veröffentlichung von Wang et al.²⁵ war es nicht möglich, die Spinverweil- und Rela-

xationszeiten direkt aus den transienten EL-Messungen zu extrahieren. Wang et al.²⁵ beobachteten offenbar einen zusätzlichen langsamen Relaxationsprozess bei hohen Magnetfeldern, den sie dem TSP-Mechanismus zuschrieben.

Die transiente EL, die bei niedrigen Strömen gemessen wurde, dargestellt in Abbil-

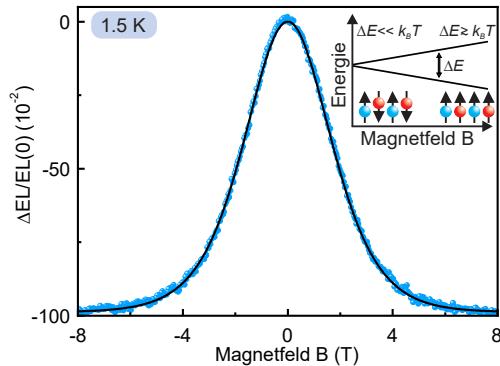


Abbildung 5.1.: Thermische Spinpolarisation in einer SYPPV OLED bei 1.5 K. Das Magnetfeld spaltet die Energie der Spins in Bezug auf ihre Ausrichtung im Feld auf. Sobald diese Aufspaltung die thermische Energie $k_b T$ übersteigt, können die Spins polarisiert werden, so dass Elektronen- und Löcherpaare bevorzugt zu Triplet-Exzitonen rekombinieren. Die MEL wird bei ± 8 T über 99 % unterdrückt und folgt einer Boltzmann-Aktivierung (schwarze Linie), die durch Gleichung 2.46 gegeben ist.

dung 5.2, zeigt jedoch deutlich, dass das Magnetfeld die Fluoreszenz sofort unterdrückt, d. h. es gibt keine auflösbare EL Dynamik in Verbindung mit der TSP. Darüber hinaus treten keine zusätzlichen Relaxationsprozesse bei hohen Feldern auf. Dieses Fehlen einer zusätzlichen Dynamik bedeutet, dass die beobachtete transiente EL von spinpolarisierten Ladungsträgern stammt, d. h. die transiente Dynamik steht in keinem Zusammenhang mit der Spin-Gitter-Relaxation.

Als nächstes wird in Abbildung 5.3a die TSP anhand der Temperaturabhängigkeit der OLED-MEL untersucht. Wie erwartet, führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer schwächeren Polarisation der Spins und damit zu einer geringeren Unterdrückung der EL bei starken Magnetfeldern²⁵. Die schwarzen Linien zeigen die aus Gleichung 2.46 vorhergesagten Funktionalitäten, die in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Messungen sind. Dabei sei angemerkt, dass alle Datensätze einen $\frac{\tau_c}{\tau_s}$ -Wert von 3.7 besitzen. Der Grund, warum diese Experimente bei so niedrigen Strömen durchgeführt werden müssen, ist aus der in Abbildung 5.3b dargestellten Stromabhängigkeit der TSP ersichtlich. Mit zunehmender Stromstärke nimmt die Gesamtgröße des MEL-Effekts ab, was darauf hindeutet, dass die TSP abgeschwächt wird. Damit ein spinpolarisiertes

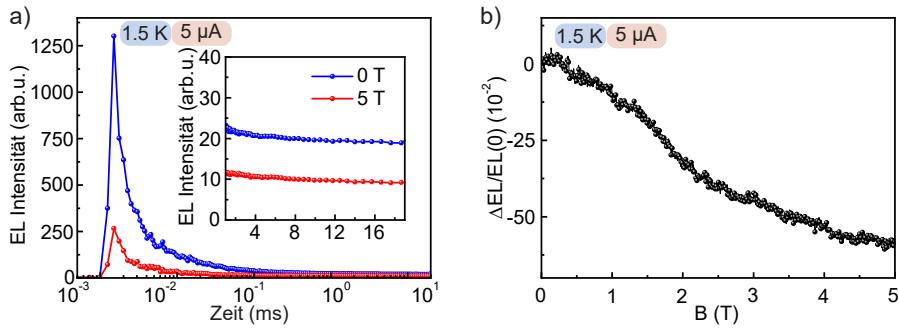


Abbildung 5.2.: Einfluss der TSP auf das EL-Einschaltverhalten einer SYPPV-OLED. Die Anregungspulsdauer beträgt 20 ms. Die EL-Intensität wird von einem Overshoot in den ersten 10 μ s des Spannungspulses dominiert. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Wang et al²⁵ enthalten die Daten keine Hinweise auf Triplett-Triplett-Annihilation. Die EL-Intensität wird zu Beginn des Pulses durch die TSP bei hohen Feldern sofort unterdrückt, was bedeutet, dass die Spin-Relaxation vor der Elektron-Loch-Rekombination stattfindet. Daher ist es nicht möglich, aus den transienten Daten Informationen über die Spinrelaxationszeit zu gewinnen. Nachdem die EL-Intensität das Gleichgewicht erreicht hat (siehe Inset), wird die transiente EL durch das Magnetfeld um ca. 50 % unterdrückt. Die dazugehörige statische MEL-Messung, dargestellt in b), wird bei 5 T im gleichen Verhältnis unterdrückt.

Ensemble entstehen kann, müssen die Ladungsträger lange genug im Bauteil verweilen, um sich im Feld durch die Spin-Gitter-Relaxation auszurichten²⁵. Je höher die Stromdichte der OLED, desto kürzer ist die Verweildauer der Ladungsträger und die Wahrscheinlichkeit der Streuung zwischen zwei Spins wird deutlich erhöht. Dieser letztgenannte Effekt führt dazu, dass die Spinausrichtungen innerhalb des Bauteils wieder randomisieren²⁵. Außerdem ändert sich die Form der MEL mit zunehmendem Strom, wie der direkte Vergleich der beiden Kurven in Abbildung 5.3c zeigt: Die MEL kann nicht mehr genau durch Gleichung 2.46 beschrieben werden. Wie aus Abschnitt 2.2 bekannt, können Triplett-Exzitonen mit freien Ladungsträgern (TPI) oder untereinander wechselwirken (TTA), um zusätzliche Singulett-Zustände zu erzeugen, wodurch eine Singulett-Population entsteht, die die spinstatistische Grenze überschreitet^{12,23}. Ein äußeres Magnetfeld neigt dazu, diese Prozesse zu hemmen, wodurch die Gesamtzahl der gebildeten Singulett-Zustände sowohl durch die TSP als auch durch diese Effekte reduziert wird³⁹. Die gemessene MEL wird somit zu einer Superposition aus der TSP, TTA und TPI. Um den möglichen Einfluss einer solchen verzögerten Fluoreszenz aus der TTA zu testen, wurde die zeitlich aufgelöste EL des Nachleuchtens der OLED untersucht, d. h. das Ausschaltverhalten, wie in Abbildung 5.4 gezeigt. Beim Ausschalten der OLED wird lediglich ein starker EL-Overshoot beobachtet, gefolgt von einem

schwachen Nachleuchten über einige Mikrosekunden, das von Temperatur, Magnetfeld und Spannung unbeeinflusst ist. Durch Anlegen einer negativen oder positiven Spannung nach dem Anregungspuls (siehe Abbildung 5.4 d)) kann das Nachleuchten entweder beschleunigt oder verlangsamt werden - ein deutlicher Hinweis auf die Freisetzung von gefangenen oder akkumulierten Ladungsträgern in der OLED^{145,170–176}.

Im Gegensatz dazu zeigen zeitaufgelöste Messungen des Einschaltverhaltens, die in Abbildung 5.5 dargestellt sind, einen zusätzlichen Anstieg der EL-Intensität bei hohen Stromstärken (siehe Abbildung 5.5 a)). Im offensichtlichen Widerspruch zu den früheren Beobachtungen von Wang et al.²⁵ sind diese Merkmale empfindlich gegenüber Temperatur und Magnetfeld (siehe Abbildung 5.5 b) und c)). Wie zu erwarten, verschwindet die Feldabhängigkeit jedoch bei Temperaturen über 50 K, was darauf hindeutet, dass TSP nur bei niedrigen Temperaturen relevant ist, bei denen die Energie der Zeeman-Aufspaltung die thermische Energie übersteigt. Der starke EL-Overshoot beim Einschalten als auch beim Ausschalten der OLED deutet auf eine Akkumulation von Ladungsträgern an internen Energiebarrieren hin^{73,145,170–176}. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass es in diesem Bauteil keine signifikante verzögerte Fluoreszenz durch TTA gibt, sondern dass stattdessen ein erheblicher Effekt durch akkumulierte oder gefangene Ladungsträger entsteht. Diese Ladungen mit begrenzter Mobilität können durch das Magnetfeld vollständig polarisiert werden und auch mit den langlebigen Triplett-Exzitonen wechselwirken¹⁷⁷. Die ausgeprägte Änderung der MEL-Funktionalität bei hohen Strömen, die zu einer starken Abweichung von Gleichung 2.46 führt, ist daher wahrscheinlich eine Signatur der TPI⁴¹ mit akkumulierten spinpolarisierten Polaronen.

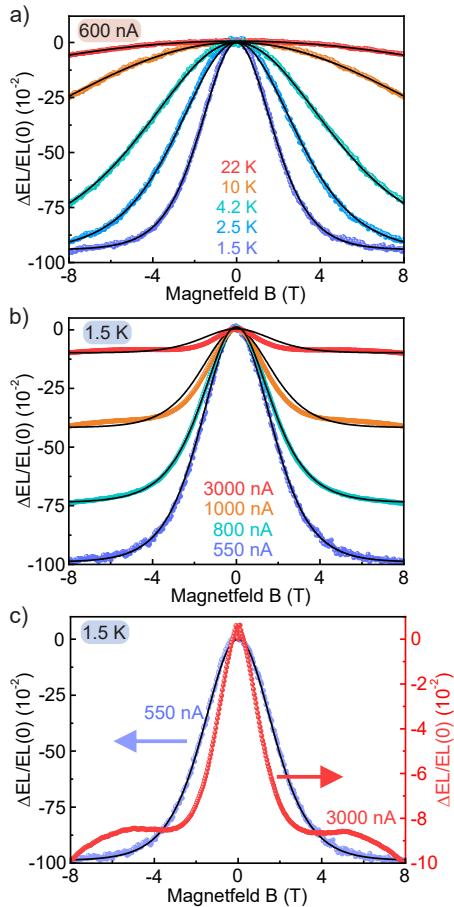


Abbildung 5.3.: Strom- und Temperaturabhängigkeit der MEL einer SYPPV-OLED aufgrund der TSP. a) Temperaturabhängigkeit der MEL bei einer Stromstärke von 600 nA. Die gemessene MEL stimmt sehr gut mit der erwarteten TSP-Funktionalität überein. Alle Datensätze haben einen gemeinsamen $\frac{\tau_c}{\tau_s}$ -Wert von 3.7 und die jeweiligen Temperaturen stimmen mit den Temperatursensoren des Kryostaten überein. b) Stromabhängigkeit der MEL bei 1.5 K. Bei höheren Strömen verengt sich die Funktionalität in Bezug auf die erwartete Boltzmann-Aktivierung (schwarze Linien; gegeben durch Gleichung 2.46), höchstwahrscheinlich weil langlebige Triplett-Exzitonen durch freie Polaronen annihiliert werden, um zusätzliche Singulett-Exzitonen zu bilden. c) Direkter Vergleich der MEL-Funktionalitäten bei einem Strom von 550 nA und 3000 nA. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der y-Achsen.

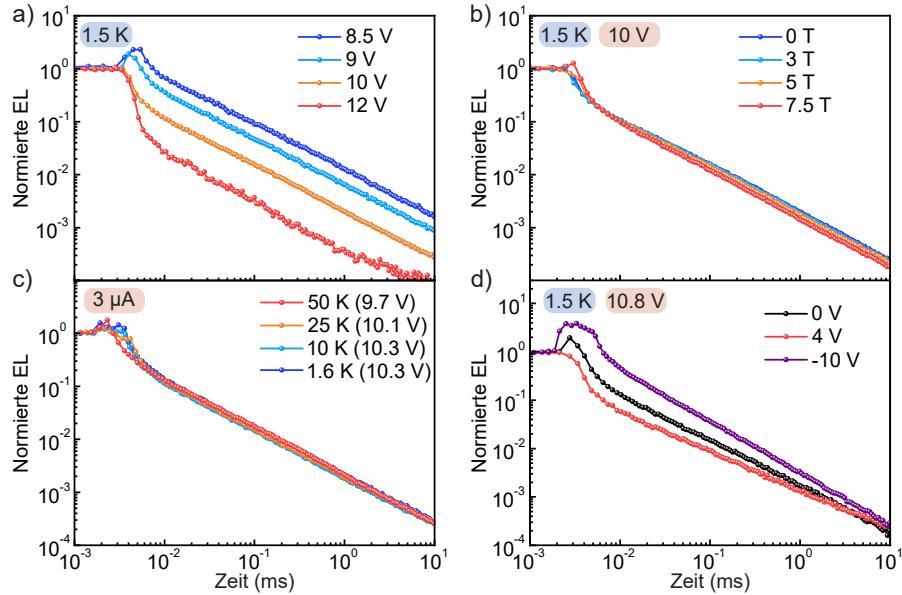


Abbildung 5.4.: Transientes EL-Auschaltverhalten einer SYPPV-OLED. Alle Daten sind auf die entsprechende EL-Intensität im stationären Zustand normiert. Die Anregungspulsdauer beträgt 20 ms. Nach einem EL-Overshoot, der hauptsächlich durch akkumulierte Ladungen verursacht wird, folgt das EL-Nachleuchten einem Potenzgesetz (gestrichelte Linien) der Form $t^{-\alpha}$ mit α zwischen 0.7 und 0.9. a) Abhängigkeit der Zerfallsdynamik von der Anregungsspannung bei 1.5 K. b) Abhängigkeit der Zerfallsdynamik vom Magnetfeld. c) Abhängigkeit der Zerfallsdynamik von der Temperatur. Da der Widerstand der OLED von der Temperatur beeinflusst wird, wird der Puls so eingestellt, dass jeweils ein Strom von $3 \mu\text{A}$ durch die OLED fließt. d) Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf die Zerfallsdynamik. Die Zerfallsdynamik ist offenbar unempfindlich gegenüber Temperatur und Magnetfeldern, was bedeutet, dass die transiente EL beim Ausschalten nicht mit TTA in Verbindung gebracht werden kann, sondern ausschließlich mit der Freisetzung und anschließender Rekombination gefangener Ladungen.

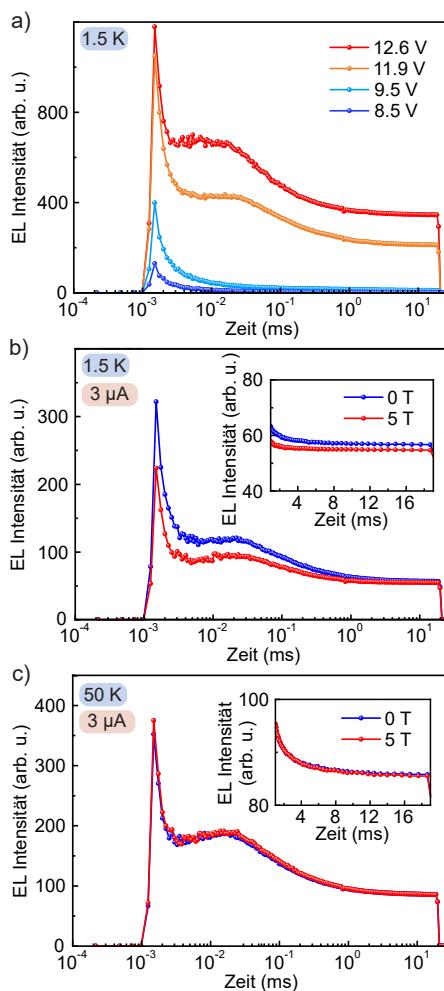


Abbildung 5.5.: Transiente EL-Intensität einer SYPPV-OLED über den gesamten Anregungspuls von 20 ms Dauer. a) Spannungsabhängigkeit. Bei hohen Spannungen ist ein zusätzliches Plateau in der EL-Intensität zu sehen. Der starke anfängliche EL-Overshoot scheint sich bei höheren Spannungen abzuschwächen (genauer: seine Höhe relativ zum EL-Gleichgewichtswert) und hängt daher vermutlich mit der Ladungssakkumulation an internen Energiebarrieren im Bauteil zusammen. Nach etwa 1 ms wird der Gleichgewichtszustand erreicht. b) Magnetfeldabhängigkeit bei 1.5 K. Nach Erreichen der Gleichgewichts-EL-Intensität, die in dem Inset dargestellt ist, wird die EL bei 5 T aufgrund von TSP um insgesamt 5 % reduziert. Die Unterdrückung des anfänglichen Overshoots und des Plateaus ist bei diesem Feld jedoch viel stärker. c) Magnetfeldabhängigkeit bei 50 K. Das Magnetfeld hat keinen Einfluss auf das Einschaltverhalten und auf die im Inset dargestellte Gleichgewichts-EL-Intensität, was mit dem Fehlen von TSP bei dieser Temperatur übereinstimmt. Da der Widerstand der OLED von der Temperatur und dem Magnetfeld beeinflusst wird, wird der Puls so eingestellt, dass jeweils ein Strom von $3 \mu\text{A}$ durch die OLED fließt.

5.2. Duale Emitter: Nachweis der thermischen Spinpolarisation

Die Unterdrückung der Fluoreszenz allein ist kein Beweis dafür, dass in der OLED spinpolarisierte Ladungsträger erzeugt werden: Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, können Annihilationsprozesse magnetfeldabhängige Singulett-Exzitonendichten erzeugen, die bei hohen Feldern unterdrückt werden. Auch die Umwandlung von Singulett-Paaren in Triplett-Paare durch Spindphasierung bewirkt eine Unterdrückung der Fluoreszenz, führt aber nicht zu einer Spinpolarisation, siehe z.B. Hyperfeinwechselwirkung. Um eine Aussage treffen zu können, bräuchte man einen gleichzeitigen Zugang zu den Dichten der Singulett- und Triplett-Exzitonen, was einen Vergleich ihrer magnetfeldabhängigen Funktionalitäten erlauben würde. Zu diesem Zweck wird das Phenazin-Derivat DMDB verwendet, das gleichzeitig fluoresziert und phosphoresziert. Aufgrund des vergleichsweise schwachen SOC können Singulett-Zustände durch ISC teilweise in die Triplett-Mannigfaltigkeit überführt werden, so dass beide Zerfälle gleichzeitig beobachtet werden können^{34,80,162}. Darüber hinaus haben die exzitonischen Zustände sehr unterschiedliche Energien, was bedeutet, dass das Verhältnis der Intensitäten von Fluoreszenz und Phosphoreszenz nicht temperaturabhängig ist und nicht wie bei TADF-Emittern von der Temperatur beeinflusst wird^{15,178,179}. Da jedes einzelne Chromophor eine duale Emission aufweist, hängt das beobachtete Singulett-Triplett-Verhältnis nicht von der Diffusion der Triplett-Zustände zu einem emittierenden Chromophor ab¹⁸⁰. Daher hängt das Verhältnis von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz nicht unbedingt von der Temperatur ab, wie dies bei den dual emittierenden konjugierten Polymeren der Fall ist, die zuvor zur Untersuchung des Verhältnisses von Singulett- zu Triplett-Zuständen verwendet wurden¹⁸¹. Um nun die MEL spektral aufgelöst messen zu können, wird der Aufbau aus Kapitel 4 mit optischen Filtern modifiziert, deren Spektralbereich in Abbildung 5.6 a) markiert ist. In Abbildung 5.6 b) ist die MEL einer DMDB-OLED bei 1.5 K gezeigt, die mit einem Strom von $14 \mu\text{A}$ betrieben wird. Wie man sieht, wird die Fluoreszenz bis zu 98 % unterdrückt, während die Phosphoreszenz gleichzeitig um maximal 34 % zunimmt. Der Hauptgrund für diese Diskrepanz liegt in der Spinstatistik der Elektron-Loch-Rekombination, die Singulett- und Triplett-Paare in einem Verhältnis von 1:3 bildet: Eine vollständige Abnahme der Singulett-Exzitonen durch Umwandlung der Paare in Triplett-Exzitonen verringert die Singulettausbeute um 100 %, erhöht jedoch die Triplettausbeute nur um höchstens ein Drittel. Obwohl es auch denkbar ist, dass sich die Phosphoreszenzeffizienz der Dualemitter mit der Magnetfeldstärke ändert, da sich der energetische Abstand zwischen den Unterniveaus

der Triplet-Molekülzustände ändert, legen die experimentellen Beobachtungen nahe, dass die Feldabhängigkeit der Phosphoreszenz in erster Linie auf die Spinstatistik zurückzuführen ist.

Weder die Fluoreszenz noch die Phosphoreszenz können allein durch die TSP nach

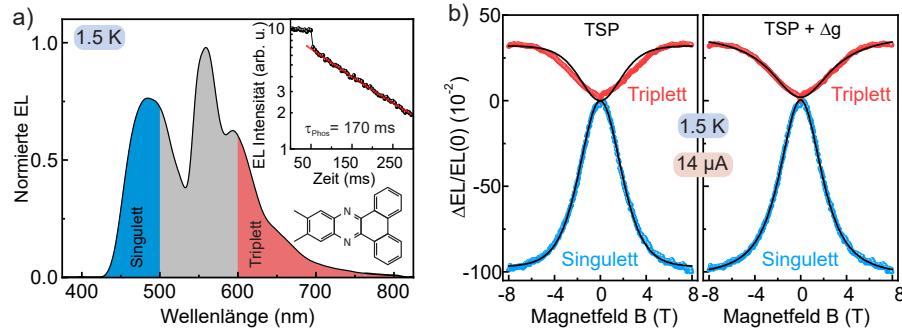


Abbildung 5.6.: MEL von dualen Emittoren. a) EL-Spektrum einer OLED der Struktur 1 (siehe Unterabschnitt 4.3.2). Die farbig schattierten Bereiche zeigen den Spektralbereich, der durch optische Filter zur Unterscheidung zwischen Fluoreszenz (blau) und Phosphoreszenz (rot) ausgewählt wurde. Der Inset zeigt eine Triplet-Lebenszeit von 170 ms. b) Änderung der Singulett- und Triplet-EL-Intensität bei 1.5 K und einer Stromstärke von 14 μA mit einem Fit der Boltzmann-TSP-Funktion (Gleichung 2.46) und einem Fit der den Δg -Effekt modifizierten TSP-Funktion (Gleichung 5.1).

Gleichung 2.46 und Gleichung 2.47 beschrieben werden (siehe Abbildung 5.6 b), links), was auf das Vorhandensein eines weiteren Spimischprozesses zusätzlich zur TSP hinweist. Da Spimischprozesse, die mit der Hyperfein-, der Austauschwechselwirkung und der Nullfeldaufspaltung zusammenhängen, bei viel kleineren Magnetfeldstärken auftreten, d. h. unterhalb von Hunderten von Millitesla¹⁰⁶, wird dieser zweite Mechanismus dem in Abbildung 5.6c dargestellten Δg -Effekt zugeordnet. Aufgrund der schwachen, aber endlichen SOC in diesen Materialien³² gibt es innerhalb eines Ladungsträgerpaars eine Verteilung effektiver g-Faktoren von Elektronen und Löchern, was dazu führt, dass die Ladungsträger in einem externen Magnetfeld mit leicht unterschiedlichen Frequenzen präzessieren. Bei kleinen Feldern wird die Spinpräzession durch die lokale Unordnung in den effektiven Magnetfeldern dominiert, die durch die Verteilung der magnetischen Kernmomente, d. h. der HF-Kopplung¹⁵⁴, entsteht. Bei hohen Feldern dominieren SOC-Effekte die Präzessionsfrequenz: Spin-Paare in $|S\rangle$ -Konfiguration bilden $|T_0\rangle$ -Paare¹⁰⁰.

In erster Näherung wird die Unterdrückung der Ausbeute an Singulett-Exzitonen aufgrund des Δg -Mechanismus im Hochfeldbereich durch eine phänomenologische Lorentz-

Funktionalität¹⁰¹ beschrieben (siehe Unterunterabschnitt 3.2.3). Durch leichte Modifikation der Gleichung 3.16 erhält man einen phänomenologischen Ausdruck der Form

$$P_S = P_\uparrow - P_\uparrow^2 - \alpha \frac{B^2}{\Delta B_{1/2} + B^2} + d \quad (5.1)$$

für die Singulettausbeute, die eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit der Messung auf der rechten Seite von Abbildung 5.6 b) zeigt. Die verwendeten Anpassungsparameter umfassen lediglich das Verhältnis von Spinverweil- zu Relaxationszeiten $\frac{\tau_c}{\tau_s}$, eine effektive Amplitude α für den Δg -Effekt und eine Breite der Lorentzkurve $\Delta B_{1/2}$, die sich auf die Differenz der Präzessionsfrequenzen von Elektron und Loch im Paar bezieht. Hierbei umfasst das Fitverfahren keine Datenpunkte unterhalb von ± 800 mT und berücksichtigt nur den effektiven relativen Beitrag dieser Niederfeldeffekte durch einen Offset d : Die MEL-Funktionalität wird bei hohen Feldern ausschließlich durch die Δg -Mischung bestimmt, während die MEL-Funktionalität bei niedrigen bis mittleren Feldern durch die HF-Mischung oder (falls vorhanden) durch Annihilationsprozesse dominiert wird³⁰.

Für die MEL im Triplet-Kanal verbessert die Modifikation in Gleichung 5.1 das Fitten im Vergleich zur reinen TSP-Funktionalität von Gleichung 2.47, doch verbleiben leichte Diskrepanzen zu den experimentellen Daten. In Anbetracht der sehr langen Lebensdauer angeregter Triplet-Zustände und der Möglichkeit, zusätzliche Triplet-Zustände durch TSP und den Δg -Effekt zu erzeugen, ist eine hohe Dichte von Triplet-Exzitonen in der OLED zu erwarten. Diese Akkumulation führt zu einer höheren Annihilationswahrscheinlichkeit von Triplet-Zuständen entweder durch TTA oder durch TPI⁴¹, da die Gesamtpopulation von Triplet-Exzitonen bei großen Magnetfeldern zunimmt. Diese zusätzlichen dynamischen Prozesse werden in diesem einfachen statischen Modell nicht berücksichtigt. Es sollte hier betont werden, dass die Anpassungsfunktion nur qualitativer Natur ist und nicht verwendet werden kann, um effektive SOC-Stärken des Materials zu extrahieren, da die gemessene MEL nicht über den gesamten untersuchten Feldbereich in Sättigung geht¹⁰¹. Ohne eine eindeutige Basislinie können Lorentz-Kurven mit unterschiedlichen Breiten, d. h. mit unterschiedlichen $\Delta B_{1/2}$ -Werten, die gemessenen Daten beschreiben. Gleichung 5.1 wird in erster Linie verwendet, um den Grad der TSP aus der MEL zu extrahieren. Die genaue Bestimmung von Δg ¹⁶⁷ erfordert paramagnetische Hochfeld-Resonanzspektroskopie, d. h. EPR-Messungen bei statischen Feldern, bei denen die Hyperfein-induzierte Verbreiterung der Resonanz das Resonanzspektrum nicht mehr dominiert, wie kürzlich im Zusammenhang mit OLEDs

gezeigt wurde^{32,101,182}.

Die Auflösung dieser direkten Antikorrelation zwischen den Intensitäten von Fluoreszenz und Phosphoreszenz aufgrund von TSP erfordert eine sorgfältige Optimierung der Bauteilstruktur und der Betriebsbedingungen, um die Verweilzeit der unkorrelierten freien Ladungsträger im externen Magnetfeld zu maximieren. In einigen OLED-Strukturen können die Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen zwei Schichten eingefangen werden. Dieses Einfangen erhöht zwar die Wirksamkeit der TSP, kann aber auch eine direkte Injektion in den Triplett-Zustand^{Liu2009a} ermöglichen, so dass das Verhältnis von Singulett- zu Triplett-Emission die Gleichgewichtsspinstatistik nicht perfekt widerspiegelt. Änderungen in der Spinstatistik werden jedoch durch Änderungen im Fluoreszenz-Phosphoreszenz-Verhältnis erfasst. Abbildung 5.7 veranschaulicht, wie sich eine Erhöhung der Temperatur oder des Stroms dramatisch auf die MEL-Funktionalität auswirkt, die im Singulett- und im Triplett-Kanal recht unterschiedlich erscheinen kann. Wie im Fall von SYPPV-OLEDs (siehe Abbildung 5.3) nimmt die Gesamtamplitude des MEL-Effekts ab, wenn der OLED-Strom bei einer Temperatur von 1.5 K ansteigt (siehe Abbildung 5.7a) und b)). Derselbe Trend wird bei einer Erhöhung der Temperatur in Abbildung 5.7 c) und d) beobachtet. In beiden Fällen scheint sich die Form der Kurve - mit steigender Temperatur bzw. Stromstärke - zu verbreitern, was mit den numerischen Ergebnissen aus Kapitel 3 übereinstimmt: Die Abnahme der TSP erhöht den relativen Beitrag des Δg -Effekts zur MEL, was sich in der besseren Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und der Anpassungsfunktion Gleichung 5.1 widerspiegelt. Es ist zu beachten, dass die Verbreiterung mit steigendem Strom auch durch die Verringerung der Polaronpaar-Lebensdauer verursacht wird und nicht nur durch den reinen Verlust der TSP wie in Abbildung 5.7: Je höher der Strom, desto schneller bewegen sich die Ladungsträger durch das Bauteil, wodurch die Spindphasierung durch den Δg -Effekt zusätzlich unterdrückt wird.

Diese Bauteile weisen auch ein scharfes MEL-Feature um 0 T auf, das nicht durch eine reine HF-Wechselwirkung verursacht werden kann, da die HFI bereits bei einigen mT in Sättigung geht¹⁸⁰ und sich das scharfe MEL-Feature über einen Bereich von bis zu ± 800 mT erstreckt. Daher ist es nicht überraschend, dass Gleichung 3.16 und Gleichung 3.17 die gemessenen Daten im Nullfeld-Bereich nicht beschreiben können. Interessanterweise ist dieses Feature bei der Zunahme der Phosphoreszenz mit dem Magnetfeld schärfer und ausgeprägter als bei der Unterdrückung der Fluoreszenz. Diese Beobachtungen in der Größenordnung von mehreren hundert mT stehen jedoch im Widerspruch zu Messungen an ähnlichen Dioden im Bereich von einigen mT³⁴, bei denen ebenfalls eine quantitative Antikorrelation zwischen Singulett und Triplett, je-

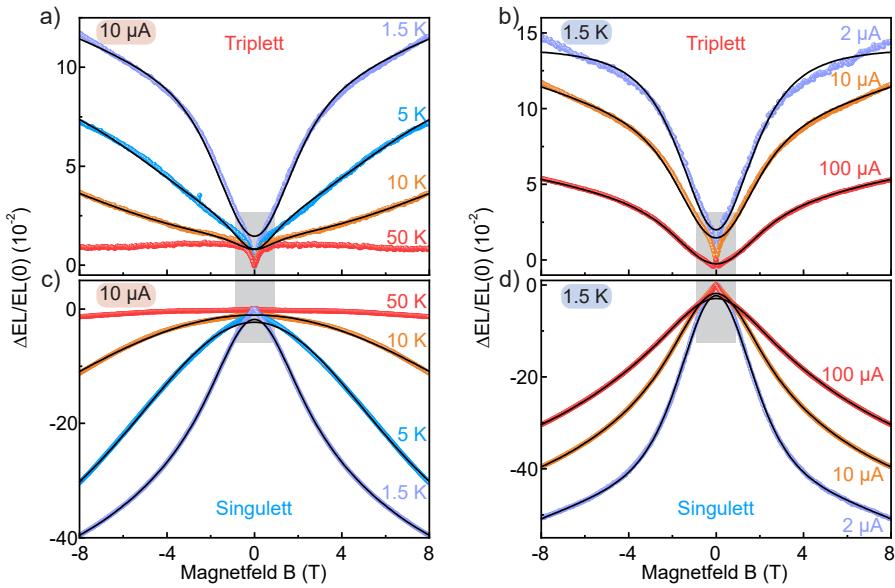


Abbildung 5.7.: Strom- und Temperaturabhängigkeit der Singulett- und Triplett-EL-Intensität einer dual-emittierenden OLED. Dargestellt ist die Stromabhängigkeit (b, d)) bei einer Temperatur von 1.5 K und die Temperaturabhängigkeit (a, c)) bei einem Strom von $10 \mu\text{A}$. Die Linien zeigen eine Anpassung an die Daten der kombinierten funktionalen Abhängigkeit von TSP und dem Δg -Effekt gemäß Gleichung 5.1. Bei höheren Strömen und niedrigen Temperaturen wird ein schmaler Bereich um das Nullfeld herum beobachtet (graue Bereiche), der auf die Wirkung der Spinnmischung aufgrund von HFI bzw. TPI zurückgeführt wird. Dieser graue Bereich wird in der Anpassungsprozedur ausgeschlossen. Die MEL-Funktionalitäten werden bei hohen Feldern für die 50 K-Kurven bei $10 \mu\text{A}$ so flach, so dass eine sinnvolle Anpassung nicht möglich ist.

doch der gegenteilige Effekt, beobachtet wurde: Mit zunehmendem Magnetfeld nimmt die Fluoreszenz zu und die Phosphoreszenz ab. Bei festen Temperaturen scheint das HF-Feature im Triplett-Kanal mit abnehmendem Strom schärfer zu werden. Wenn der Strom in Abbildung 5.7b) auf $100 \mu\text{A}$ erhöht wird, kehrt sich die Funktionalität sogar um, so dass die Steigung der MEL von Singulett- und Triplett-EL das gleiche Vorzeichen hat, d. h. die beiden Intensitäten sind nicht mehr antikorreliert, im Gegensatz zur herkömmlichen Situation³⁴. Ein solches Verhalten kann nicht durch die Spinnmisch-Prozesse aus Abschnitt 2.2 beschrieben werden, da dies immer zu einer Antikorrelation der beiden Intensitäten führt.

Diese Beobachtungen und die Diskrepanz der Anpassungsfunktionen bei hohen Feldern deuten auf das Vorhandensein von möglichen Triplett- oder auch Singulett-Annihilationsprozessen hin. Um dies zu überprüfen, erweisen sich die dualemittierenden

den Eigenschaften von DMDB erneut als Vorteil: Durch transiente EL-Messungen ist es nun möglich, die zeitliche Entwicklung der Singulett- und Triplet-Dichten in einer OLED gleichzeitig zu erfassen und somit Annihilations- oder Umwandlungsprozesse direkt zeitaufgelöst zu visualisieren, was in Abbildung 5.8 a) gezeigt wird. Sowohl im Singulett- als auch im Triplet-Kanal ist zu erkennen, dass beim Einschalten der OLED ein EL-Overshoot beobachtet wird. Die Singulett-Dichte erreicht ihren Gleichgewichtszustand innerhalb weniger μ s, während sich die Triplet-Dichte erst nach 300 ms vollständig aufgebaut hat. Nach dem Anregungspuls ist im Singulett-Kanal ein Nachleuchten von wenigen Mikrosekunden zu beobachten, und im Triplet-Kanal zeigt sich der langsame strahlende Zerfall der Triplet-Exzitonen mit einer Lebensdauer von etwa 200 ms. Da die zeitaufgelösten Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen keine Antikorrelation aufweisen, gibt es keine Mischprozesse, die Triplet-Exzitonen explizit in Singulett-Exzitonen umwandeln oder umgekehrt. Das bedeutet, dass während des Einschaltens, des Betriebs und nach dem Ausschalten keine zusätzlichen Singulett-Exzitonen in der OLED durch TTA erzeugt werden. Der beobachtete Singulett-Zerfall kann, ähnlich wie bei SYPVV, durch ein externes elektrisches Feld nach dem Anregungspuls beeinflusst werden (siehe Abbildung 5.8 b)) und ist daher ein Indiz für die Rekombination von gefangenen oder akkumulierten Ladungsträgern. Darüber hinaus zeigen transiente EL-Messungen des Triplet-Nachleuchtens (siehe Abbildung 5.8 c)), dass eine Erhöhung der Anregungsspannung keine Auswirkung auf die Triplet-Lebenszeit hat, was eindeutig die nichtstrahlende Vernichtung von Triplet-Exzitonen als weitere mögliche Ursache für die Diskrepanz von Experiment und Theorie ausschließt. Das Inset von Abbildung 5.8 c) zeigt jedoch, dass bei höheren Strömen die Triplet-Emission erkennbar unterdrückt wird. Die beobachteten Ein- und Ausschaltspitzen in der transienten EL sind wiederum ein Hinweis auf die Akkumulation von Ladungsträgern an internen Energiebarrieren, so dass die beobachteten Abweichungen in der Triplet-MEL wahrscheinlich durch TPI verursacht werden. Sollten jedoch tatsächlich Triplet-Annihilationsprozesse bei hohen Magnetfeldern auftreten, so müsste die Triplet-Lebensdauer durch ein Magnetfeld beeinflusst werden können^{39,183}. Für TPI und TTA wurde gezeigt, dass die Lebensdauer mit zunehmendem Magnetfeld zunimmt, weil ein äußeres Magnetfeld diese Prozesse normalerweise hemmt. In unserem Fall bedeutet dies jedoch: Wenn Triplet-Exzitonen bei hohen Feldern tatsächlich zerstört werden sollten, muss die Triplet-Lebenszeit mit steigendem Magnetfeld abnehmen. Die Magnetfeldabhängigkeit der Triplet-Lebenszeit ist in Abbildung 5.8 d) dargestellt und zeigt tatsächlich, dass die Triplet-Lebensdauer sich von 203 ms bei 0 T auf 189 ms bei 3 T verkürzt, was einer Verringerung von etwa 7 % entspricht.

Offenbar führt die Erzeugung zusätzlicher Triplett-Zustände durch die TSP und den Δg -Effekt bei hohen Feldern zu Triplett-Annihilationsprozessen. Da es keine langlebige verzögerte Fluoreszenz gibt, kann die Annihilation von Triplett-Exzitonen nur durch Ladungen erfolgen, was TPI zu einem möglichen Kandidaten für die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie bei hohen Magnetfeldern macht.

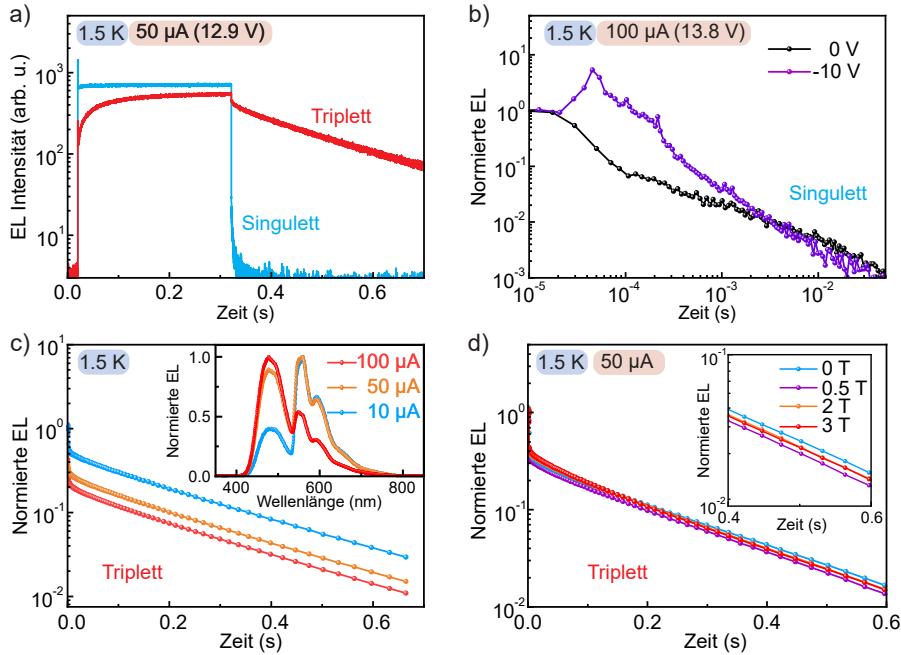


Abbildung 5.8.: Ein- und Ausschaltverhalten der transienten EL einer DMDB-OLED bei 1.5 K. a) Spektral gefilterte transiente EL über den gesamten Anregungspuls von 300 ms Dauer einschließlich der dem Puls folgenden Zerfallsdynamik. Die Spannung wurde so gewählt, dass im Gleichgewichtszustand ein Strom von 50 μ A durch die OLED fließt. In der Fluoreszenz wird nach dem Anregungspuls keine Zerfallsdynamik beobachtet, die der Triplett-Emission ähnelt. b) Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf die Singulett-Zerfallsdynamik. c) Stromabhängigkeit der EL-Zerfallsdynamik für die Triplettmission. Obwohl die Triplett-Lebensdauer unabhängig von der Anregungsspannung ist, zeigen die EL-Spektren (siehe Inset), dass die Phosphoreszenz bei hohen Stromstärken unterdrückt wird. d) Wirkung eines Magnetfelds auf die Triplett-Zerfallsdynamik. Wenn ein starkes Magnetfeld angelegt wird, verkürzt sich die Triplett-Lebensdauer leicht. Es ist schwer zu erkennen, aber die Messkurven weisen unterschiedliche Steigungen auf. Das Inset zeigt, dass die Zerfallsdynamik ab 1 T nicht mehr beeinflusst wird. TTA kann bei diesem Bauteil ausgeschlossen werden, da kein exponentielles Nachleuchten in der Singulett-Emission zu beobachten ist und die Triplett-Lebensdauer stromunabhängig ist. Die Messungen legen nahe, dass Triplett-Exzitonen durch Polaronen annihielt werden.

5.3. Diskussion

Die TSP ist ein subtiler Effekt, der bei hohen elektrischen Strömen stark unterdrückt wird. Die MEL der SYPPV-OLEDs folgt perfekt einer Boltzmann-Verteilung, was darauf hindeutet, dass in OLEDs eine Spinpolarisation von bis zu fast 100 % möglich ist. Bei hohen Strömen wurde zusätzlich eine Veränderung der MEL-Funktionalität beobachtet, die weder der TSP noch dem Δg -Effekt zugeschrieben werden konnte. Die transienten Messungen legen nahe, dass Triplett-Exzitonen durch Ladungen vernichtet werden. Leider ist es hier nicht möglich eine genaue Aussage zu treffen, da kein direkter Zugang zu der Triplett-Dichte existiert. Da dieses Feature nur bei tiefen Temperaturen auftritt, muss die TSP involviert sein und lässt vermuten, dass spinpolarisierte Ladungsträger für die Annihilation zuständig sind.

Um zu überprüfen, ob Singulett-Exzitonen durch TSP tatsächlich in Triplett-Exzitonen umgewandelt werden, wurden die einzigartigen dualemittierenden Eigenschaften von DMDB genutzt. Es wurde festgestellt, dass zusätzlich zur TSP ein weiterer Mischefekt bei hohen Magnetfeldern auftritt, nämlich der Δg -Effekt. Die Modifikation der Boltzmann-Verteilung mit einer Lorentz-Funktion verbessert die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Aus den extrahierten Parametern lässt sich auch das Verhältnis der Rekombination von k_S zu k_T ermitteln. Da für alle Fits die Amplitude der Δg Mischung negativ ist, muss $k_T > k_S$ sein, was auch aus den Simulationen folgt. Das ist überraschend, weil in der Literatur das Gegenteil berichtet wird^{36,184–186}, nämlich $k_S > k_T$. Diese Annahme beruht auf der Tatsache, dass Singulett-Exzitonen einen ionischen Bindungscharakter haben, während Triplett-Exzitonen einen kovalenten Bindungscharakter aufweisen¹⁸⁷. Da nun Polaronen von Natur aus einen ionischen Charakter haben, sollten sich vorzugsweise auch ionische Produkte bilden¹⁸⁸. Wäre dies der Fall so zeigen die Simulationen in Kapitel 3, dass die gemessene MEL nicht modelliert werden kann. Somit muss für die hier gezeigten Messungen tatsächlich $k_T > k_S$ gelten. Nach dem Wissen des Autors existieren nur eine geringe Anzahl an Veröffentlichung⁹⁷, die $k_T > k_S$ zeigen. Die große Frage, die sich stellt, ist, wie die Rekombinationsraten durch ein Magnetfeld beeinflusst werden. Es ist bekannt, dass die Rekombinations- und Dissoziationsraten vom elektrischen Feld abhängen, daher ist es nicht auszuschließen, dass ein Magnetfeld sie ebenfalls beeinflussen kann. Durch ein Magnetfeld werden nicht nur die Spins polarisiert, sondern es verschieben sich auch die exzitonischen Zustände in ihrer Energie. Je nach Richtung des Magnetfeldes wird entweder $|T_{+1}\rangle$ oder $|T_{-1}\rangle$ zu den niedrigeren Energien verschoben. Somit sollte es nun wahrscheinlicher sein, dass diese Triplett-Zustände gebildet werden, da sie nun direkt

durch Tunneln entstehen können. Außerdem wurden auch wieder TPI-Merkmale in der MEL aufgezeigt, die eine leichte Diskrepanz zwischen Fitfunktion und Experiment hervorrufen.

Leider war es nicht möglich, die durch die TPI verzerrten MEL-Linienformen mit der Theorie aus Kapitel 3 zu simulieren, da sich mit der Merrifield-Theorie aus Kapitel 3 nur Magnetfeldeffekte im Bereich einiger 100 mT beschreiben lassen. Dies liegt daran, dass die Breite der TPI-Linienform durch die Nullfeldaufspaltung der Triplett-Exzitonen gegeben ist. Würde man versuchen die Hochfeldeffekte mit dieser Theorie zu beschreiben, müssten die Triplett-Exzitonen eine unrealistisch hohe Nullfeldaufspaltung ($D/g\mu_b \geq 1$ T) aufweisen. Außerdem werden Spinpolarisationseffekte in der Merrifield-Theorie nicht berücksichtigt, wodurch die Erzeugung von Triplett-Polaron Paaren magnetfeldunabhängig ist. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass die TPI-Theorie aus Abschnitt 3.3 hier versagt. In den gerade gezeigten Messungen ist die Magnetfeldabhängigkeit der TPI nämlich auf die magnetfeldabhängige Triplett-Dichte zurückzuführen und nicht auf die magnetfeldabhängigen Mischraten der Singulett-, Dublett- und Quartett-Spinzustände.

Um diese Art der TPI zu simulieren, müsste erstens die Wirkung der TSP berücksichtigt werden, und zweitens müssten die Dissoziations- und Annihilationsraten k_{-1} , k_{nr} und k_r als magnetfeldabhängig angenommen werden. Letzteres beruht auf der Tatsache, dass die TPI-Annihilationswahrscheinlichkeit proportional zur Triplett-Dichte ist: Je mehr Triplett-Exzitonen vorhanden sind, desto höher ist die TPI-Annihilationswahrscheinlichkeit¹¹⁰. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Triplett-Dichte durch eine Erhöhung des elektrischen Stroms oder durch Spinmischeffekte, d. h. durch ein Magnetfeld, erhöht wird. Mit diesen Überlegungen kann nun auch erklärt werden, warum die Hochfeld-Triplett-MEL in Abbildung 5.7 a) und b) bei niedrigen elektrischen Strömen und tiefen Temperaturen so stark von der Anpassungsfunktion Gleichung 3.17 abweicht. Bei niedrigen Strömen und tiefen Temperaturen haben die TSP-Effekte und der Δg -Effekt ihre größte Wirkung, so dass die Triplett-Dichte stark durch das Magnetfeld moduliert wird. Folglich wird auch die TPI-Annihilationswahrscheinlichkeit sehr stark durch das Magnetfeld beeinflusst. Da nun bei hohen Feldern mit einem starken Anstieg der Triplett-Dichte zu rechnen ist, erwartet man auch eine hohe TPI und die MEL-Funktionalität wird stark durch die stärker werdende TPI verzerrt. Erhöht man nun den Strom, so steigt zwar auch die Triplett-Dichte an, aber aufgrund der kürzeren Verweilzeit der Ladungsträger werden die TSP-Effekte und der Δg -Effekt unterdrückt, wodurch sich die Triplett-Dichte nicht mehr so stark mit dem Magnetfeld ändert. Daher findet bei hohen Feldern keine zusätzliche Modifikation der

TPI-Vernichtungswahrscheinlichkeit mehr statt und die Triplet-MEL stimmt besser mit der Theorie überein. Ein ähnliches Argument lässt sich auch für die Erhöhung der Temperatur anführen. Bei hohen Temperaturen verschwindet die Wirkung von der TSP und die Exzitonendichte wird nur noch durch den Δg -Effekt schwach moduliert. Daher verschwindet auch der Effekt von der TPI bei hohen Feldern, wenn die Temperatur erhöht wird. Neben der Veränderung der Tripletdichte führt die Erhöhung des Stroms¹⁴⁵ sowie der Temperatur zu einer effektiven Absenkung der internen Energiebarrieren, wodurch eine Ladungsträgerakkumulation verhindert wird. Dadurch wird auch die TPI wieder abgeschwächt. Mit diesen Überlegungen lässt sich leider nur das Verhalten der DMDB-OLED beschreiben, nicht jedoch aber die MEL-Linienformen in SYPPV.

6. Triplet-Polaron Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen

Im Folgenden werden sowohl transiente EL- als auch MEL- und MR-Messungen an verschiedenen fluoreszierenden organischen Systemen bei tiefen Temperaturen gezeigt, die nur im Rahmen der TPI-Theorie aus Kapitel 3 beschrieben werden können. Anschließend wird versucht, die TPI-induzierte Singulett-Triplet-Umwandlung mit Hilfe des dual-emittierenden Emitters DMDB zu visualisieren, wobei ein empfindliches Wechselspiel zwischen spinabhängigen Transport- und Spinnmischprozessen zum Vorschein kommt.

6.1. Fluoreszierende Emitter

6.1.1. Messungen an p-MEHPPV

Magnetoelektrolumineszenz

Abbildung 6.1 zeigt die MEL und MR einer MEHPPV-OLED bei 1.5 K, die im Konstantstrommodus mit 5 μ A betrieben wurde. Man erkennt, dass MEL und MR unterschiedliche Funktionalitäten aufweisen: Die MEL zeigt einen scharfen Peak um das Nullfeld herum und es bilden sich Schultern bei moderaten Feldern aus (siehe Pfeil in Abbildung 6.1), wohingegen die MR monoton mit dem Magnetfeld abnimmt. Für Magnetfelder kleiner als 20 mT ist eine Korrelation zwischen MEL und MR zu erkennen, die auf die Unterdrückung der HFI der PP zurückzuführen ist⁹⁵.

Da bei höheren Magnetfeldern keine Korrelation zwischen MEL und MR existiert, kann die MEL nur durch spinabhängige Mischprozesse verursacht werden und nicht durch Transporteffekte^{34,189}. Transporteffekte zeichnen sich dadurch aus, dass die MEL eine Konsequenz der MR ist: Durch die Änderung des Widerstandes, muss die angelegte Spannung moduliert werden, damit der Strom konstant gehalten wird, d. h. das angelegte elektrische Feld variiert, wodurch die Rekombination der Ladungen beeinflusst wird¹⁹⁰. Solche Effekte führen immer dazu, dass MEL und MR korrelieren. Darüber

hinaus legen Untersuchungen von Isotopeneffekten auf den Magnetowiderstand und der MEL in OLEDs nahe, dass magnetfeldabhängige Wechselwirkungen mit Polaronpaaren im Triplett-Zustand den Polaronentransport tatsächlich beeinflussen können, ohne zur Singulett-MEL beizutragen^{34,41,191}.

Eine Erhöhung des Stroms führt dazu, dass die Schultern in der MEL stärker aus-

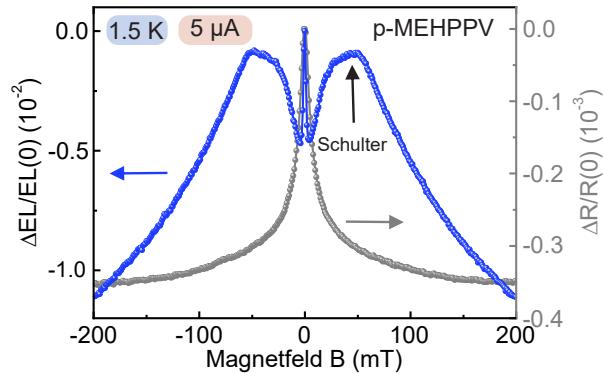


Abbildung 6.1.: MEL und MR einer p-MEHPPV OLED bei 1.5 K. Für Magnetfelder größer als 20 mT ist keine Korrelation zwischen MEL und MR zu erkennen, was bedeutet, dass die beobachtete MEL nur durch spinabhängige Mischprozesse hervorgerufen werden kann. Da sich die MEL über mehrere hundert Millitesla erstreckt, kann dieser Effekt nicht allein durch die HF-Kopplung verursacht werden. Für Magnetfelder kleiner als 20 mT korrelieren MR und MEL, was auf die Unterdrückung der Hyperfeinvermischung der PP zu erklären ist.

geprägt werden und die Höhe des Nullfeldpeaks abnimmt (siehe Abbildung 6.2a). Im Gegensatz dazu ändert sich die MR fast überhaupt nicht. Mit zunehmendem Strom nimmt dessen Effektamplitude ab und der Magnetfeldeffekt sättigt bei ± 100 mT (siehe Abbildung 6.2c). Auch hier ist bei hohen Magnetfeldern keine Korrelation zwischen MR und MEL zu erkennen. Da sich die Form der MEL-Linie jedoch stark mit der Stromdichte ändert, spricht dies für Triplett-Annihilationsprozesse wie TTA und TPI. Um den möglichen Einfluss von TSP auszuschließen, wurde die MEL-Kurve bei konstantem Strom für verschiedene Temperaturen aufgezeichnet (siehe Abbildung 6.2b). Erhöht man die Temperatur, so werden die MEL-Linienformen zum einen breiter und zum anderen nimmt die Höhe des Nullfeldpeaks ab, bis es zu einer Umkehrung der Effektamplitude kommt. Da diese Linienformen bis zu Temperaturen von 150 K beobachtet werden, können Spinpolarisationseffekte als Ursache ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 5). Betrachtet man hingegen die Temperaturabhängigkeit der MR, so ändern sich die Effektamplituden und die Breite der MR nimmt zu, wodurch eine

Sättigung der MR bei hohen Feldern verhindert wird (siehe Abbildung 6.2d). Es ist jedoch bemerkenswert, dass die gemessenen MEL-Kurven bei niedrigen Temperaturen und Strömen den TPI-Simulationen aus Kapitel 3 sehr ähnlich sind.

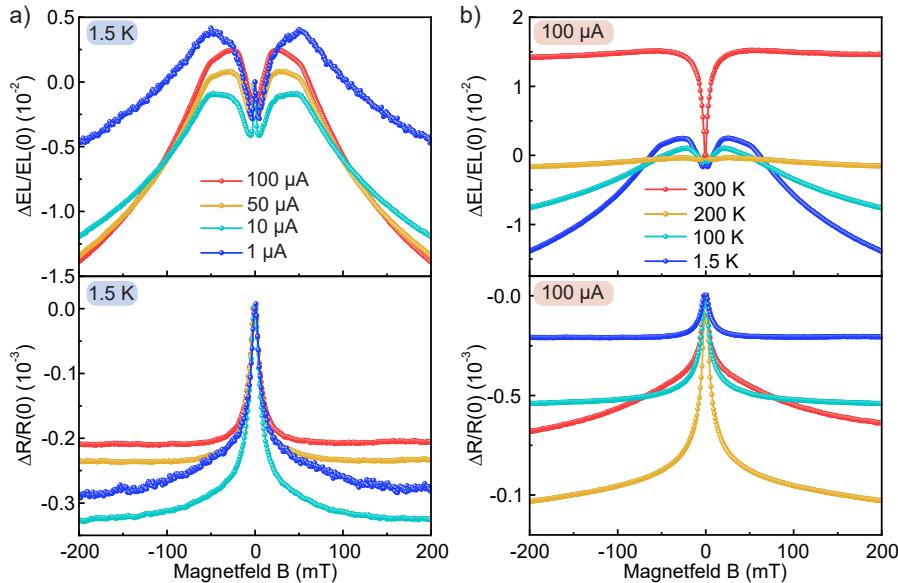


Abbildung 6.2.: Strom- und Temperaturabhängigkeit der MEL (obere Reihe) und des Magnetowiderstands (untere Reihe) einer p-MEHPPV-OLED. Dargestellt sind die Stromabhängigkeit (a) bei einer Temperatur von 1.5 K und die Temperaturabhängigkeit (b) bei einem Strom von 100 μ A.

Transiente EL-Messungen

Nur weil die Simulationen und die MEL-Kurven ähnlich aussehen, bedeutet das nicht sofort, dass TPI allein für die gemessene MEL verantwortlich ist. Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde, führt TTA zu ähnlichen MEL-Linienformen im Magnetfeldbereich um ± 100 mT. Um den möglichen Einfluss von TTA auszuschließen, wurden wieder transiente EL-Messungen des Ausschaltverhaltens einer MEHPPV-OLED durchgeführt, die in Abbildung 6.3 dargestellt sind. Beim Ausschalten der OLED wird nur ein starker EL-Overshoot beobachtet, gefolgt von einem schwachen Nachleuchten für einige Mikrosekunden (siehe Abbildung 6.3a)). Eine Erhöhung der Anregungsspannung erniedrigt den EL-Overshoot bis er komplett verschwindet, wohingegen das Nachleuchten unabhängig von der Anregungsspannung ist und einem Potenzgesetz folgt. Zusätzlich dazu kann die Zerfallsdynamik durch ein externes elektrisches Feld beschleunigt oder

verlangsamt werden (siehe Abbildung 6.3b)), was ein klarer Hinweis dafür ist, dass der beobachtete Zerfall durch eingefangene oder akkumulierte Ladungsträger verursacht wird¹⁴⁵. Zusätzlich zeigen temperaturabhängige Messungen des Nachleuchtens (siehe Abbildung 6.3b)), dass der fluoreszierende Zerfall für Temperaturen oberhalb von 100 K verschwindet, was mit dem Verschwinden der TPI-MEL einhergeht. Der EL-Overshoot und seine Unterdrückung bei hohen Spannungen und Temperaturen weisen darauf hin, dass in der MEHPPV-OLED zusätzliche Energiebarrieren vorhanden sind, die den Transport von Elektronen und Löchern behindern und so zu einer Ladungsträgerakkumulation führen. Sobald die OLED ausgeschaltet wird, ziehen sich die angesammelten positiven und negativen Ladungen an und verursachen dadurch einen Lichtblitz, der bis zu 100-mal heller sein kann als die OLED im Betrieb^{145,192}. Bei hohen Temperaturen und Spannungen verschwindet dieser Effekt, da die Energiebarrieren effektiv gesenkt werden.

Darüber hinaus wurde im zeitaufgelösten EL-Einschaltverhalten der MEHPPV-OLED ein EL-Overshoot beobachtet, gefolgt von einem zusätzlichen Anstieg der EL, der erst nach einigen ms in Sättigung geht (siehe Abbildung 6.4). Normalerweise erreichen fluoreszierende Leuchtdioden ihren Gleichgewichtszustand nach ein paar μ s^{76,170,193–195}, so dass nur Prozesse mit Triplett-Exzitonen dafür verantwortlich sein können¹⁹⁶. Da TTA in der MEHPPV-OLED nicht nachgewiesen werden konnte, wird dieser Anstieg der EL auf die TPI zurückgeführt. Der EL-Overshoot ist ein Indiz dafür, dass Elektronen und Löcher sich unterschiedlich schnell durch das Bauteil bewegen und das interne Energiebarrieren existieren¹⁹⁷. Aufgrund der unterschiedlichen Mobilitäten überflutet eine Ladungsträgerart das Bauteil und staut sich an einer internen Energiebarriere auf. Dadurch entsteht ein „riesiger See“ von Ladungen, die auf die Rekombination warten. Sobald die langsamsten Ladungsträger diesen See erreichen, findet für kurze Zeit eine starke Rekombination statt, die zu einem Lichtblitz führt.

Wie Abbildung 6.4a) zeigt, hängt das Einschaltverhalten von der Anregungsspannung ab. Eine Erhöhung der Spannung senkt die Einschaltspitzen und der Gleichgewichtszustand wird schneller erreicht. Letzteres weist wieder auf die Beteiligung von Triplett-Exzitonen hin. Denn je höher die Anregungsspannung ist, desto höher ist die Triplett-Dichte und umso mehr Ladungen werden injiziert, was zu einer effektiveren Vernichtung von Triplett-Zuständen durch Ladungen führt^{39,44}. Außerdem werden die Energiebarrieren durch das elektrische Feld effektiv gesenkt, was die Ladungssakkumulation abschwächt und somit den EL-Overshoot unterdrückt.

Dieser zusätzliche EL-Anstieg wird hauptsächlich bei niedrigen Temperaturen beobachtet, wie in Abbildung 6.4 b) zu sehen ist. Mit zunehmender Temperatur wird der

EL-Anstieg immer schwächer, bis das Merkmal bei 300 K vollständig verschwindet. Statt eines EL-Anstiegs wird bei 300 K eine Abnahme der EL beobachtet. Intetressanterweise verschwindet der EL-Anstieg genau dann, wenn auch das fluoreszierende Nachleuchten (siehe Abbildung 6.3c)) verschwindet. Auch hier nimmt mit steigender Temperatur der EL-Overshoot ab, da Ladungstransport bzw. -injektion thermisch unterstützt sind und dadurch die Energiebarrieren erniedrigt werden.

Aus den transienten Messungen lässt sich schließen, dass es in der p-MEHPPV-OLED bei niedrigen Temperaturen eine große Ladungsträgerakkumulation gibt und das Nachleuchten nicht von TTA verursacht wird. Infolgedessen kann nur TPI für die MEL verantwortlich sein.

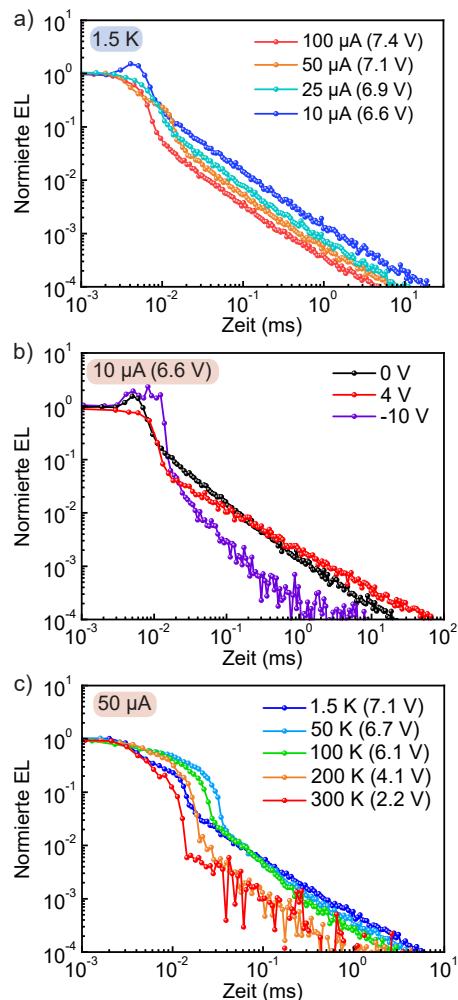


Abbildung 6.3.: Transientes EL-Ausschaltverhalten einer p-MEHPPV-OLED. Alle Daten sind auf die entsprechende EL Intensität im stationären Zustand normiert. Die Anregungspulsdauer beträgt 100 ms. Nach einem EL-Overshoot, der hauptsächlich durch akkumulierte Ladungen verursacht wird, folgt das EL-Nachleuchten einem Potenzgesetz (Gerade Linie in doppelt logarithmischer Darstellung). a) Abhängigkeit der Zerfallsdynamik von von Anregungsspannung und -strom bei 1.5 K. b) Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf die Zerfallsdynamik. c) Abhängigkeit der Zerfallsdynamik von der Temperatur. Da der Widerstand der OLED von der Temperatur beeinflusst wird, wird die Pulsspannung so eingestellt, dass jeweils ein Strom von 50 μ A durch die OLED fließt.

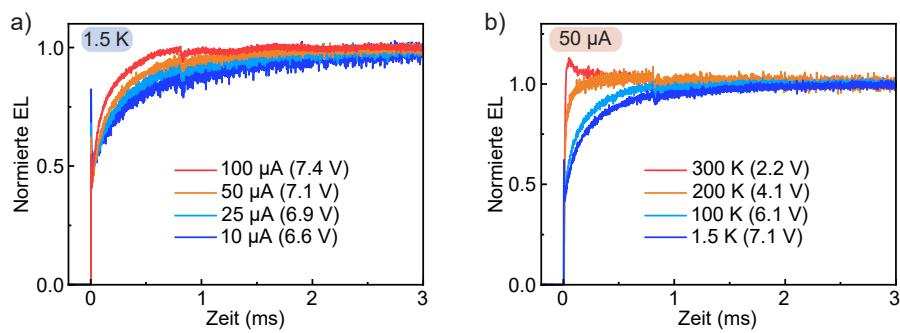


Abbildung 6.4.: Transientes EL-Einschaltverhalten einer p-MEHPPV-OLED. Alle Daten sind auf die entsprechende EL Intensität im stationären Zustand normiert. Die Anregungspulsdauer beträgt 100 ms. Nach einem EL-Overshoot wird ein untypischer EL-Anstieg auf einer ms-Zeitskala beobachtet. Solch ein Anstieg kann nur durch die Erzeugung zusätzlicher Singulett-Zustände durch Triplett-Annihilationsprozesse hervorgerufen werden¹². a) Abhängigkeit des Einschaltverhaltens von Anregungsspannung und -strom. b) Abhängigkeit des Einschaltverhaltens von der Temperatur.

Vergleich mit den TPI-Simulationen

Die vorangegangenen Messungen lassen den Schluss zu, dass die gemessenen MEL-Funktionalitäten bei tiefen Temperaturen in erster Linie auf die TPI-Aufwärtskonversion zurückzuführen sind. Abbildung 6.5 zeigt eine mögliche TPI-Simulation, die qualitativ sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt. Dafür wurde $D = 120$ mT gesetzt, was dem Literaturwert für p-MEHPPV¹⁵² entspricht, und ein effektiver Winkel $\theta = 0.05\pi$ verwendet. Die Messungen und Simulationen legen nahe, dass die emittierende Schicht der p-MEHPPV-OLED einen hohen Grad an molekularer Ordnung aufweisen muss, was eine typische Beobachtung für aufgeschleuderte langketige Polymere ist^{158,159}. Wie aus spektroskopischer Mehrwinkel-Ellipsometrie und 2D-Röntgenbeugung bekannt ist, neigt p-MEHPPV dazu, sich flach auf dem Substrat auszurichten. Weitere Indizien dafür liefern die Messungen aus Kapitel 4: Bei tiefen Temperaturen werden die EL-Spektren schmäler, was ebenfalls auf eine hohe Ordnung der Moleküle hinweist¹⁵⁹. Dennoch ist es mit den Simulationen leider nicht möglich, die molekulare Ordnung des Films oder das Verhältnis der Dissoziations- und Annihilationsraten zweifelsfrei zu bestimmen, da unterschiedliche Parametersätze zu ähnlichen MEL-Linienformen führen. Deswegen wurde auch entschieden, einen effektiven Winkel θ_{eff} für die Beschreibung der TPI einzuführen. Dieser Winkel entspricht letztlich dem Mittelwert aller Ausrichtungen. Solange die Moleküle sich relativ flach auf dem Substrat ausrichten, stimmen die Linienformen von einem kristallinen System mit dem eines Polymers überein (siehe Kapitel 3). Wie in Abbildung 6.2a) zu sehen ist, wird bei

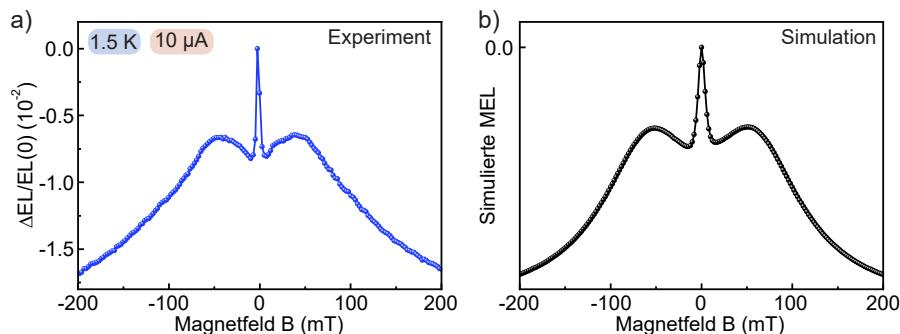


Abbildung 6.5.: p-MEHPPV: Experiment vs. Simulation. a) MEL einer p-MEHPPV OLED bei 1.5 K. b) Simulierte MEL. Das Experiment kann mit der Theorie aus Kapitel 3 nur reproduziert werden, wenn die emittierende Schicht einen hohen Grad an molekularer Ordnung aufweist. Für die Simulation wurden folgende Parameter verwendet: $\sigma_{\text{hf}} = 1$ mT, $D = 120\mu_b\sigma_{\text{hf}}$, $E = 0$, $\theta_{\text{eff}} = 0.1\pi$, $k_{\text{nr}} = 200k_{-1}$ und $k_{-1} = 3 \cdot 10^6$ s⁻¹.

steigendem Strom der Nullfeldpeak, welcher durch die HF-Kopplung verursacht wird, kleiner und die Schultern sind stärker ausgeprägt. Dieses Verhalten lässt sich mit Hilfe der Simulation nur dadurch erklären, dass die T-P Paar-Lebenszeit τ_{TPI} mit zunehmendem Strom abnimmt, was Abbildung 6.6a) zeigt. Eine Verringerung von τ_{TPI} führt dazu, dass die Spindphasierung durch die HF-Kopplung unterdrückt wird, was sich in einem kleiner werdenden Nullfeldpeak äußert (siehe Kapitel 3). Dieser Befund steht im Einklang mit dem transienten Einschaltverhalten (siehe Abbildung 6.4a)). Mit zunehmender Anregungsspannung geht der zusätzlich beobachtete EL-Anstieg schneller in Sättigung, was darauf hindeutet, dass die T-P Paare effizienter annihilieren werden und somit τ_{TPI} reduziert wird.

Die Temperaturabhängigkeit der MEL in Abbildung 6.2b) zeigt deutlich, dass die

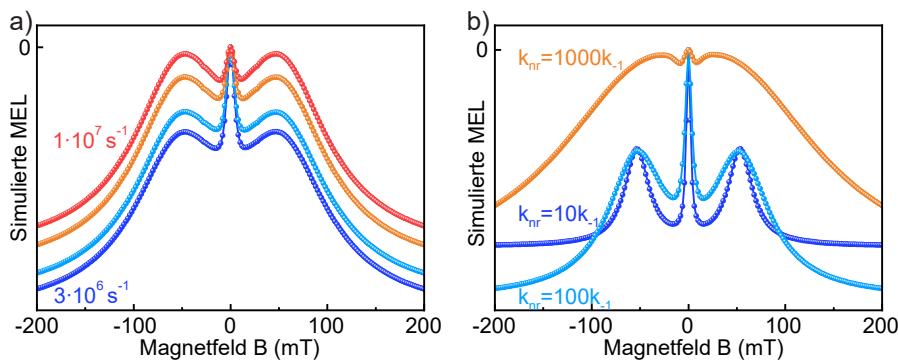


Abbildung 6.6.: a) Mögliche Erklärung der Stromabhängigkeit. Die Erhöhung des Stroms führt zu einer Reduzierung der T-P Paar Lebenszeit, wodurch die Spindphasierung durch die HF-Kopplung unterdrückt wird. Als Konsequenz wird der Nullfeldpeak unterdrückt. Für die Simulation wurde das Ratenverhältnis $k_{\text{nr}}/k_{-1} = 200$ konstant gehalten und k_{nr} variiert. b) Mögliche Erklärung der Temperaturabhängigkeit. Zusätzlich zu der Reduzierung der T-P Paar Lebenszeit muss sich auch das Verhältnis k_{nr}/k_{-1} verändern. Als Resultat verändert sich die Höhe der Schultern und des Nullfeldpeaks sich zueinander. Für die Simulation wurden zusätzlich folgende Parameter verwendet: $\sigma_{\text{hf}} = 1 \text{ mT}$, $D = 120\mu_b\sigma_{\text{hf}}$, $E = 0$ und $\theta_{\text{eff}} = 0.1\pi$.

MEL-Linienformen nur unterhalb von 200 K durch den TPI-Prozess bestimmt werden. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur die Effektamplituden abnehmen, die Höhe der Schultern und des Nullfeldpeaks sich zueinander verändern und die MEL-Funktionalitäten breiter werden. Dies sind wiederum Anzeichen dafür, dass sich τ_{TPI} ändert. Ein solches Verhalten kann jedoch nicht einfach durch eine Verringerung der Lebensdauer erreicht werden; das Verhältnis k_{nr}/k_{-1} muss sich ebenfalls ändern. Da sich bei hohen Temperaturen mehr Phononen im System befinden und die

Triplet-Exzitonen eine höhere Diffusion und eine kürzere Lebenszeit aufweisen, ist es sehr wahrscheinlich, dass sich die Annihilations- und Dissoziationsraten ändern. Abbildung 6.6b) zeigt, wie sich unterschiedliche Ratenverhältnisse auf die MEL und ihre Linienform auswirken. Je höher die Dissoziationsraten sind, desto breiter werden die Linienformen. Die transienten EL-Messungen in Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 zeigen jedoch auch, dass mit steigender Temperatur die EL-Overshoots, das Nachleuchten und der zusätzliche EL-Anstieg verschwinden, was auch eine andere Interpretation zulässt: Die TPI-Aufwärtskonversion wird bei erhöhten Temperaturen unterdrückt, da es Ladungsträgerakkumulation (vor allem an internen Energiebarrieren) abgeschwächt wird. Das bedeutet, dass die Anzahl der zusätzlich erzeugten Singulett-Exzitonen mit steigender Temperatur abnimmt, wodurch die Magnetfeldabhängigkeit nicht mehr durch den TPI-Prozess bestimmt wird. Ein Indiz dafür ist, dass das Verschwinden der TPI-MEL und der EL-Anstieg im Anschaltverhalten mit dem Verschwinden der Signaturen einer Ladungsträgerakkumulation einhergehen.

6.1.2. Messungen an d-MEHPPV

Magnetoelektrolumineszenz

Die ursprüngliche Idee war, die Wirkung der abgeschwächten Hyperfeinfelder auf die MEL zu beobachten, insbesondere bei niedrigen Temperaturen. Wie die Abbildung 6.7 zeigt, ist dies leider nicht möglich gewesen. Die gemessene MEL-Funktionalität zeigt gewisse Ähnlichkeit mit der bei p-MEHPPV gemessenen MEL (siehe Abbildung 6.1), allerdings sind auch einige Unterschiede zu erkennen. Es bildet sich kein positiver Nullfeldpeak und die Schultern haben eine unterschiedliche Form. Die MR weist eine negative Effektamplitude auf und korreliert (im Feldbereich ab einigen 10 mT) nicht mit der MEL, was wiederum darauf schließen lässt, dass die MEL durch einen Spinnmischprozess verursacht wird. Abbildung 6.8a) zeigt, dass die MEL-Funktionalität bei 1.5 K wiederum stark von der Stromstärke beeinflusst wird. Je höher die Stromstärke ist, desto ausgeprägter sind die Schultern und desto stärker wird die Fluoreszenz bei hohen Feldern unterdrückt. Verringert man dagegen den Strom auf 1 μ A, so verschwinden die Schultern in der EL, aber der Anstieg der EL um 0 mT bleibt erhalten. Im Gegensatz dazu zeigt die MR ein ähnliches Verhalten wie bei p-MEHPPV: Die Effektamplitude wird von der Stromstärke moduliert, aber die Funktionalität ändert sich kaum.

Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer dramatischen Änderung der MEL und der MR, was in Abbildung 6.8b) dargestellt ist. Mit zunehmender Temperatur verschwinden die Schultern in der EL und es findet eine Invertierung der Effektamplitude statt:

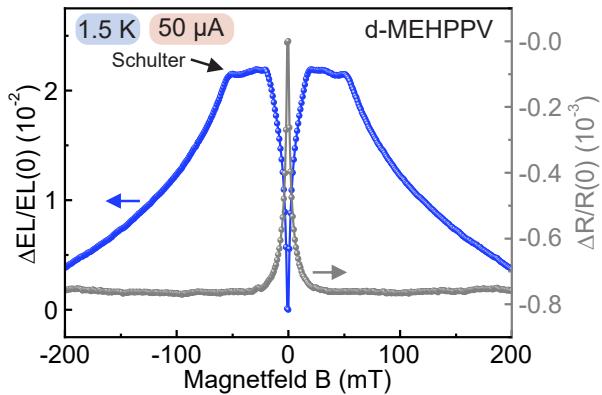


Abbildung 6.7.: MEL und MR einer d-MEHPPV OLED bei 1.5 K. Im Feldbereich ab einigen 10 mT ist keine Korrelation zwischen MEL und MR zu erkennen, was bedeutet, dass die beobachtete MEL nur durch spinabhängige Mischprozesse hervorgerufen werden kann. Da sich die MEL über mehrere hundert Millitesla erstreckt, kann dieser Effekt nicht allein durch die HF-Kopplung verursacht werden. Wie bei der MEL einer p-MEHPPV-OLED bilden sich bei moderaten magnetischen Feldern Schultern aus.

Die EL steigt monoton mit zunehmendem Magnetfeld. In der MR ist zu erkennen, dass sich die Funktionalität im Allgemeinen nicht stark mit der Temperatur ändert. Die Amplitude des MR-Effekts steigt zunächst an und nimmt dann oberhalb von 200 K wieder ab. Außerdem zeigt sich, dass MEL und MR über den gesamten Temperaturbereich hinweg nicht korreliert sind, was erneut reine Transporteffekte als Ursache der Magnetfeldabhängigkeit der EL ausschließt. Jedoch ist auffällig, dass sowohl die MR als auch die MEL bei hohen Temperaturen nicht in Sättigung gehen.

Transiente EL-Messungen

Aus den transiентen EL-Messungen lässt sich wiederum schließen, dass TTA nicht an der MEL beteiligt ist, da es kein exponentielles Nachleuchten gibt (siehe Abbildung 6.9). Der beobachtete Zerfall ist wiederum unabhängig von der Anregungsspannung (siehe Abbildung 6.9a) und kann durch ein externes elektrisches Feld beeinflusst werden (siehe Abbildung 6.9b). Folglich entsteht der Zerfall wiederum durch die Rekombination von eingeschlossenen Ladungen¹⁷³. Im Gegensatz zu p-MEHPPV gibt es bei d-MEHPPV nach dem Anregungspuls keinen EL-Overshoot, was auf eine geringe Ladungsträgerakkumulation an internen Energiebarrieren hinweist. Beim Anlegen einer negativen Spannung nach dem Anregungspuls wird jedoch ein kleiner EL-Overshoot beobachtet, was darauf hindeutet, dass in der OLED durchaus eine gewisse

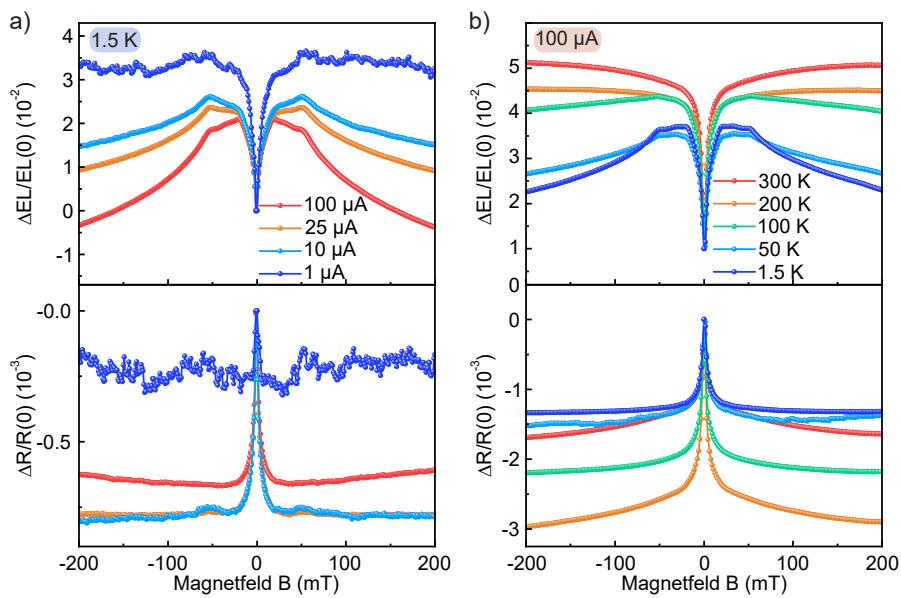


Abbildung 6.8.: Strom- und Temperaturabhängigkeit der MEL (obere Reihe) und des Magnetowiderstands (untere Reihe) einer d-MEHPPV-OLED. Dargestellt sind die Stromabhängigkeit (a) bei einer Temperatur von 1.5 K und die Temperaturabhängigkeit (b) bei einem Strom von 100 μ A.

Menge an akkumulierter Ladung vorhanden ist. Erhöht man nun wieder die Temperatur (siehe Abbildung 6.9 c), wird das Nachleuchten schwächer und verschwindet bei 300 K fast vollständig. Im Vergleich zu p-MEHPPV ist das Nachleuchten jedoch generell schwächer.

Auch hier ist ein zusätzlicher EL-Anstieg im transienten EL-Einschaltverhalten, dargestellt in Abbildung 6.10, zu beobachten, der erst nach einigen Millisekunden in Sättigung geht. Im Vergleich zu p-MEHPPV wird der Gleichgewichtszustand jedoch schneller erreicht. Eine Erhöhung der Anregungsspannung sorgt wiederum dafür, dass der EL-Anstieg beschleunigt wird. Wie im Fall von p-MEHPPV, ist der EL-Anstieg nur bei tiefen Temperaturen vorhanden und verschwindet oberhalb von 150 K. Darüber hinaus werden wieder Einschaltpeaks beobachtet, die mit höher werdender Anregungsspannung erniedrigt werden, was wiederum bedeutet, dass interne Energiebarrieren vorhanden sind und die Ladungen unterschiedliche Mobilitäten besitzen¹⁹⁷. Da PPV-Derivate gute Lochleiter sind, werden positive Ladungen effektiver durch die organische Schicht transportiert und negative Ladungen eher in Fallenzuständen eingefangen. Doch diesmal führt eine Erhöhung der Temperatur zu keiner Erniedrigung der

Einschaltspitzen, sondern das Gegenteil wird beobachtet: Die Einschaltspitzen werden größer. Dieses Phänomen kann nicht durch den gerade erwähnten Prozess¹⁹⁷ erklärt werden, da die nötigen Energiebarrieren bei hohen Temperaturen verschwinden. Jedoch ist bekannt, dass Singulett-Triplett-Annihilation so ein Verhalten hervorrufen kann¹⁹⁸. Es ist wieder auffällig, dass das langsame EL-Anstiegsverhalten unter den gleichen Bedingungen wie das Nachleuchten verschwindet.

Auch hier deutet alles darauf hin, dass in der d-MEHPPV-OLED eine hohe Ladungsträgerakkumulation an internen Energiebarrieren existiert. Es konnte keine TTA nachgewiesen werden und der zusätzliche EL-Anstieg weist dasselbe Verhalten wie bei der p-MEHPPV-OLED auf. Daher wird auch hier der EL-Anstieg bei tiefen Temperaturen der TPI zugeordnet.

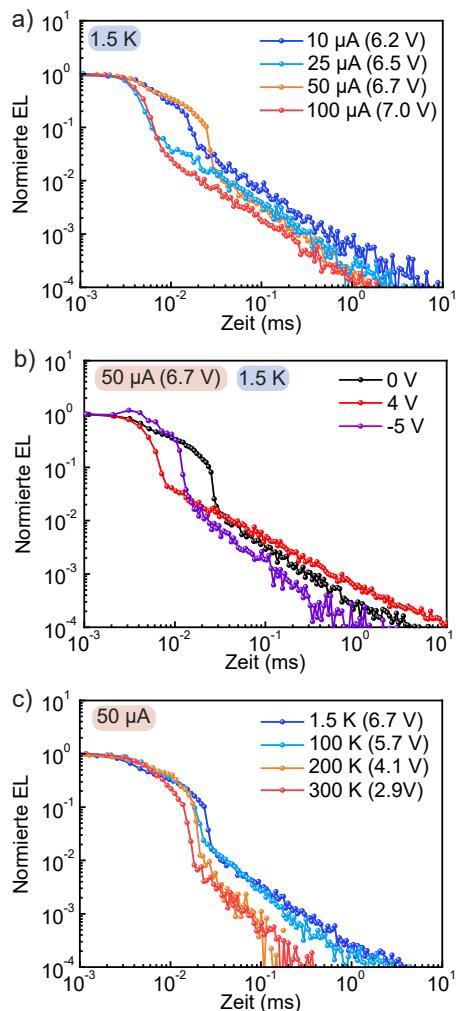


Abbildung 6.9.: Transientes EL-Ausschaltverhalten einer d-MEHPPV-OLED. Alle Daten sind auf die entsprechende EL Intensität im stationären Zustand normiert. Die Anregungspulsdauer beträgt 100 ms. Nach dem Anregungspuls wird ein EL-Nachleuchten beobachtet, das einem Potenzgesetz folgt. a) Abhängigkeit der Zerfallsdynamik von der Anregungsspannung bei 1.5 K. b) Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf die Zerfallsdynamik. c) Abhängigkeit der Zerfallsdynamik von der Temperatur. Da der Widerstand der OLED von der Temperatur beeinflusst wird, wird die Pulsspannung so eingestellt, dass jeweils ein Strom von 50 μ A durch die OLED fließt.

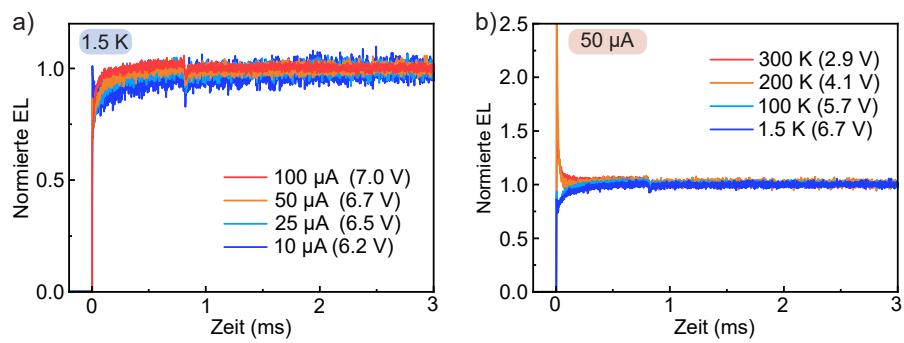


Abbildung 6.10.: Transientes EL-Einschaltverhalten einer d-MEHPPV-OLED. Alle Daten sind auf die entsprechende EL Intensität im stationären Zustand normiert. Die Anregungspulsdauer beträgt 100 ms. Nach einem EL-Overshoot wird ein zusätzlicher EL-Anstieg auf einer ms-Zeitskala beobachtet. Solch ein Anstieg kann nur durch die Erzeugung zusätzlicher Singulett-Zustände durch Triplett-Annihilationsprozesse hervorgerufen werden¹². a) Abhängigkeit des Einschaltverhaltens von der Anregungsspannung. b) Abhängigkeit des Einschaltverhaltens von der Temperatur.

Diskussion

Die MEL- und Transientenmessungen zeigen erneut, dass die beobachtete MEL-Funktionalität bei niedrigen Temperaturen nur durch TPI-induzierte Aufwärtskonversion verursacht wird. Die Besonderheit hierbei ist, dass eine Abschwächung der Hyperfeinfelder nicht allein für ein solches Verhalten verantwortlich sein kann. Die Simulationen zeigen, dass die MEL trotz der Abschwächung der Hyperfeinfelder der MEL von p-MEHPPV ähneln sollte. Die einzige Möglichkeit, solche Linienformen zu erhalten, besteht darin, die Lebensdauer der T-P Paare stark zu reduzieren, so dass eine Spinnmischung sowohl durch die HFI als auch durch die Nullfeldaufspaltung unterdrückt wird (siehe Kapitel 3). Abbildung 6.11 zeigt eine mögliche Simulation. Dies

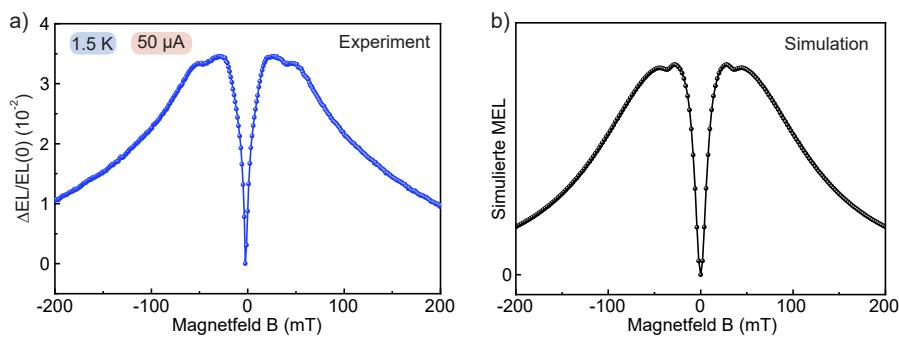


Abbildung 6.11.: d-MEHPPV: Experiment vs. Simulation I. a) MEL einer d-MEHPPV OLED bei 1.5 K. b) Simulierte MEL. Das Experiment kann mit der TPI-Theorie aus Kapitel 3 unter der Annahme beschrieben werden, dass die Polymere sich wieder relativ flach auf dem Substrat ausrichten. Im Vergleich zu p-MEHPPV ist die Lebenszeit der T-P Paare stark reduziert: Die Raten k_{-1} und k_{nr} sind um den Faktor 10 größer. Dadurch wird eine Spinnmischung durch die HFI unterdrückt. Für die Simulation wurden folgende Parameter verwendet: $\sigma_{hf} = 1$ mT, $D = 120\mu_b\sigma_{hf}$, $E = 0$, $\theta_{eff} = 0.15\pi$, $k_{nr} = 100k_{-1}$ und $k_{-1} = 7 \cdot 10^7$ s $^{-1}$.

bedeutet, dass Triplett-Paare in d-MEHPPV effektiver annihiliert werden als in p-MEHPPV. Dies kann durchaus möglich sein. Obwohl die Deuterierung die elektronische Struktur des Moleküls nicht beeinträchtigt¹⁹¹, kann nicht sichergestellt werden, dass d- und p-MEHPPV-Polymere die gleichen Kettenlängen haben. Dies führt dazu, dass die verwendeten MEHPPV-Derivate unterschiedlich lange teilkonjugierte Domänen haben und daher unterschiedliche Transporteigenschaften aufweisen. Die unterschiedliche Länge der Polymere würde sich letztlich auch auf die Filmbildung auswirken, da kürzere Polymere dazu neigen, sich zufällig auszurichten¹⁹⁹ und somit sowohl den Transport als auch die Form der TPI-Linienformen beeinflussen. Letztlich

kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass während der Probenherstellung die organischen Schichten verunreinigt wurden, was zur Bildung von molekularen Defektstellen führt^{200,201}, die als Fallenzustände fungieren können. Einen möglichen Hinweis auf die kürzere T-P Paarlebenszeit liefern die transienten Messungen von beiden MEHPPV-Derivaten. Der EL-Anstieg von d-MEHPPV geht schneller in Sättigung als der von p-MEHPPV.

In der Stromserie der MEL ist zu erkennen, dass bei hohen Strömen die Fluoreszenz stärker unterdrückt wird und die TPI-Funktionalität dominanter wird. Abbildung 6.12a) und b) zeigt den Vergleich zwischen Experiment und den Simulationen, aus denen folgt, dass mit steigendem Strom die Dissoziation der T-P Paare zunehmen muss. Zwar nimmt mit steigendem Strom die Tripletts- und Polaron-Dichte zu, aber es wird auch wahrscheinlicher, dass einfache Streuprozesse stattfinden.

Wie bei p-MEHPPV werden die komplexen TPI-MEL-Funktionalitäten nur bei Temperaturen unter 150 K beobachtet, während bei hohen Temperaturen die MEL monoton mit dem Magnetfeld zunimmt und eine Antikorrelation zur MR aufweist. Die transienten Messungen zeigen zudem, dass mit steigender Temperatur zwar die Ladungsträgerakkumulation abnimmt, aber jedoch nicht komplett verschwindet. Das bedeutet, dass auch bei hohen Temperaturen mit TPI zu rechnen ist. Eine Möglichkeit das beobachtete Verhalten in der MEL zu reproduzieren, ist das Verhältnis k_{-1}/k_{nr} zu verändern und zwar so, dass mit steigender Temperatur die T-P Paare stärker vernichtet werden, d.h. k_{nr} primär größer werden muss. Siehe dafür Abbildung 6.12c) und d).

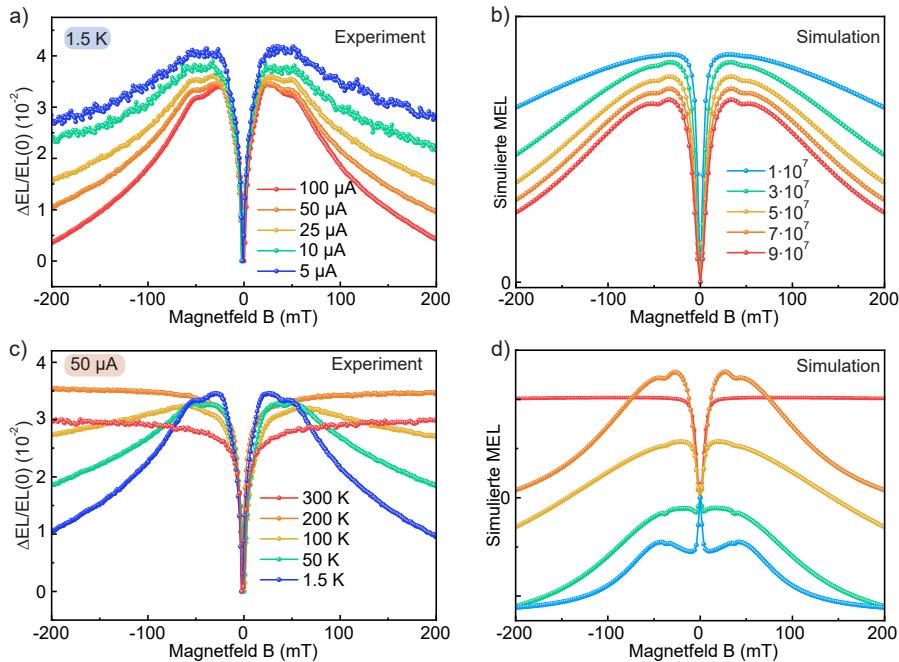


Abbildung 6.12.: d-MEHPPV: Experiment vs. Simulation II. a) Stromabhängigkeit einer d-MEHPPV OLED bei 1.5 K und b) dazugehörige Simulationen. Die Simulationen legen nahe, dass bei Erhöhung des Stromes k_{-1} größer werden muss, wobei k_{nr} sich nur minimal ändert. In b) ist k_{nr} konstant gehalten und die gezeigten Werte entsprechen k_{-1} . c) Temperaturabhängigkeit einer d-MEHPPV OLED bei 50 μ A und d) dazugehörige Simulationen. Hierfür wurden unterschiedliche Kombinationen k_{-1} und k_{nr} verwendet. Für die Simulation wurden zusätzlich folgende Parameter verwendet: $\sigma_{hf} = 1$ mT, $D = 120\mu_b\sigma_{hf}$, $E = 0$ und $\theta_{eff} = 0.15\pi$ und $k_{nr} = 7 \cdot 10^9$ s $^{-1}$.

6.1.3. Messungen an SYPPV

Magnetoelektrolumineszenz

Die SYPPV-OLED weist von allen untersuchten PPV-Derivaten die komplexeste MEL bei niedrigen Temperaturen auf. Wie Abbildung 6.13 zeigt, hat die MEL von SYPPV keine Ähnlichkeit mit den zuvor beobachteten Funktionalitäten. Es wird wieder ein Nullfeldpeak beobachtet, gefolgt von einem EL-Anstieg bis ± 60 mT, bevor die MEL wieder abnimmt. Die Besonderheit hier ist nun, dass sich eine zusätzliche Schulter bei ± 25 mT bildet. Die MR hingegen zeigt diesmal auch einen starken Anstieg um 0 mT und steigt weiter an, bis sie bei ± 60 mT abflacht. Danach ist nur noch ein leichter Anstieg des Widerstandes mit dem Magnetfeld auszumachen.

Diese zusätzliche Schulter in der MEL wird nur bei hohen Stromstärken beobachtet.

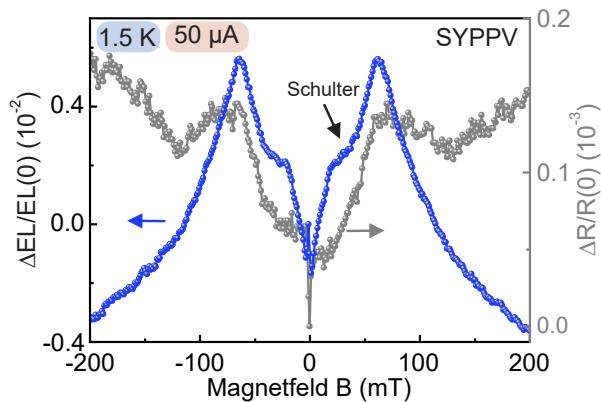


Abbildung 6.13.: MEL und MR einer SYPPV-OLED bei 1.5 K. Es besteht keine Korrelation zwischen MEL und MR, was bedeutet, dass nur Spinnmischprozesse für die Magnetfeldeffekte verantwortlich sein können.

tet, was in Abbildung 6.14 dargestellt ist. Bei sehr niedrigen Stromstärken sind die Schultern bei ± 25 mT kaum vorhanden. Erhöht man nun den Strom, werden sie immer dominanter in der MEL, wohingegen das EL-Maximum bei ± 60 mT an Höhe abnimmt. Der Nullfeldpeak bleibt dagegen unverändert. Die MR hingegen ändert mit steigendem Strom stark ihre Form. Wie Abbildung 6.14a) zeigt, hat die MR im Bereich ± 60 mT eine W-Form und geht in Sättigung bei höheren Feldern. Erhöht man nun den Strom so verschwindet die W-Form. Die MR zeigt stets eine positive Effektamplitude und weist Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen auf. Je höher der Strom ist, desto ausgeprägter wird die MR (die Messkurven sind nicht mehr so stark verrauscht). Die Temperatur hat einen ähnlichen Einfluss auf die MEL wie eine Stromerhöhung (siehe

Abbildung 6.14b)). Eine Erhöhung der Temperatur führt dazu, dass die Schultern bei ± 25 mT immer größer werden und der maximale Anstieg der EL bei ± 60 mT kleiner wird. Zudem hat die Temperatur eine drastische Auswirkung auf die MR. Leider lässt sich keine eindeutige Aussage treffen, nach welchem Muster sich die Linienformen der MR ändern. Jedoch nimmt die MR bei 300 K monoton mit dem Magnetfeld ab. Die Linienform ist vergleichbar mit den MR-Messungen von p- und d-MEHPPV bei 300 K.

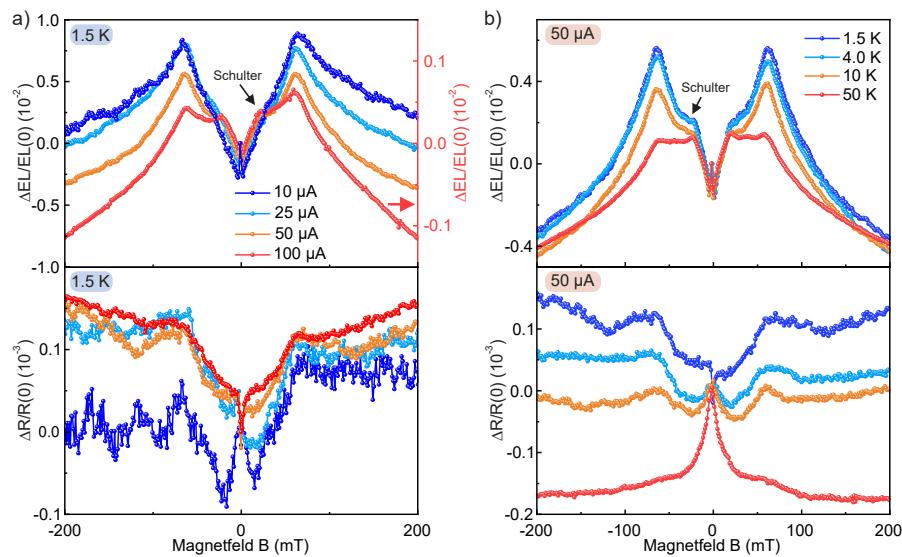


Abbildung 6.14.: Strom- und Temperaturabhängigkeit der MEL (obere Reihe) und des Magnetowiderstands (untere Reihe) einer SYPPV-OLED. Dargestellt ist die Stromabhängigkeit (a) bei einer Temperatur von 1.5 K und die Temperaturabhängigkeit (b) bei einem Strom von 50 μ A. In a) beachte man für die MEL bei 100 μ A die unterschiedliche Skalierung der y-Achse (rot).

Transiente EL-Messungen

Die transienten EL-Messungen einer SYPPV-OLED für Temperaturen unter 50 K wurden bereits in Kapitel 5 ausführlich analysiert. Daher werden hier nur die wichtigsten Ergebnisse noch einmal kurz zusammengefasst. SYPPV weist bei niedrigen Temperaturen eine hohe Anzahl von akkumulierten und eingeschlossenen Ladungen auf, was zu der gleichen Zerfallsdynamik wie bei einer p-MEHPPV-OLED führt. Das Nachleuchten kann wiederum durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst werden (siehe Abbildung 5.5), so dass TTA nicht für das Nachleuchten verantwortlich sein kann. Im

Einschaltverhalten der OLED bildet sich bei hohen Strömen und Temperaturen unter 50 K ein zusätzliches Plateau, das durch ein Magnetfeld beeinflusst werden kann und als Merkmal des TPI-Prozesses identifiziert wurde. Für höhere Temperaturen zeigt Abbildung 6.15, dass bei Temperaturen über 100 K sowohl das Plateau als auch das EL-Nachleuchten verschwinden. Dies unterstützt wiederum die Annahme, dass die beobachtete Magnetfeldabhängigkeit der MEL durch TPI-erzeugte Singulett-Exzitonen verursacht wird.

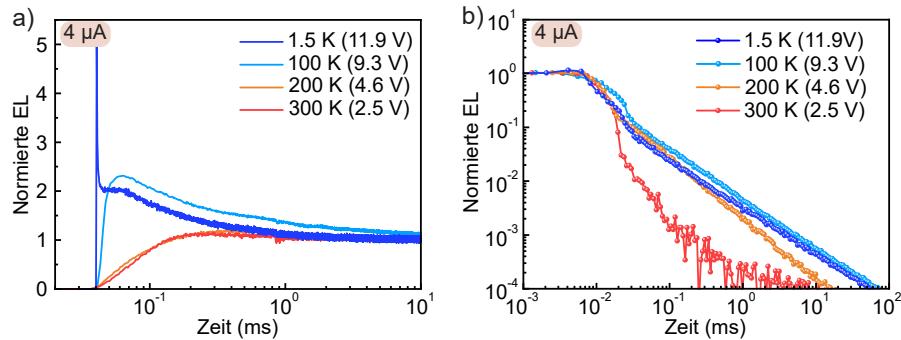


Abbildung 6.15.: Temperaturabhängigkeit der transientes EL einer SYPPV-OLED. a) EL-Einschaltverhalten. b) EL-Ausschaltverhalten. Alle Daten sind auf die entsprechende EL-Intensität im stationären Zustand normiert. Die Anregungspulsdauer beträgt 20 ms. Das EL-Einschalt und -Ausschaltverhalten weisen eine starke Temperaturabhängigkeit auf.

Diskussion

Die MEL-Daten von SYPPV können nur durch die Annahme zweier unterschiedlicher TPI-Beiträge beschrieben werden, d. h. zwei unterschiedliche stark gebundene Triplett-Exzitonen werden annulliert. Die Besonderheit von SYPPV besteht darin, dass es sich um ein Kopolymer handelt, das heißt, dass es aus unterschiedlichen molekularen Bausteinen (Monomeren) besteht. Infolgedessen bilden sich, je nachdem auf welchem Monomer die Ladungen rekombinieren, unterschiedliche Triplett-Zustände. Abbildung 6.16 zeigt eine mögliche Simulation der SYPPV-MEL. Zu diesem Zweck wurde angenommen, dass es eine Triplett-Spezies mit dem ZFS-Parameter $D_1 = 120$ mT und eine weitere, etwas schwächer gebundene Triplett-Spezies mit $D_2 = 80$ mT gibt. Der Einfachheit halber wurden wieder effektive Molekülorientierungen angenommen. Die resultierende Linienform ist in Abbildung 6.16 dargestellt und zeigt eine gute qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Strom- und Temperaturabhängigkeit der MEL kann nur erklärt werden, wenn die

Stärken beider TPI-Beiträge sich relativ zueinander ändern. Bei tiefen Temperaturen und niedrigen Stromstärken dominiert nur die Annihilation der stärker gebundenen Triplet-Exzitonen, wohin gegen bei Erhöhung der Temperatur und Strömstärke, dass schwächer gebundene Exziton primär vernichtet wird. Leider kann nicht festgestellt werden, ob sich jeweils nur die Effektamplituden beider TPI-Beiträge ändern oder sich die Lebenszeiten der T-P Paare wie bei p-MEHPPV reduzieren.

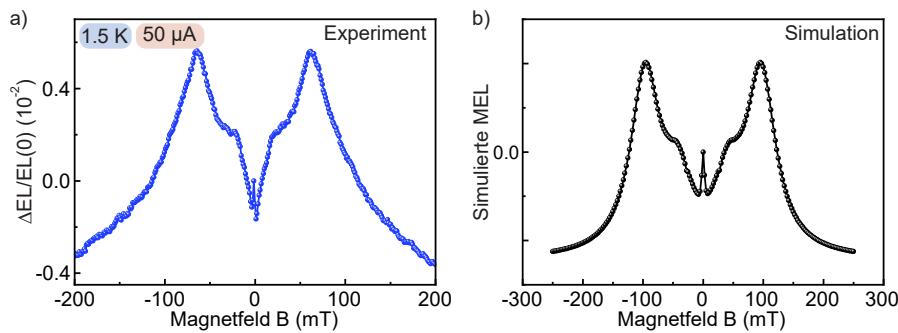


Abbildung 6.16.: SYPPV: Experiment vs. Simulation. a) MEL einer SYPPV OLED bei 1.5 K. b) Simulierte MEL. Das Experiment kann mit der Theorie aus Kapitel 3 nur dann reproduziert werden, wenn die emittierende Schicht einen hohen Grad an molekularer Ordnung aufweist und es zwei verschiedene Arten von molekularen Triplet-Exzitonen ($D_1 = 120$ mT und $D_2 = 80$ mT) gibt. Für Exziton 1 wurden folgende Parameter verwendet: $\sigma_{\text{hf},1} = 1$ mT, $D_1 = 120\mu_b\sigma_{\text{hf}}$, $E_1 = 0$, $\theta_{\text{eff},1} = 0.05\pi$, $k_{\text{nr},1}^{(1)} = 10k_{-1,1}^{(1)}$ und $k_{\text{nr},1} = 5 \cdot 10^9$ s $^{-1}$. Für Exziton 2 wurden folgende Parameter verwendet: $\sigma_{\text{hf},2} = 1$ mT, $D_2 = 80\mu_b\sigma_{\text{hf},2}$, $E_2 = 0$, $\theta_{\text{eff},2} = 0.1\pi$, $k_{\text{nr},2} = 10k_{-1,2}^{(1)}$ und $k_{\text{nr},2} = 5 \cdot 10^8$ s $^{-1}$.

6.1.4. Zusammenfassung: Fluoreszierende Emitter

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die gemessenen MEL-Linienformen bei niedrigen Temperaturen darauf zurückzuführen sind, dass sich die Moleküle einigermaßen flach auf dem Substrat ausrichten und somit zumindest keinen amorphen organischen Halbleiter bilden. Qualitativ konnten die MEL-Linienformen mit der in Kapitel 3 entwickelten TPI-Theorie beschrieben werden. Da aber mehrere Parameter zu ähnlichen Linienformen oder Magnetfeldeffekten führen, können die Reaktionsraten, Filmmorphologie und die ZFS-Parameter nicht genau bestimmt werden. Unberücksichtigt blieb auch, dass die Polymere unterschiedlich große konjugierte π -Elektronensysteme haben können, die durch unterschiedliche Strukturverformungen entstehen können⁵⁰. Somit müsste eigentlich auch eine Mittelwertbildung über verschiedene D durchgeführt werden. In jedem Fall zeigen die Simulationen und die Messungen das empfindliche Zu-

sammenspiel zwischen Lebensdauer der T-P Paare und den Linienformen.

Eine weitere interessante Tatsache ist, dass trotz der Erzeugung strahlender Singulett-Exzitonen durch die TPI keine verzögerte Fluoreszenz beobachtet wurde, die mit Triplet-Exzitonen in Verbindung gebracht werden kann. Dies unterstützt die Annahme, dass es sich bei der TPI-induzierten Singulett-Triplet-Umwandlung aufgrund der höheren Lage der Singulett-Zustände um eine energetische Aufwärtskonversion handelt. Die wichtige Frage ist, woher die Energie für die Aufwärtskonversion kommt. Da die $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Umwandlungssignaturen nur während des OLED-Betriebs auftreten, muss die zusätzliche Energie durch das angelegte elektrische Feld und den damit verbundenen/entstehenden Wechselwirkungen⁵⁰ (z. B. Phononenabsorption) bereitgestellt werden. Was jedoch den zusätzlichen EL-Anstieg im transienten Einschaltverhalten verursacht, konnte nicht genau bestimmt werden.

6.2. Duale Emitter bei tiefen Temperaturen

In diesem Abschnitt werden die dual-emittierenden Eigenschaften von DMDB erneut genutzt, um die Singulett-Triplett-Umwandlung zu visualisieren, insbesondere jene, die durch den TPI-Prozess verursacht wird. Zu diesem Zweck wird die DMDB-OLED-Struktur 2 verwendet (siehe Kapitel 4). Durch die Implementierung zusätzlicher Injektions- und Blockadeschichten wird eine hohe Ladungsträgerakkumulation bei niedrigen Temperaturen erreicht, so dass eine starke Annihilation von Triplett-Zuständen durch Ladungen zu erwarten ist.

6.2.1. Messungen an DMDB

Magnetoelektrolumineszenz und Magnetowiderstand

Abbildung 6.17a) zeigt die MR- und MEL-Messung einer DMDB-OLED bei 300 K. Im Feldbereich bis ± 100 mT tritt eine deutliche Antikorrelation zwischen den beiden Emissionen auf: Die Fluoreszenz nimmt zu und die Phosphoreszenz nimmt ab, was mit anderen Veröffentlichungen übereinstimmt³⁴. Bei größeren Magnetfeldern geht die Fluoreszenz jedoch in die Sättigung, wogegen die Phosphoreszenz wieder leicht ansteigt. Die MR ist in der Effektamplitude um den Faktor hundert kleiner als die MEL, was bedeutet, dass die MR nur einen verschwindenden Einfluss auf die Funktionalität der MEL hat. Insgesamt besteht keine Korrelation der MR mit der MEL, was bedeutet, dass die beobachtete Veränderung der Singulett- und Triplett-EL in erster Linie auf Spinnmischprozesse zurückgeführt werden kann³⁴.

Wird die Messung jedoch bei 1.5 K wiederholt, ergibt sich ein anderes Bild (siehe Abbildung 6.17b)). Die Fluoreszenz steigt bei kleinen Magnetfeldern wieder an, aber anstatt in die Sättigung zu gehen, wird die Fluoreszenz unterdrückt und erreicht eine maximale Änderung von -1.7%. Die Phosphoreszenz zeigt eine fast perfekte Antikorrelation dazu und steigt um maximal 0.6% an. Die MR ist im Vergleich zu 300 K fünfmal kleiner und zeigt nur ein scharfes Feature um das Nullfeld, bevor die Sättigung des Magnetfeldefekts erreicht wird. Hier ist wieder zu erkennen, dass MR und MEL in keiner Weise korreliert sind und die MEL-Änderung nicht durch die Widerstandsänderung verursacht wird. Darüber hinaus ist die nahezu perfekte Antikorrelation von Singulett- und Triplett-MEL ein Hinweis darauf, dass die Änderung der Singulett- und Triplett-EL auf denselben Spinnmischprozess zurückzuführen ist. Die HFI kann allein nicht dafür verantwortlich sein, da diese nur im Felbbereich von einigen mT wirkt²⁰². Die TSP und die Δg -Mischung erzeugen auch jeweils eine Antikorrelation von Singulett- und

Triplet-Zuständen, aber diese erfordern höhere magnetische Feldstärken^{25,100} (siehe Kapitel 3 und Kapitel 5). Folglich können auch diese Effekte ausgeschlossen werden. Da bei niedrigen Temperaturen die Lebenszeit von Triplet-Zuständen zunimmt (siehe Probencharakterisierung in Kapitel 4), sind wahrscheinlich TTA und/oder TPI für die MEL verantwortlich.

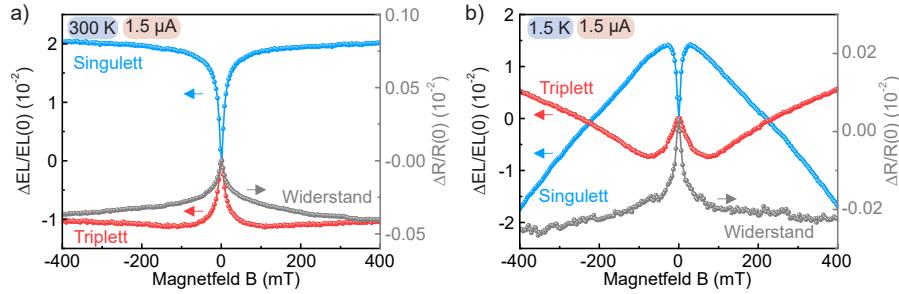


Abbildung 6.17.: Magnetfeldeffekte einer DMDB-OLED bei a) 300 K und b) 1.5 K. Die OLED wird mit einem konstanten Strom von 1.5 μA betrieben. Sowohl bei 300 K als auch bei 1.5 K wird eine Antikorrelation zwischen Singulett- und Triplett-MEL gemessen, jedoch sind die Effektamplituden bei niedrigen Temperaturen invertiert. Der Magnetowiderstand bleibt fast unbeeinflusst und verliert bei tiefen Temperaturen etwas an Stärke.

Untersuchungen zu möglichen Triplet-Annihilationsprozessen

Ein einfacher Vergleich der MEL-Funktionalitäten bei unterschiedlichen Stromdichten erlaubt keine eindeutige Unterscheidung zwischen TTA und TPI, da beide Effekte je nach Filmmorphologie zu ähnlichen MEL-Linienformen führen (siehe Kapitel 3). Die einzige Möglichkeit, zwischen diesen Prozessen zu unterscheiden, besteht darin, das zeitaufgelöste Ein- und Ausschaltverhalten der EL genauer zu betrachten, was in Abbildung 6.18a dargestellt ist. Sowohl im Singulett- als auch im Triplett-Kanal ist zu erkennen, dass beim Einschalten der OLED ein EL-Overshoot sichtbar ist. Die Singulett-Dichte erreicht ihren Gleichgewichtszustand innerhalb weniger μs , während sich die Triplett-Dichte erst nach 200 ms vollständig aufgebaut ist. Nach dem Anregungspuls ist im Singulett-Kanal ein schwaches Nachleuchten von wenigen Mikrosekunden zu beobachten, und im Triplett-Kanal zeigt sich der langsame strahlende Zerfall der Triplett-Exzitonen mit einer Lebensdauer von etwa 230 ms. Da sich die Dichten unabhängig voneinander aufbauen und zerfallen, scheint es keine Prozesse zu geben, die Triplett-Exzitonen explizit in Singulett-Exzitonen umwandeln oder umgekehrt. Die Tatsache, dass sich der Singulett-Zerfall durch ein externes elektrisches

Feld beeinflussen lässt (siehe Abbildung 6.18b), weist wieder auf eine hohe Ladungsträgerakkumulation in der DMDB-OLED hin^{73,145,170–176}.

Darüber hinaus zeigt Abbildung 6.19b), dass sich die Triplett-Lebensdauer nur ge-

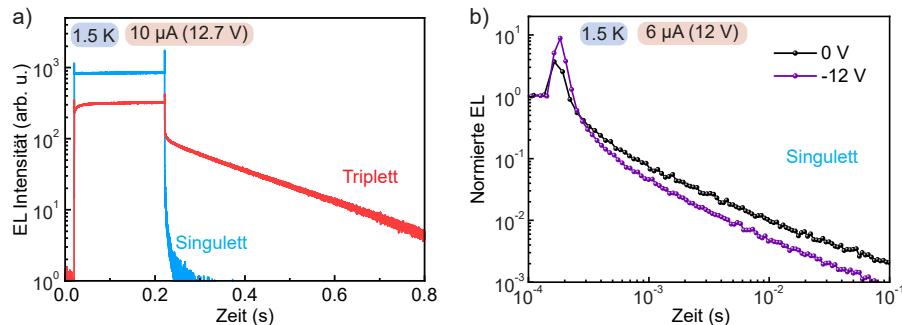


Abbildung 6.18.: Transientes EL-Ein- und Ausschaltverhalten einer DMDB-OLED bei 1.5 K. a) Spektral aufgelöste transiente EL über den gesamten Anregungspuls von 200 ms Dauer einschließlich der damit verbundenen Zerfallsdynamik. b) Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf die Singulett-Zerfallsdynamik.

ringfügig ändert, wenn die Anregungsspannung erhöht wird. Es fällt jedoch auf, dass die Intensität des Triplett-Nachleuchtens mit zunehmender Spannung abnimmt, was auf die Vernichtung von Triplett-Exzitonen durch Ladungsträger hindeutet^{44,203}. Im Gegensatz dazu ist die Dynamik des Singulett-Nachleuchtens, dargestellt in Abbildung 6.19a, im Wesentlichen unabhängig von der Anregungsspannung, aber die Höhe des Ausschaltpeaks nimmt mit steigender Spannung ab. Diese Beobachtungen lassen sich wieder durch eine Ladungsträgerakkumulation an internen Energiebarrieren erklären.

Aus den transienten Messungen folgt, dass in der hier verwendeten DMDB-OLED die Triplett-Exzitonen durch TPI annihielt werden und demzufolge die gemessene MEL als eine Signatur der TPI-induzierten Triplett-Singulett-Umwandlung verstanden werden sollte.

Stromabhängigkeit der MEL und MR

Der Einfluss der Stromstärke auf die MEL und MR ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Bei sehr niedrigen Stromstärken wird immer eine Antikorrelation zwischen Singulett und Triplett-MEL beobachtet und in der MR ist nur ein scharfes Feature um das Nullfeld zu beobachten. Erhöht man nun den Strom, so lassen sich folgende Beobachtungen machen:

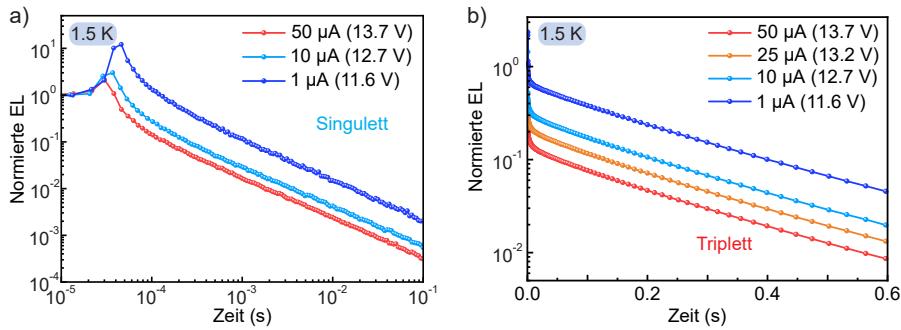


Abbildung 6.19.: Abhängigkeit des EL-Ausschaltverhaltens einer DMDB-OLED von der Anregungsspannung. Alle Daten sind auf die entsprechende EL-Intensität im stationären Zustand normiert. Die Dauer des Anregungspulses beträgt 200 ms. a) Fluoreszenz. Die Form des Singulett-Zerfalls ist unabhängig von der Anregungsspannung und wird durch Rekombination akkumulierter Ladungen verursacht. b) Phosphoreszenz. Die Triplett-Lebensdauer ist unabhängig von der Anregungsspannung, aber die Intensität des Nachleuchtens wird bei hohen Spannungen schwächer, was bedeutet, dass Triplett-Zustände durch Ladungen annihielt werden.

Singulett: Die Fluoreszenz wird stärker unterdrückt, während sich die MEL-Funktionalität ändert und schmäler wird.

Triplett: Mit steigender Stromstärke invertiert sich die Effektamplitude und die MEL der Phosphoreszenz wird zu einer monoton fallenden Funktion. Dabei nehmen die Effektamplituden zu und die MEL-Kurven werden breiter.

MR: Bei 1 μA ist in der MR nur ein schmales Feature um das Nullfeld herum zu beobachten. Je höher der Strom ist, desto ausgeprägter wird der Magnetfeldeffekt des Widerstands. Dies geht mit einer Änderung der MR-Funktionalität einher. Bei hohen Strömen bilden sich lokale Minima bei ± 80 mT.

Bei hohen Strömen zeigen Fluoreszenz und MR eine Antikorrelation, während die Triplett-Emission mit zunehmendem Magnetfeld monoton unterdrückt wird. Eine solche Änderung der Triplett- und Singulett-EL-Intensität kann nicht durch einfache Spinnischprozesse verursacht werden, da diese immer eine Antikorrelation zwischen den Singulett- und Triplett-Dichten verursachen. Auffällig ist auch, dass keine der beiden MELs mit der MR korreliert, was bedeutet, dass die EL-Magnetfeldeffekte nicht durch reine Transporteffekte verursacht werden können. Bis jetzt wurde nicht

berücksichtigt, dass die TPI auch einen Magnetfeldeffekt im MR verursachen kann^{22,39,40,42,200}. Die Annihilation von Triplett-Exzitonen kann auch zu freien Ladungsträgern führen, die die Leitfähigkeit erhöhen und damit den Widerstand senken (siehe auch Kapitel 2). Wie bei der TPI-induzierten $|S\rangle$ - $|T\rangle$ -Konversion können nur T-P Paare mit einer Dublett-Spinnkonfiguration annihielt werden, was zu einer Antikorrelation zwischen Triplett-MEL und MR führt. Bei hohen Strömen werden nun mehr Triplett-Exzitonen und frei bewegliche Ladungen erzeugt, was zu einer effizienteren Annihilation von Triplett-Exzitonen führt^{44,203,204}. Wird zusätzlich der Ladungstransport durch die TPI dominiert, so wird die MR-Linienform durch die (inverse) magnetfeldabhängige Dichte der Dublett-T-P Paare bestimmt. Die transienten Messungen belegen ebenfalls, dass bei hohen Strömen die TPI zunimmt, da bei hohen Spannungen die Phosphoreszenzintensität stark unterdrückt wird und keine TTA auftritt.

Die große Frage, die bleibt, ist, was die Magnetfeldabhängigkeit der Phosphoreszenz verursacht. Wenn die Magnetfeldabhängigkeit in erster Linie durch den TPI-Prozess bestimmt würde, müsste es eine Antikorrelation zwischen Singulett- und Triplett-Exzitonen geben (siehe Abbildung 6.17 b)). Da jedoch auch keine Korrelation zwischen MR und Triplett-MEL beobachtet wird, kann ein Einfluss der MR ebenfalls ausgeschlossen werden. Es ist möglich, dass eine spektrale Leckage dafür verantwortlich ist. Obwohl optische Filter verwendet werden, um Fluoreszenz und Phosphoreszenz spektral zu trennen, besteht immer das Problem, dass sich Fluoreszenz und Phosphoreszenz dennoch spektral überlappen (siehe Abbildung 5.6). Da die Phosphoreszenz bei hohen Strömen stark unterdrückt wird, wird das detektierte Signal im Triplettkanal zunehmend von der Fluoreszenz dominiert. Infolgedessen wird die Triplett-MEL teilweise durch die Singulett-MEL verzerrt, und es ergibt sich eine Korrelation zwischen den beiden Emissionen.

6.2.2. Zusammenfassung: Duale Emitter

Obwohl eine Antikorrelation zwischen Singulett- und Triplett-Emission beobachtet werden konnte, ließen sich durch einen einfachen Vergleich der beiden MEL-Funktionalitäten keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Spinnmischprozess ziehen. Da TTA und TPI zu ähnlichen Magnetfeldabhängigkeiten der EL (siehe Kapitel 3) je nach Filmmorphologie führen, musste eine detaillierte Analyse des Ein- und Ausschaltverhaltens der OLED durchgeführt werden. Obwohl die Intensität der Phosphoreszenz mit zunehmender Anregungsspannung abnimmt, wird die Triplett-Lebensdauer nicht

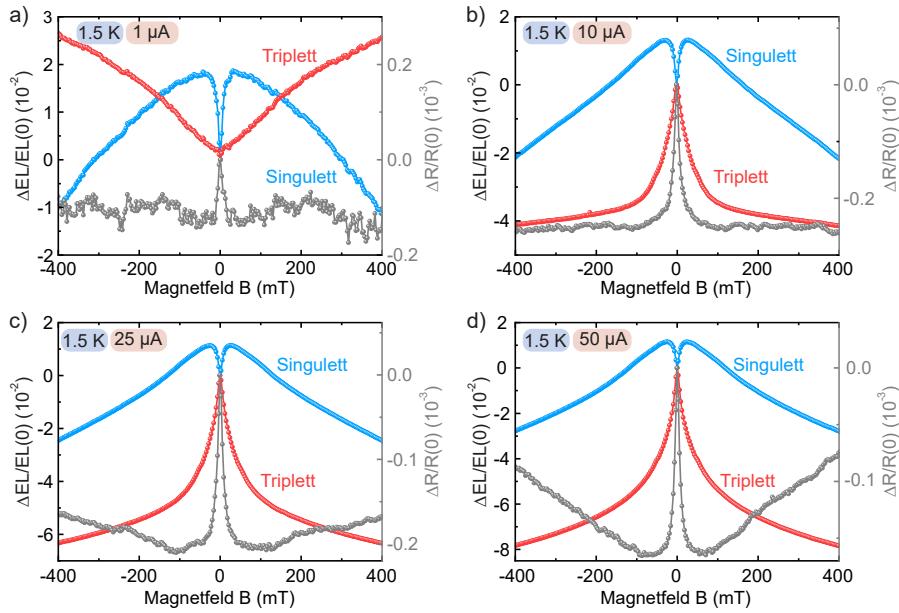


Abbildung 6.20.: Stromabhängigkeit des Magnetowiderstands, der Singulett- und der Triplet-MEL einer DMDB-OLED bei tiefen Temperaturen. a) 1 μ A. b) 10 μ A. c) 25 μ A. d) 50 μ A. Bei hohen Strömen wird keine Antikorrelation mehr zwischen Singulett- und Triplet-MEL mehr beobachtet, während sich im Magnetowiderstand lokale Minima bei ± 80 mT bilden. In c) und d) scheinen Fluoreszenz und MR antikorriert zu sein. Die Messkurven unterscheiden sich zu Abbildung 6.17, da die Messungen an unterschiedlichen DMDB-OLEDs durchgeführt wurden.

beeinflusst, was ein Zeichen für die Annihilation von Triplet-Exzitonen durch Ladungen ist. Wie bei den PPV-Derivaten wurde auch im Singulett-Kanal kein Nachleuchten beobachtet, das mit Triplet-Exzitonen in Verbindung gebracht werden konnte. Dies spiegelt wiederum die Tatsache wider, dass die Triplet-Singulett-Umwandlung durch den TPI-Prozess eine energetische Aufwärtskonversion ist. Darüber hinaus konnte auch eine Modulation des Magnetowiderstands durch den TPI-Prozess beobachtet werden. Der aufmerksame Leser wird bestimmt bemerkt haben, dass für die DMDB-OLED keine TPI-Simulationen gezeigt wurden. Obwohl die beobachteten MEL-Linienformen mit der TPI-Theorie aus Kapitel 3 beschrieben werden können, führen sehr unterschiedliche Parametersätze zu ähnlichen Linienformen, insbesondere hinsichtlich der Filmmorphologie. Sowohl ein amorphes System als auch kristalline (polymerähnliche) Systeme mit $\pi/3 \leq \theta \leq \pi/2$ (was einer vertikalen Orientierung der Moleküle auf dem Substrat entspricht) ergeben nahezu identische Magnetfeldabhängigkeiten. Deswegen

wurden keine Simulation explizit gezeigt. Da DMDB jedoch ein kleines aromatisches Molekül ist, werden sich die einzelnen DMDB-Moleküle höchstwahrscheinlich zufällig anordnen. Durch spektroskopische Ellipsometriemessungen könnte man beispielsweise die molekulare Ordnung bestimmen²⁰⁵ und ein klareres Bild erhalten.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Das große Problem bei einer OLED ist, dass es bisher kaum Bauteile gibt, die einen Wirkungsgrad von 100 % haben. Deshalb ist es wichtig, die Prozesse in einer OLED zu verstehen, die strahlende Zustände erzeugen oder zerstören. Zu diesem Zweck wurde die Magnetfeldabhängigkeit der EL bei niedrigen Temperaturen untersucht, um die Signaturen einzelner Spinnmischprozesse zu identifizieren. Eine große Schwierigkeit bestand darin, funktionierende OLED-Strukturen für die Anwendung bei niedrigen Temperaturen zu entwickeln, da die OLEDs entweder zu ineffizient waren oder den Kühlprozess überhaupt nicht überstanden. Es stellte sich heraus, dass die üblicherweise verwendete mehrschichtige OLED-Struktur starke Triplett-Annihilationsprozesse aufweist, was bedeutet, dass einfache, durch das PP-Modell verursachte Magnetfeldeffekte nicht aufgelöst werden können und die resultierende MEL zu einer Überlagerung verschiedener Prozesse wird. In Kapitel 5 ist es jedoch gelungen, eine vollständige Unterdrückung der Fluoreszenz bei hohen Magnetfeldern zu beobachten, die ausschließlich auf das Auftreten von thermischen Spinpolarisationseffekten zurückzuführen ist. Da die Unterdrückung der Fluoreszenz allein kein Beweis für die Spinpolarisation ist, wurde der Dualemitter DMDB verwendet, mit dem die Änderungen der Singulett- und Triplett-Dichten in Echtzeit verfolgt werden können. Zusätzlich zu den Effekten von TSP wurde auch gezeigt, dass ein weiterer Spinnmischprozess sichtbar wird, nämlich der Δg -Effekt, der wiederum auch die $|S\rangle-|T\rangle$ -Umwandlung beeinflusst. Dariüber hinaus wurde gezeigt, dass bei hohen Stromstärken die MEL-Funktionalitäten von SYPPV- und DMDB-OLEDs durch Triplett-Annihilationsprozesse verzerrt werden.

Da Triplett-Zustände bei niedrigen Temperaturen länger leben und es zu einer stärkeren Ladungakkumulation kommt, wird eine starke Annihilation von Triplett-Exzitonen durch Ladungen erwartet. In Kapitel 6 lag daher der Schwerpunkt auf der polaron-induzierten Aufwärtskonversion, die strahlende Singulett-Exzitonen erzeugt. Die untersuchten PPV-Derivate zeigten eine Vielzahl unterschiedlicher MEL-Linienformen bei niedrigen Magnetfeldern, die nur mit der entwickelten TPI-Theorie aus Kapitel 3 beschrieben werden konnten. Für alle Polymere wurde festgestellt, dass die beobachteten MEL-Funktionalitäten eine Folge der Filmmorphologie sind: langkettige Makromoleküle.

leküle richten sich relativ flach aus, wenn sie auf das Substrat aufgeschleudert werden, und bilden daher keinen vollständig amorphen Film. Mit Hilfe des dualen Emitters konnte eine Antikorrelation zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz nachgewiesen werden, die ebenfalls auf die TPI zurückzuführen ist: Mit zunehmendem Magnetfeld nimmt die TPI-Annihilationsrate ab, so dass die Fluoreszenz/Phosphoreszenz mit zunehmendem Magnetfeld ab- bzw. zunimmt. Darüber hinaus wurden Signaturen der TPI auch im Magnetowiderstand identifiziert.

Die Tatsache, dass in Kapitel 5 die TSP eine nahezu vollständige Spinpolarisation erreichen kann, impliziert jedoch, dass die Signale der paramagnetischen Elektronenspinresonanz bei hohen Feldern und sehr niedrigen Temperaturen enorm werden sollten. Bei den dualen Emittoren sollte dieser Effekt so stark werden, dass die Beleuchtung einer spinpolarisierten OLED mit THz-Strahlung, die mit den Magnet-Dipol-Übergängen der Zeeman-gespaltenen Spinzustände in Resonanz steht, das Singulett-Triplett-Verhältnis und damit die Emissionsfarbe der OLED sichtbar verändert. Eine interessante Frage ist, ob die dramatische elektronische Spinpolarisation auf die Kernspins übertragen werden kann, wie z. B. in Siliziumbauteilen²⁰⁶ oder in Anthracenkristallen²⁰⁷. Die Hyperfeinwechselwirkung könnte zu einer Hyperpolarisierung der Atomkerne führen, was den Niederfeld-Magnetowiderstand und die MEL verändern würde. Angesichts der Trägheit von supraleitenden Magneten, gibt es derzeit keine klare Möglichkeit, die OLED schnell vom Hochfeld- in den Niederfeldbereich zu überführen. Alternativ dazu sollte die kernmagnetische Resonanz unter diesen Bedingungen auch einen nennenswerten Einfluss auf EL haben und einen ergänzenden Zugang zur Hyperfeinwechselwirkung bieten, um die Kernspinpolarisation zu untersuchen¹⁵⁴. Die Fähigkeit zur Hyperpolarisierung der Spins in organischen Halbleitern in Verbindung mit ihren langen Spin-Kohärenzzeiten²⁰⁸ würden sie für die Verwendung als Qubits attraktiv machen²⁰⁹.

Eine große Herausforderung bei dieser Arbeit bestand darin, die einzelnen Spinmischprozesse zu identifizieren, die für die Magnetfeldabhängigkeit der EL verantwortlich sind, da die resultierenden MEL-Linienformen je nach Filmmorphologie sehr ähnlich sein können. Daher ist ein einfacher Vergleich der Funktionalitäten nicht zielführend. Es wurde versucht, die verschiedenen Spinmischprozesse durch die Verwendung von Dual-Emittoren zu ermitteln, aber es gab immer noch Raum für mehrdeutige Interpretationen, insbesondere im Bezug auf die MR und die Tripletemission. Eine Möglichkeit, weitere Einblicke in die Spinphysik einer OLED zu gewinnen, sind optisch oder elektrisch detektierte magnetische Spinresonanzexperimente^{17,210,211}. Durch die resonante Anregung einer OLED durch Mikrowellenstrahlung werden elektronische Übergänge

in der Probe induziert, die sich auf die EL und den Widerstand auswirken. Je nach spinabhängigem Prozess sind unterschiedliche Energien für einen Übergang erforderlich, so dass Annihilationsprozesse (wie TPI und TTA) oder einfache Spin-Flip-Prozesse ihre spezifischen Merkmale (Fingerabdrücke) hinterlassen. Problematisch wird es jedoch, wenn sich diese Merkmale im Resonanzspektrum überlappen, was wiederum zu Unklarheiten über die Natur der spinabhängigen Prozesse führt¹⁷. Eine elegante Methode, um eindeutig zwischen kohärenten und inkohärenten Spinnmischprozessen zu unterscheiden, sind gepulste magnetische Resonanzexperimente^{212,213}, die zeigen können, wie Spins in organischen Halbleitern miteinander und mit der Umgebung interagieren, so dass unterschiedliche Energie- und Zeitskalen entschlüsselt und sogar das Verhalten einzelner Elektronen aufgelöst werden können^{24,28,214}. Bei gepulsten Experimenten werden die Änderungen der Messgrößen unter einem statischen Magnetfeld und einem gepulsten Mikrowellenfeld gemessen, was zu Spinpräzessionen führt. Dadurch kommt es zu spezifischen Rabi-Oszillationen im Strom, Widerstand oder EL, die von dem jeweiligen Spinnmischprozess abhängen. Dabei unterscheidet man zwischen dem sogenannten *Rabi-flopping* und *Rabi-beating*.

Da es sich bei PP um einen schwach gebundenen Zustand, führt eine resonante Mikrowelleneinstrahlung B_1 zu einer Rotation eines einzigen Spins innerhalb des Paars, solange $B_1 < B_{\text{hf}}$ gilt. Diese Präzession führt zu einer einfachen Modulation der Messgröße mit der Rabi-Frequenz γB_1 und wird als *Rabi-flopping* bezeichnet. Übersteigt die Stärke des antreibenden Mikrowellenfeldes B_1 den Wert von B_{hf} , so präzessieren beide Ladungsträger in Phase und es kommt zu einem *Spin-beating* (*Rabi-beating*) mit der doppelten Rabi-Frequenz²¹⁵. So wurden beispielsweise die Austausch- und Hyperfeinwechselwirkungen zwischen rekombinierenden Polaronpaaren und Polaron- und Wasserstoffkernspins quantifiziert^{154,216,217}.

Das Phänomen *Spin-beating* bietet jedoch auch eine Möglichkeit, zwischen verschiedenen Spin-Mechanismen zu unterscheiden, da die Rabi-Frequenzen durch die zugehörigen Spinhamiltonians bestimmt werden. Im Falle der TTA, bei dem zwei stark wechselwirkende Triplet-Exzitonen beteiligt sind, würde man zusätzlich eine Rabi-Nutationsfrequenz bei $2\gamma B_1$ und eine *beating*-Frequenz bei $\sqrt{6}\gamma B_1$ erhalten, wobei letztere auf $\Delta m = \pm 1$ Übergänge innerhalb der fünf Spinzustände von einem stark gekoppelten $S = 2$ -Paar zurückzuführen ist^{111,215} (siehe Abschnitt B.2). Bei der TPI hingegen würde man nur ein einfaches *Rabi-flopping* von einem Spin-1/2-Teilchen und einem Exziton erwarten und keinen *beating*-Effekt aufgrund der schwachen Wechselwirkung beider Spinteilchen²¹⁵. Bei einer starken Wechselwirkung würde aus dem Triplet-Polaron Paar ein Trion werden, wodurch die Spinpräzession des Polarons unterbunden

wird²¹⁸. Da TTA und TPI somit jeweils eine spezifische „Rabi-Signatur“^{24,111,219} aufweisen, sollte es möglich sein, diese und weitere versteckte Prozesse mit Hilfe von gepulsten Experimenten eindeutig zu identifizieren.

A. Asymmetrie in der dipolaren Kopplung zwischen Polaron und Triplet-Exziton

Wie bei der asymmetrischen Austauschwechselwirkung verursacht eine Asymmetrie in der dipolaren Kopplung zwischen einem Polaron und den konstituierenden Ladungen eines Exzitons einen Spin-Flip. Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung stoßen sich gleichartige Ladungen ab, was zu unterschiedlichen Abstandsvektoren zwischen dem positiv geladenen Teil des Exzitons und dem Polaron bzw. zwischen dem negativ geladenen Teil des Exzitons und dem Polaron führt (siehe Abbildung A.1). Mit der Hilfe der Punkt-Punkt Dipolnäherung

$$H_{ss}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar^2} g^2 \mu_b^2 \left[\frac{\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2}{r^3} - \frac{3(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (\text{A.1})$$

ist die resultierende asymmetrische dipolare Spinkopplung zwischen Exziton und Polaron gegeben durch

$$H_{\Delta ss} = H_{ss}^+(\mathbf{r}_1) + H_{ss}^-(\mathbf{r}_2), \quad (\text{A.2})$$

mit $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$. Dabei beschreiben $H_{ss}^+(\mathbf{r}_1)$ und $H_{ss}^-(\mathbf{r}_2)$ die dipolaren Spinwechselwirkungen zwischen dem positiv/negativ geladenem Teil des Exzitons mit dem Polaron. Darüber hinaus wird wieder angenommen, dass die beteiligten Spinteilchen die gleichen g -Faktoren besitzen. $H_{\Delta ss}$ hat nun zur Folge, dass T-P Paare in $|\uparrow S\rangle$ und $|\downarrow S\rangle$ umgewandelt werden können. Das Besondere hier ist nun, dass im Gegensatz zur asymmetrischen Austauschwechselwirkung, auch $|Q\rangle$ -T-P Paare in S-P Paare umgewandelt werden können. Leider lassen sich die Matrixübergangselemente zwischen den beteiligten Spin-Mannigfaltigkeiten für beliebige $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ nicht in eine anschauliche geschlossene Form bringen. Für $\mathbf{r}_1 = (0, 0, z_1)$ und $\mathbf{r}_2 = (0, 0, z_2)$ ergeben sich zum Beispiel die fol-

genden Matrixübergangselemente:

$$\langle S | H_{\Delta ss} | D \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle S | H_{\Delta ss} | Q \rangle = \frac{z_2^3 - z_1^3}{z_1^3 z_2^3} \quad (\text{A.3})$$

mit $z_1 \neq z_2$.

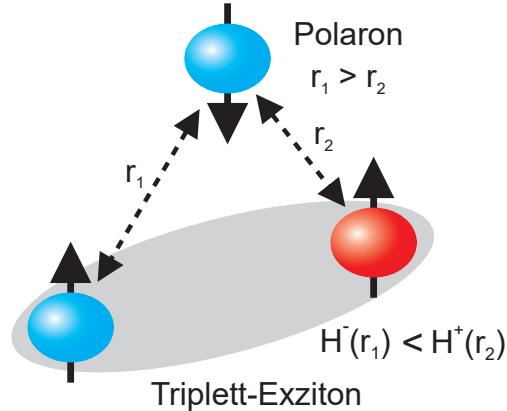


Abbildung A.1.: Asymmetrische Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Exziton und Polaron. Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung ergeben sich unterschiedliche Abstandsvektoren r_1 und r_2 zwischen dem Polaron und dem positiv/negativ geladenen Teil des Exzitons. Positive Ladungen sind in rot und negative Ladungen in blau dargestellt.

B. Spinmatrizen, Projektionsoperatoren und Eigenzustände

In diesem Abschnitt wird kurz erläutert, wie die Spin-Eigenzustände für die verschiedenen Spinnischprozesse bestimmt wurden. Dazu muss man die Kopplung mehrerer Spin-Teilchen verstehen und wissen, wie man den entsprechenden Gesamtspin-Operator \mathbf{S} konstruiert, so dass man am Ende die Eigenvektoren zu den Operatoren S_z und S^2 bestimmen kann.

Um nun die Zustände von gekoppelten Spins und deren Physik zu beschreiben, muss das Tensorprodukt "⊗" eingeführt werden, das ein Produkt zwischen Elementen verschiedener Hilberträume ausdrückt und zu sogenannten Produktzuständen führt. Für ein System aus N Spinteilchen ist der Produktzustand Ψ gegeben durch

$$\Psi = \psi(1) \otimes \psi(2) \otimes \psi(3) \otimes \dots \otimes \psi(N) \quad (\text{B.1})$$

mit $\psi(i)$ der Spinwellenfunktion der einzelnen Teilchen. Für ein Spin-1/2 Teilchen lauten die möglichen Spinwellenfunktionen $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$.

Die Addition mehrerer Spin-Teilchen funktioniert auf die gleiche Weise wie die Addition eines beliebigen Drehimpulses, d.h es gilt

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i, \quad (\text{B.2})$$

wobei N die Anzahl der Elektronen beschreibt und \mathbf{s}_i der zu dem i ten Teilchen gehörende Spinvektor ist. Wichtig ist, dass \mathbf{s}_i mathematisch so konstruiert sein muss, dass der Spinoperator auf seinen Spin-Unterraum wirkt. Wie das genau funktioniert, wird im Folgenden anhand der in der Arbeit verwendeten Spinsysteme erläutert.

B.1. Kopplung zweier Spin-1/2 Teilchen

Der Spin eines Elektrons \mathbf{s} wird mathematisch durch einen Vektor ausgedrückt, dessen Komponenten Matrizen sind

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad (\text{B.3})$$

wobei der Vektor $\boldsymbol{\sigma}$ die sogenannten Pauli-Matrizen $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ enthält:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.4})$$

Dabei ist \hbar das Plancksche Wirkungsquantum. Durch die Addition zweier Spin-1/2 Teilchen lassen sich insgesamt vier Paarzustände bilden:

$$|\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (\text{B.5})$$

$$|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle \quad (\text{B.6})$$

$$|\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle \quad (\text{B.7})$$

$$|\downarrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (\text{B.8})$$

$$(\text{B.9})$$

Als nächstes muss der Gesamtspinoperator \mathbf{S} aufgestellt werden. Er wird so konstruiert, dass die einzelnen Operatoren in ihrem jeweiligen Unterraum wirken,

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2} + \mathbb{1}_{2 \times 2} \otimes \mathbf{s}_2. \quad (\text{B.10})$$

Dabei ist $\mathbb{1}_{2 \times 2}$ die dazugehörige Einheitsmatrix des jeweiligen Spinunterraums von Teilchen 1 und Teilchen 2. Der Index von $\mathbb{1}_{2 \times 2}$ gibt die Dimension der Matrix an. Analog dazu können nun die Gesamtspin-Komponente in z-Richtung

$$S_z = s_{1,z} \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2} + \mathbb{1}_{2 \times 2} \otimes s_{2,z}. \quad (\text{B.11})$$

und der Operator S^2

$$S^2 = (\mathbf{s}_1 \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2} + \mathbb{1}_{2 \times 2} \otimes \mathbf{s}_2)^2 \quad (\text{B.12})$$

berechnet werden. In Tabelle B.1 sind die resultierenden Eigenzustände von S^2 und S_z dargestellt und man erhält einen Singulett-Zustand und drei Tripletz-Zustände. Mit Hilfe der gefundenen Eigenvektoren können nun die Projektionsoperatoren in den jeweiligen Spin-Unterraum formuliert werden. Für die Projektion in den Singulett-Unterraum erhält man

$$\Pi_S = |S\rangle \langle S| \quad (\text{B.13})$$

und für den Tripletz-Unterraum

$$\Pi_T = |T_+\rangle \langle T_+| + |T_0\rangle \langle T_0| + |T_-\rangle \langle T_-|. \quad (\text{B.14})$$

Zustand	Multiplizität	m_S	$ \text{Elektron}\rangle \otimes \text{Loch}\rangle$
$ S\rangle$	Singulett	0	$\sqrt{\frac{1}{2}} (\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$
$ T_+\rangle$	Tripletz	1	$ \uparrow\uparrow\rangle$
$ T_0\rangle$	Tripletz	0	$\sqrt{\frac{1}{2}} (\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$
$ T_-\rangle$	Tripletz	-1	$ \downarrow\downarrow\rangle$

Tabelle B.1.: Spin-Eigenzustände durch Kopplung zweier Spin-1/2 Teilchen.

B.2. Tripletz-Polaron Annihilation

Bei der TPI koppeln insgesamt drei Spin-1/2 Teilchen, was zu acht möglichen Produktzuständen führt. In der Polaron-Exziton Basis lauten diese

$$|\uparrow T_+\rangle \quad |\uparrow T_0\rangle \quad |\uparrow T_-\rangle \quad |\uparrow S\rangle \quad (\text{B.15})$$

$$|\downarrow T_+\rangle \quad |\downarrow T_0\rangle \quad |\downarrow T_-\rangle \quad |\downarrow S\rangle. \quad (\text{B.16})$$

Der daraus resultierende Hilbertraum hat eine Dimension von 8×8 . Mit Hilfe des Tensorprodukts lassen sich S_z und S^2 ausdrücken durch

$$S_z = s_{1,z} \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2} \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2} + \mathbb{1}_{2 \times 2} \otimes s_{2,z} \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2} + \mathbb{1}_{2 \times 2} \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2} \otimes s_{z,3} \quad (\text{B.17})$$

$$S^2 = (\mathbf{s}_1 \otimes \mathbb{1} \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \mathbf{s}_2 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \mathbb{1} \otimes \mathbf{s}_3)^2. \quad (\text{B.18})$$

Durch Diagonalisierung von S_z und S^2 können die Eigenvektoren wieder bestimmt werden und man erhält insgesamt 8 Eigenzustände (siehe Tabelle B.2): Zwei S-P-Paare mit einer Dublett-Konfiguration, zwei T-P-Paare mit einer Dublett-Konfiguration und vier T-P-Paare mit einer Quartett-Konfiguration. Nun können die Projektionsoperatoren wieder formuliert werden:

$$\text{Dublett (nichtstrahlend)} : \quad \Pi_D = |D_1\rangle\langle D_1| + |D_2\rangle\langle D_2| \quad (\text{B.19})$$

$$\text{Dublett (strahlend)} : \quad \Pi_S = |S_1\rangle\langle S_1| + |S_2\rangle\langle S_2|$$

$$\text{Quartett} : \quad \Pi_Q = |Q_1\rangle\langle Q_1| + |Q_2\rangle\langle Q_2| + |Q_3\rangle\langle Q_3| + |Q_4\rangle\langle Q_4|$$

Zustand	Multiplizität	m_S	$ \text{Polaron}\rangle \otimes \text{Singulett/Triplett}\rangle$
$ Q_1\rangle$	Quartett	$\frac{3}{2}$	$ \uparrow T_+\rangle$
$ Q_2\rangle$	Quartett	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} \uparrow T_0\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} \downarrow T_+\rangle$
$ Q_3\rangle$	Quartett	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \uparrow T_-\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \downarrow T_0\rangle$
$ Q_4\rangle$	Quartett	$-\frac{3}{2}$	$ \downarrow T_-\rangle$
$ D_1\rangle$	Dublett	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \uparrow T_0\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \downarrow T_+\rangle$
$ D_2\rangle$	Dublett	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} \uparrow T_-\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \downarrow T_0\rangle$
$ S_1\rangle$	Dublett	$\frac{1}{2}$	$ \uparrow S\rangle$
$ S_2\rangle$	Dublett	$-\frac{1}{2}$	$ \downarrow S\rangle$

Tabelle B.2.: Spin-Eigenzustände der Triplett-Polaron-Wechselwirkung

B.3. Triplet-Triplet Annihilation

Für die Beschreibung der Triplet-Triplet-Wechselwirkung sind eigentlich vier Spin-1/2-Teilchen notwendig, was eine gewisse Komplexität mit sich bringt. Nun ist es vorteilhaft, nicht die einzelnen Spins zu betrachten, sondern jeweils zwei Spins zu einem Triplet-Exziton zusammenzufassen. Damit reduziert sich die TTA auf ein effektives Zwei-Teilchen-Problem, bei dem zwei Spin-1-Teilchen gekoppelt werden. Die resultierenden Produktzustände lauten in der Triplet-Triplet-Basis:

$$|T_+T_+\rangle \quad |T_+T_0\rangle \quad |T_+T_-\rangle \quad (B.20)$$

$$|T_0T_+\rangle \quad |T_0T_0\rangle \quad |T_0T_-\rangle \quad (B.21)$$

$$|T_-T_+\rangle \quad |T_-T_0\rangle \quad |T_-T_-\rangle \quad (B.22)$$

Als nächstes werden die kartesischen Komponenten ein Spin-Vektors für $S=1$ benötigt:

$$S_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (B.23)$$

Jetzt kann der Gesamtspinvektor berechnet werden und die Operatoren S_z und S^2 lassen sich ausdrücken durch

$$S_z = s_{1,z} \otimes \mathbb{1}_{3 \times 3} + \mathbb{1}_{3 \times 3} \otimes s_{2,z}. \quad (B.24)$$

$$S^2 = (\mathbf{s}_1 \otimes \mathbb{1}_{3 \times 3} + \mathbb{1}_{3 \times 3} \otimes \mathbf{s}_2)^2 \quad (B.25)$$

Der resultierende Gesamtspin beträgt nun 2, was zu insgesamt neun Eigenzuständen führt, die in Tabelle B.3 dargestellt sind. Es ergeben sich fünf Quintett-Zustände, drei Triplet-Zustände und ein Singulett-Zustand. Nun können die Projektionsoperatoren wieder formuliert werden:

$$\text{Singulett :} \quad \Pi_S = |S\rangle \langle S| \quad (B.26)$$

$$\text{Triplet :} \quad \Pi_T = |T_1\rangle \langle T_1| + |T_2\rangle \langle T_2| + |T_3\rangle \langle T_3|$$

$$\text{Quintett :} \quad \Pi_{QT} = \sum_{i=-2}^2 |QT_i\rangle \langle QT_i|.$$

Zustand	Multiplizität	m_S	$ \text{Triplet}\rangle \otimes \text{Triplet}\rangle$
$ S\rangle$	Singulett	0	$\sqrt{\frac{1}{3}} (T_+T_-\rangle + T_-T_+\rangle + T_0T_0\rangle)$
$ T_1\rangle$	Triplet	1	$\sqrt{\frac{1}{2}} (T_0T_+\rangle + T_+T_0\rangle)$
$ T_2\rangle$	Triplet	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} \uparrow T_-\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \downarrow T_0\rangle$
$ T_3\rangle$	Triplet	-1	$\sqrt{\frac{1}{2}} (T_0T_-\rangle + T_-T_0\rangle)$
$ QT_2\rangle$	Quintett	2	$ T_+T_+\rangle$
$ QT_1\rangle$	Quintett	1	$\sqrt{\frac{1}{2}} (T_+T_0\rangle + T_+T_0\rangle)$
$ QT_0\rangle$	Quintett	0	$\sqrt{\frac{1}{6}} (T_+T_-\rangle + 2 T_0T_0\rangle + T_-T_+\rangle)$
$ QT_{-1}\rangle$	Quintett	-1	$\sqrt{\frac{1}{2}} (T_-T_0\rangle + T_-T_0\rangle)$
$ QT_{-2}\rangle$	Quintett	-2	$ T_-T_-\rangle$

Tabelle B.3.: Spin-Eigenzustände der Triplet-Triplet Annihilation. Hinweis: Die Indizes der Triplet-Produktzustände stehen hier nicht für die z-Komponente des Gesamtspins.

C. Fitparameter für die Hochfelddaten

Für die Beschreibung der reinen MEL-Linienform durch die TSP, wurden folgende Fitfunktionen verwendet

$$MEL_S^{TSP}(B) = \frac{P_S(B)}{P_S(0)} = 4 \cdot P_S(B) \quad (C.1)$$

$$MEL_T^{TSP}(B) = \frac{P_T(B)}{P_T(0)} = \frac{4}{3} \cdot (1 - P_S) \quad (C.2)$$

unter der Annahme, dass bei Nullfeld die Singulett- und Triplet-Exzitonen im Verhältnis 1:3 gebildet werden. Dabei beschreibt P_S die TSP-induzierte Magnetfeldabhängigkeit der Singulett-Dichte und ist analog zu Gleichung 2.46 in Kapitel 2 definiert. Der einzige freie Fitparameter ist τ_c/τ_s .

Um die Δg -Mischung bei hohen Feldern in der MEL zu beschreiben, wird eine leicht modifizierte Variante der phänomenologischen Anpassungsfunktionen aus Unterabschnitt 3.2.3 benutzt:

$$MEL_S(B) = 4(P_\uparrow - P_\uparrow^2) + 4\alpha \cdot \frac{B^2}{\Delta B_{\Delta g}^2 + B^2} + d_S \quad (C.3)$$

$$MEL_T(B) = \frac{4}{3}(1 - P_\uparrow + P_\uparrow^2) - \frac{4\alpha}{3} \cdot \frac{B^2}{\Delta B_{\Delta g}^2 + B^2} + d_T. \quad (C.4)$$

Hier berücksichtigt d den effektiven Beitrag von Niederfeld-Effekten (TTA, TPI, HFI), die bei Feldern unter 800 mT relevant sind. Die extrahierten Parameter sollten jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da Gl. (7) und (8) lediglich phänomenologische Ausdrücke sind. Aufgrund der fehlenden Sättigung der Δg -Mischung führen unterschiedlich breite Lorentzkurven zu ähnlichen Linienformen, wodurch $\Delta B_{\Delta g}$ nicht eindeutig bestimmt werden kann. Die beiden Ausdrücke werden hauptsächlich verwendet, um den relativen Beitrag von TSP aus den MEL-Daten abzuschätzen.

Die Fitparameter für die im Haupttext dargestellten MEL-Daten sind in den Tabellen C.1-C.4 aufgeführt.

Temperatur	1.5 K	2.5 K	4.2 K	10 K	22 K
τ_c/τ_s	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7

Stromstärke	550 nA	800 nA	1000 nA	3000 nA
τ_c/τ_s	5.6	2.1	1.0	0.4

Tabelle C.1.: Fitparameter für die SYPPV-OLED Datensatz in Abbildung 5.1a,b. Die Parameter für die Temperatur- (oben) und die Stromabhängigkeit (unten) wurden durch Anpassung mit Gleichung 2.46 erhalten.

Panel links	Fluoreszenz	Phosphoreszenz
τ_c/τ_s	4.19	4.00

Panel rechts	Fluoreszenz	Phosphoreszenz
τ_c/τ_s	0.98	0.90
$\Delta B_{1/2}$ (T)	2.37	4.13
α	0.16	0.20
d	0.00	0.02

Tabelle C.2.: Fitparameter für Abbildung 5.6. Die Parameter in a) wurden mit Hilfe von Gleichung 2.46 und Gleichung 2.47 bestimmt. In b) wurden die modifizierten Fit-Funktionen [Gleichung 3.16 und Gleichung 3.17] verwendet.

Fluoreszenz	2 μ A	10 μ A	100 μ A
τ_c/τ_s	1.00	0.57	0.33
$\Delta B_{1/2}$ (T)	53.00	7.27	7.20
α	0.95	0.09	0.09
d_S	-0.025	-0.01	-0.03

Phosphoreszenz	2 μ A	10 μ A	100 μ A
τ_c/τ_s	0.73	0.60	0.39
$\Delta B_{1/2}$ (T)	60.31	31.14	8.97
α	0.99	0.36	0.04
d_T	0.03	0.02	0.00

Tabelle C.3.: Fitparameter für die MEL-Stromabhängigkeit von DMDB in Abbildung 5.7a,b. Die Parameter wurden durch Anpassung von Gleichung 3.16 und Gleichung 3.17 extrahiert.

Fluoreszenz	1.5 K	5 K	10 K
τ_c/τ_s	0.57	1.26	0.45
$\Delta B_{1/2}$ (T)	7.27	8.15	31.44
α	0.09	0.02	0.28
d_s	-0.01	-0.05	-0.01

Phoshoreszenz	1.5 K	5 K	10 K
τ_c/τ_s	0.60	0.57	0.61
$\Delta B_{1/2}$ (T)	31.14	2.42	4.85
α	0.36	0.02	0.01
d_T	0.02	0.01	0.01

Tabelle C.4.: Fitparameter für die MEL-Temperaturabhängigkeit von DMDB in Abbildung 5.7c,d. Die Parameter wurden durch Anpassung von Gleichung 3.16 und Gleichung 3.17 extrahiert.

D. Diskussion über mögliche Auswirkungen der Jouleschen Erwärmung

Da der Ladungstransport und die Ladungsinjektion thermisch unterstützt werden, sind für den Betrieb einer OLED bei niedrigen Temperaturen hohe Spannungen erforderlich, was die Joulesche Erwärmung zu einem potenziellen Problem macht. Bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden die Bauteile durch verdampfendes Helium gekühlt, wodurch variable Temperaturen erreicht werden können. Die Kühlleistung des Kryostaten beträgt zwar 1 mW, aber sowohl der Heliumgasstrom durch die Probenkammer als auch die thermische Kopplung der Probe an den Kühlfinger haben einen erheblichen Einfluss auf die Kühlleistung. Insbesondere muss der Wärmetransport auch durch ein Glassubstrat erfolgen. Daher ist es fraglich, ob die Probe tatsächlich die gewünschte Temperatur erreicht. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, besteht darin, die dynamische Gasaustauschkühlung des Kryostaten mit der direkten Kühlung der OLED durch Eintauchen in flüssiges Helium zu vergleichen. Glücklicherweise können mit dem hier verwendeten Kryostat auch feste Temperaturen von 4.2 K und 1.5 K erreicht werden, bei denen die Probe vollständig in flüssiges Helium eingetaucht ist, entweder bei Atmosphärendruck oder unter Vakuum. Unter diesen Bedingungen befindet sich die OLED in direktem Kontakt mit dem Helium, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Wärmeeintrag durch die OLED vollständig kompensiert wird und die Temperatur der OLED gleich der des Heliumbades ist. Durch den direkten Vergleich der EL-Messung im flüssigem Helium mit der gasgekühlten EL-Messung kann bestätigt werden, dass die Gaskühlung sowohl für SYPPV- als auch für DMDB-OLEDs funktioniert (siehe Abbildung D.1). Die Tatsache, dass bei den SYPPV-Daten die extrahierten Temperaturen aus dem TSP-Fit nahezu perfekt mit den eingestellten Temperaturen des Kryostaten übereinstimmen, ist ein weiteres Indiz dafür, dass sich die OLED im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet.

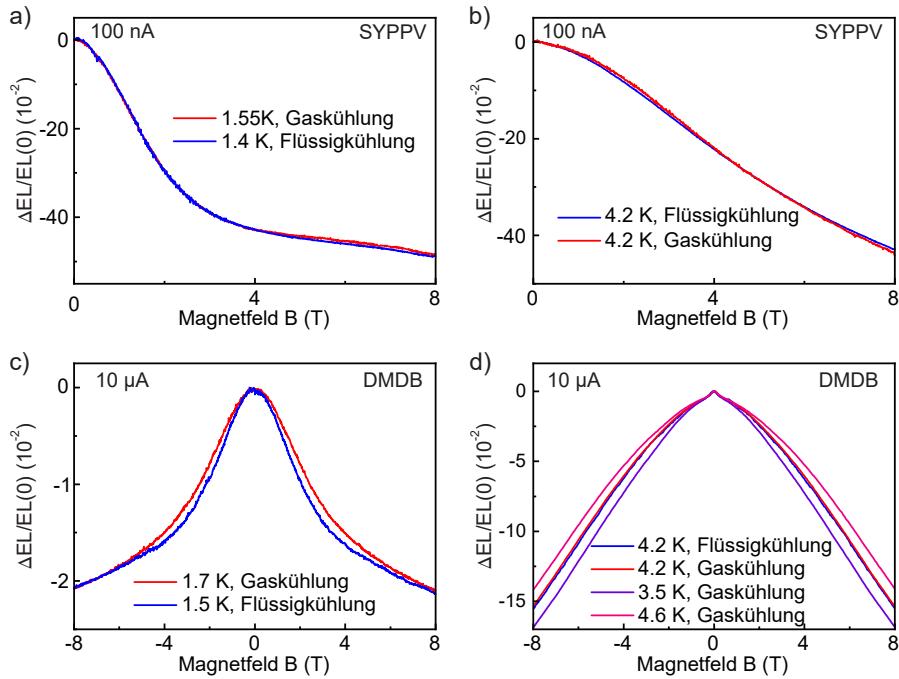


Abbildung D.1.: Vergleich der Gas- mit der Flüssigkühlmethode. In a) und b) ist der Vergleich beider Kühlmethoden für eine SYPPV-OLED bei 1.5 K und 4.2 K dargestellt. Die Wärmeleistung der SYPPV beträgt circa 700 nW. In c) und d) ist der Vergleich beider Kühlmethoden für eine DMDB-OLED bei 1.5 K und 4.2 K dargestellt. Die Wärmeleistung der DMDB-OLED beträgt circa 260 μ W. In d) sind zusätzliche Temperaturmessungen bei 3.5 K und 4.6 K gezeigt, die nochmals bestätigen, dass die Gaskühlmethode funktioniert.

Literaturverzeichnis

- ¹B. Friedrich und D. Herschbach, „Stern and Gerlach: How a Bad Cigar Helped Reorient Atomic Physics“, *Phys. Today* **56**, 53–59 (2003).
- ²S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. Von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova und D. M. Treger, „Spintronics: A spin-based electronics vision for the future“, *Science* **80** **294**, 1488–1495 (2001).
- ³H. Middleton, R. D. Black, B. Saam, G. D. Cates, G. P. Cofer, R. Guenther, W. Happer, L. W. Hedlund, G. Alan Johnson, K. Juvan und J. Swartz, „MR Imaging with Hyperpolarized ³He Gas“, *Magn. Reson. Med.* **33**, 271–275 (1995).
- ⁴J. R. Petta, A. C. Johnson, J. M. Taylor, E. A. Laird, A. Yacoby, M. D. Lukin, C. M. Marcus, M. P. Hanson und A. C. Gossard, „Coherent Manipulation of Coupled Electron Spins in Semiconductor Quantum Dots“, *Science* **80** **309**, 2180–2184 (2005).
- ⁵D. H. Madison, V. D. Kravtsov und S. Mazevet, „Role of exchange scattering in spin-dependent (e,2e) collisions“, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **31** (1998).
- ⁶M. A. Baldo, D. F. O’Brian, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson und S. R. Forrest, „Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices“, *Nature* **395**, 151 (1998).
- ⁷T. Scharff, W. Ratzke, J. Zipfel, P. Klemm, S. Bange und J. M. Lupton, „Complete polarization of electronic spins in OLEDs“, *Nat. Commun.* **12**, 1–8 (2021).
- ⁸C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest und M. E. Thompson, „High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials“, *Applied Physics Letters* **77**, 904–906 (2000).
- ⁹M. A. Baldo, M. E. Thompson und S. R. Forrest, „High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer“, *Nature* **403**, 750–753 (2000).
- ¹⁰S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem und K. Leo, „White organic light-emitting diodes: Status and perspective“, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1245–1293 (2013).

- ¹¹X. Yang, X. Xu und G. Zhou, „Recent advances of the emitters for high performance deep-blue organic light-emitting diodes“, *J. Mater. Chem.*, 913–944 (2015).
- ¹²D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar und J. P. Spindler, „Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes“, *J. Appl. Phys.* **106** (2009).
- ¹³D. Y. Kondakov, „Triplet-triplet annihilation in highly efficient fluorescent organic Light-Emitting Diodes: Current state and future outlook“, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **373** (2015).
- ¹⁴V. Jankus, C.-J. Chiang, F. Dias und A. P. Monkman, „Deep Blue Exciplex Organic Light-Emitting Diodes with Enhanced Efficiency; P-type or E-type Triplet Conversion to Singlet Excitons?“, *Advanced Materials* **25**, 1455–1459 (2013).
- ¹⁵H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura und C. Adachi, „Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence“, *Nature* **492**, 234–238 (2012).
- ¹⁶H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata und C. Adachi, „Purely organic electroluminescent material realizing 100% conversion from electricity to light“, *Nat. Commun.* **6**, 8476 (2015).
- ¹⁷J. Shinar, „Optically detected magnetic resonance studies of luminescence-quenching processes in π -conjugated materials and organic light-emitting devices“, *Laser Photonics Rev.* **6**, 767–786 (2012).
- ¹⁸M. Hasan, S. Saggar, A. Shukla, F. Bencheikh, J. Sobus, S. K. McGregor, C. Adachi, S. C. Lo und E. B. Namdas, „Probing polaron-induced exciton quenching in TADF based organic light-emitting diodes“, *Nat. Commun.* **13**, 093719 (2022).
- ¹⁹D. Hertel, H. Bässler, R. Guentner und U. Schert, „Triplet-triplet annihilation in a poly(fluorene)-derivative“, *J. Chem. Phys.* **115**, 10007–10013 (2001).
- ²⁰V. Ahmad, J. Sobus, M. Greenberg, A. Shukla, B. Philippa, A. Pivrikas, G. Vamvounis, R. White, S. C. Lo und E. B. Namdas, „Charge and exciton dynamics of OLEDs under high voltage nanosecond pulse: towards injection lasing“, *Nat. Commun.* **11** (2020).
- ²¹Q. Peng, A. Obolda, M. Zhang und F. Li, „Organic light-emitting diodes using a neutral π radical as emitter: The emission from a doublet“, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 7091–7095 (2015).

- ²²A. Obolda, Q. Peng, C. He, T. Zhang, J. Ren, H. Ma, Z. Shuai und F. Li, „Triplet–Polaron-Interaction-Induced Upconversion from Triplet to Singlet: a Possible Way to Obtain Highly Efficient OLEDs“, *Adv. Mater.* **28**, 4740–4746 (2016).
- ²³Y. Meng, X. J. Liu, B. Di und Z. An, „Recombination of polaron and exciton in conjugated polymers“, *J. Chem. Phys.* **131** (2009).
- ²⁴T. L. Keevers, W. J. Baker und D. R. McCamey, „Theory of exciton-polaron complexes in pulsed electrically detected magnetic resonance“, *Phys. Rev. B* **91**, 1–12 (2015).
- ²⁵J. Wang, A. Chepelianskii, F. Gao und N. C. Greenham, „Control of exciton spin statistics through spin polarization in organic optoelectronic devices“, *Nat. Commun.* **3**, 1–6 (2012).
- ²⁶Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny und J. Shi, „Giant magnetoresistance in organic spin-valves“, *Nature* **427**, 821–824 (2004).
- ²⁷V. Dediu, M. Murgia, F. Matacotta, C. Taliani und S. Barbanera, „Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor“, *Solid State Communications* **122**, 181–184 (2002).
- ²⁸C. Boehme und J. M. Lupton, „Challenges for organic spintronics“, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 612–615 (2013).
- ²⁹S. A. Crooker, M. Furis, X. Lou, C. Adelmann, D. L. Smith, C. J. Palmstrøm und P. A. Crowell, „Applied physics: Imaging spin transport in lateral ferromagnet/semiconductor structures“, *Science* **80** *309*, 2191–2195 (2005).
- ³⁰A. J. Schellekens, W. Wagemans, S. P. Kersten, P. A. Bobbert und B. Koopmans, „Microscopic modeling of magnetic-field effects on charge transport in organic semiconductors“, *Phys. Rev. B* **84**, 1–12 (2011).
- ³¹D. Nikiforov und E. Ehrenfreund, „Magnetic Field Effects of Charge Transfer Excitons in Organic Semiconductor Devices“, *Isr. J. Chem.* **62**, 1–17 (2022).
- ³²H. Malissa, R. Miller, D. L. Baird, S. Jamali, G. Joshi, M. Bursch, S. Grimme, J. Van Tol, J. M. Lupton und C. Boehme, „Revealing weak spin-orbit coupling effects on charge carriers in a π -conjugated polymer“, *Phys. Rev. B* **97**, 1–5 (2018).
- ³³H. Hayashi, *Introduction to Dynamic Spin Chemistry* (World Scientific, 2004).
- ³⁴W. Ratzke, S. Bange und J. M. Lupton, „Direct Detection of Singlet-Triplet Interconversion in OLED Magnetoelectroluminescence with a Metal-Free Fluorescence-Phosphorescence Dual Emitter“, *Phys. Rev. Appl.* **9**, 54038 (2018).

- ³⁵T. L. Francis, Ö. Mermer, G. Veeraraghavan und M. Wohlgemant, „Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices“, *New J. Phys.* **6**, 1–8 (2004).
- ³⁶V. N. Prigodin, J. D. Bergeson, D. M. Lincoln und A. J. Epstein, „Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductors“, *Synth. Met.* **156**, 757–761 (2006).
- ³⁷„Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance“, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 1–4 (2007).
- ³⁸R. C. Johnson und R. E. Merrifield, „Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in anthracene crystals“, *Phys. Rev. B* **1**, 896–902 (1970).
- ³⁹R. E. Merrifield, „Magnetic effects on triplet exciton interactions“, *Pure Appl. Chem.* **27**, 481–498 (1971).
- ⁴⁰W. Jia, Q. Chen, Y. Chen, L. Chen und Z. Xiong, „Magneto-conductance characteristics of trapped triplet-polaron and triplet-trapped polaron interactions in anthracene-based organic light emitting diodes“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 30733–30739 (2016).
- ⁴¹W. J. Baker, D. R. McCamey, K. J. Van Schooten, J. M. Lupton und C. Boehme, „Differentiation between polaron-pair and triplet-exciton polaron spin-dependent mechanisms in organic light-emitting diodes by coherent spin beating“, *Phys. Rev. B* **84**, 1–7 (2011).
- ⁴²P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, W. P. Gillin, N. A. Morley und M. R. Gibbs, „Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs“, *Phys. Rev. B* **75**, 1–5 (2007).
- ⁴³S. Reineke, K. Walzer und K. Leo, „Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters“, *Phys. Rev. B* **75**, 1–13 (2007).
- ⁴⁴„Exciton-charge carrier interactions in the electroluminescence of crystalline anthracene“, *J. Chem. Phys.* **63**, 4187–4194 (1975).
- ⁴⁵J. Wilkinson, A. H. Davis, K. Bussmann und J. P. Long, „Evidence for charge-carrier mediated magnetic-field modulation of electroluminescence in organic light-emitting diodes“, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 1–3 (2005).
- ⁴⁶N. Wakayama und D. F. Williams, „Carrier-exciton interactions in crystalline anthracene“, *J. Chem. Phys.* **57**, 1770–1779 (1972).

- ⁴⁷Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Lei und Z. Xiong, „Magnetoconductance response due to the triplet exciton-charge interaction in organic light-emitting diodes“, *Org. Electron.* **14**, 2505–2509 (2013).
- ⁴⁸M. Kavand, D. Baird, K. Van Schooten, H. Malissa, J. M. Lupton und C. Boehme, „Discrimination between spin-dependent charge transport and spin-dependent recombination in π -conjugated polymers by correlated current and electroluminescence-detected magnetic resonance“, *Phys. Rev. B* **94** (2016).
- ⁴⁹N. Ashcroft und N. Mermin, *Festkörperphysik* (Oldenbourg, 2007).
- ⁵⁰A. Köhler und H. Bassler, *Physics of Organic Self-Organized Organic OLED displays fundamentals: The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics* (2015), S. 1–414.
- ⁵¹W. Brütting, *Edited by Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices* (2012), S. 634.
- ⁵²M. Pope und E. C. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers* (Oxford University Press, 2012), S. 634.
- ⁵³J. C. Scott, „Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices“, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **21**, 521–531 (2003).
- ⁵⁴V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak und H. Bässler, „Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment“, *J. Appl. Phys.* **84**, 848–856 (1998).
- ⁵⁵R. H. Fowler und L. Nordheim, „Electron Emission in Intense Electric Fields“, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **119**, 173–181 (1928).
- ⁵⁶W. Schottky, „Halbleitertheorie der Sperrsicht“, *Naturwissenschaften* **26** (1938).
- ⁵⁷A. J. Twarowski, „Energy level bending at molecular crystal surfaces“, *J. Chem. Phys.* **77**, 1458–1460 (1982).
- ⁵⁸J. C. Blakesley und N. C. Greenham, „Charge transfer at polymer-electrode interfaces: The effect of energetic disorder and thermal injection on band bending and open-circuit voltage“, *J. Appl. Phys.* **106** (2009).
- ⁵⁹V. I. Arkhipov, U. Wolf und H. Bässler, „Current injection from a metal to a disordered hopping system. ii. comparison between analytic theory and simulation“, *Phys. Rev. B* **59**, 7514–7520 (1999).

- ⁶⁰T. van Woudenbergh, P. W. M. Blom, M. C. J. M. Vissenberg und J. N. Huiberts, „Temperature dependence of the charge injection in poly-dialkoxy-p-phenylene vinylene“, *Applied Physics Letters* **79**, 1697–1699 (2001).
- ⁶¹N. Koch, N. Ueno und A. T. Wee, *The Molecule–Metal Interface* (John Wiley & Sons, Ltd, 2013).
- ⁶²N. Koch, A. Gerlach, S. Duhm, H. Glowatzki, G. Heimel, A. Vollmer, Y. Sakamoto, T. Suzuki, J. Zegenhagen, J. P. Rabe und F. Schreiber, „Adsorption-induced intramolecular dipole: Correlating molecular conformation and interface electronic structure“, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7300–7304 (2008).
- ⁶³Z. B. Wang, M. G. Helander, M. T. Greiner, J. Qiu und Z. H. Lu, „Energy-level alignment and charge injection at metal/ C 60 /organic interfaces“, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 93–96 (2009).
- ⁶⁴W. Brütting, H. Riel, T. Beierlein und W. Riess, „Influence of trapped and interfacial charges in organic multilayer light-emitting devices“, *IBM J. Res. Dev.* **45**, 77–88 (2001).
- ⁶⁵H. Bässler, „Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study“, *physica status solidi (b)* **175**, 15–56 (1993).
- ⁶⁶T. Holstein, „Studies of Polaron Motion: Part II. The “Small” Polaron“, *Annals of Physics* **281**, 725–773 (2000).
- ⁶⁷I. I. Fishchuk, A. Kadašchuk, S. T. Hoffmann, S. Athanasopoulos, J. Genoe, H. Bässler und A. Köhler, „Unified description for hopping transport in organic semiconductors including both energetic disorder and polaronic contributions“, *Phys. Rev. B* **88**, 125202 (2013).
- ⁶⁸V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey und J.-L. Brédas, „Charge Transport in Organic Semiconductors“, *Chemical Reviews* **107**, 926–952 (2007).
- ⁶⁹W. Warta und N. Karl, „Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities“, *Phys. Rev. B* **32**, 1172–1182 (1985).
- ⁷⁰V. M. Kenkre, J. D. Andersen, D. H. Dunlap und C. B. Duke, „Unified theory of the mobilities of photojected electrons in naphthalene“, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1165–1168 (1989).

- ⁷¹S. Heun und P. Borsenberger, „A comparative study of hole transport in vapor-deposited molecular glasses of N,N,N-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1-biphenyl)-4,4-diamine and N,N-diphenyl-N,N-bis(3-methylphenyl)-(1,1-biphenyl)-4,4-diamine“, *Chemical Physics* **200**, 245–255 (1995).
- ⁷²R. Schwarz, „Dispersive transport in disordered semiconductors“, *J. Non. Cryst. Solids* **227-230**, 148–152 (1998).
- ⁷³B. Ruhstaller, T. Beierlein, H. Riel, S. Karg, J. C. Scott und W. Riess, „Simulating Electronic and Optical Processes in Multilayer Organic Light-Emitting Devices“, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **9**, 723–731 (2003).
- ⁷⁴L. B. Schein, A. Peled und D. Glatz, „The electric field dependence of the mobility in molecularly doped polymers“, *J. Appl. Phys.* **66**, 686–692 (1989).
- ⁷⁵G. G. Malliaras und J. C. Scott, „Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes“, *J. Appl. Phys.* **85**, 7426–7432 (1999).
- ⁷⁶B. Ruhstaller, S. A. Carter, S. Barth, H. Riel, W. Riess und J. C. Scott, „Transient and steady-state behavior of space charges in multilayer organic light-emitting diodes“, *J. Appl. Phys.* **89**, 4575–4586 (2001).
- ⁷⁷W. D. Gill, „Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole“, *J. Appl. Phys.* **43**, 5033–5040 (1972).
- ⁷⁸P. W. Blom und M. J. De Jong, „Electrical characterization of polymer light-emitting diodes“, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **4**, 105–112 (1998).
- ⁷⁹K. Müller und U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications* (Wiley-VCH Verlag, 2006).
- ⁸⁰D. Chaudhuri, E. Sigmund, A. Meyer, L. Röck, P. Klemm, S. Lautenschlager, A. Schmid, S. R. Yost, T. Vanvoorhis, S. Bange, S. Höger und J. M. Lupton, „Metal-free OLED triplet emitters by side-stepping Kasha’s rule“, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 13449–13452 (2013).
- ⁸¹H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Wiley-VCH Verlag, 2007).
- ⁸²M. Kasha, „Characterization of electronic transitions in complex molecules“, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14–19 (1950).

- ⁸³W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz und C. Mayr, „Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling“, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **210**, 44–65 (2013).
- ⁸⁴J. A. Weil und J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance* (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).
- ⁸⁵R. E. Coffman und A. Pezeshk, „Analytical considerations of Eatons' formula for the interspin distance between unpaired electrons in ESR“, *J. Magn. Reson.* **70**, 21–33 (1986).
- ⁸⁶N. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood PTR Prentice Hall physical chemistry series (Ellis Horwood, 1993).
- ⁸⁷C. P. Poole, H. A. Farach und W. K. Jackson, „Standardization of convention for zero field splitting parameters“, *J. Chem. Phys.* **61**, 2220–2221 (1974).
- ⁸⁸S. Richert, C. E. Tait und C. R. Timmel, „Delocalisation of photoexcited triplet states probed by transient EPR and hyperfine spectroscopy“, *J. Magn. Reson.* **280**, 103–116 (2017).
- ⁸⁹H. Schuch, F. Seiff, R. Furrer, K. Möbius und K. P. Dinse, „Direkte Bestimmung des absoluten Vorzeichens des Triplett- Nullfeld-Parameters D mit hochauflösender optischer Detektion von ESR / Direct Determination of the Absolute Sign of the Triplet Zero Field Parameter D by High Resolution Optical Detection of ESR“, *Zeitschrift für Naturforsch. A* **29**, 1543–1547 (1974).
- ⁹⁰S. Kuroda, K. Marumoto, H. Ito, N. C. Greenham, R. H. Friend, Y. Shimoi und S. Abe, „Spin distributions and excitation spectra of optically generated polarons in poly(p-phenylenevinylene) derivatives“, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 183–188 (2000).
- ⁹¹C. Thomson, „Electron spin resonance studies of the triplet state“, *Q. Rev. Chem. Soc.* **22**, 45–74 (1968).
- ⁹²A. D. McLachlan, „Spin-spin coupling hamiltonian in spin multiplets“, *Mol. Phys.* **6**, 441–444 (1963).
- ⁹³C. Riplinger, J. P. Kao, G. M. Rosen, V. Kathirvelu, G. R. Eaton, S. S. Eaton, A. Kutateladze und F. Neese, „Interaction of radical pairs through-bond and through-space: Scope and limitations of the point-dipole approximation in electron paramagnetic resonance spectroscopy“, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10092–10106 (2009).
- ⁹⁴K. Schulten und P. G. Wolynes, „Semiclassical description of electron spin motion in radicals including the effect of electron hopping“, *J. Chem. Phys.* **68**, 3292–3297 (1978).

- ⁹⁵T. Grünbaum, *Niederfeld-Spinpaardynamik in organischen Leuchtdioden*, 2022.
- ⁹⁶B. Brocklehurst und K. A. McLauchlan, „Free radical mechanism for the effects of environmental electromagnetic fields on biological systems“, International Journal of Radiation Biology **69**, 3–24 (1996).
- ⁹⁷S. P. Kersten, A. J. Schellekens, B. Koopmans und P. A. Bobbert, „Magnetic-field dependence of the electroluminescence of organic light-emitting diodes: A competition between exciton formation and spin mixing“, Phys. Rev. Lett. **106**, 1–4 (2011).
- ⁹⁸M. Wohlgemann, M. E. Flatté, N. J. Harmon, F. Wang, A. D. Kent und F. Macià, „Singlet-to-triplet interconversion using hyperfine as well as ferromagnetic fringe fields“, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. **373** (2015).
- ⁹⁹Y. Wang, K. Sahin-Tiras, N. J. Harmon, M. Wohlgemann und M. E. Flatté, „Imense magnetic response of exciplex light emission due to correlated spin-charge dynamics“, Phys. Rev. X **6**, 1–12 (2016).
- ¹⁰⁰M. Wakasa, K. Nishizawa, H. Abe, G. Kido und H. Hayashi, „Magnetic field effects due to the Δg mechanism upon chemical reactions through radical pairs under ultrahigh fields of up to 30 T“, J. Am. Chem. Soc. **121**, 9191–9197 (1999).
- ¹⁰¹G. Joshi, M. Y. Teferi, R. Miller, S. Jamali, M. Groesbeck, J. Van Tol, R. McLaughlin, Z. V. Vardeny, J. M. Lupton, H. Malissa und C. Boehme, „High-Field Magnetoresistance of Organic Semiconductors“, Phys. Rev. Appl. **10**, 1 (2018).
- ¹⁰²M. Cox, S. P. Kersten, J. M. Veerhoek, P. Bobbert und B. Koopmans, „ ΔB Mechanism for Fringe-Field Organic Magnetoresistance“, Phys. Rev. B **91**, 1–7 (2015).
- ¹⁰³D. Nikiforov, B. Khachatryan, J. Tilchin, E. Lifshitz, N. Tessler und E. Ehrenfreund, „Effect of g-factor anisotropy in the magnetoresponse of organic light-emitting diodes at high magnetic fields“, Phys. Rev. B **98**, 1–7 (2018).
- ¹⁰⁴K. Schulten und I. R. Epstein, „Recombination of radical pairs in high magnetic fields: A path integral–Monte Carlo treatment“, J. Chem. Phys. **71**, 309–316 (1979).
- ¹⁰⁵D. Nikiforov, B. Khachatryan, N. Tessler und E. Ehrenfreund, „Effects of fast back-fusion of charge transfer excimers on magneto-photocurrent in organic light emitting diodes“, J. Chem. Phys. **152** (2020).
- ¹⁰⁶A. H. Devir-Wolfman, B. Khachatryan, B. R. Gautam, L. Tzabary, A. Keren, N. Tessler, Z. V. Vardeny und E. Ehrenfreund, „Short-lived charge-transfer excitons in organic photovoltaic cells studied by high-field magneto-photocurrent“, Nat. Commun. **5**, 1–7 (2014).

- ¹⁰⁷Y. Tanimoto, H. Hayashi, S. Nagakura, H. Sakuragi und K. Tokumaru, „The external magnetic field effect on the singlet sensitized photolysis of dibenzoyl peroxide“, *Chem. Phys. Lett.* **41**, 267–269 (1976).
- ¹⁰⁸R. Kaptein, „Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization. IX. Reactions Competitive with Geminate Recombination of Radical Pairs“, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6262–6269 (1972).
- ¹⁰⁹J. Kalinowski, W. Stampor, J. Meżyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori und P. Di Marco, „Quenching effects in organic electrophosphorescence“, *Phys. Rev. B* **66**, 1–15 (2002).
- ¹¹⁰R. E. Merrifield, „Theory of magnetic field effects on the mutual annihilation of triplet excitons“, *J. Chem. Phys.* **48**, 4319–4320 (1968).
- ¹¹¹T. L. Keevers und D. R. McCamey, „Theory of triplet-triplet annihilation in optically detected magnetic resonance“, *Phys. Rev. B* **93** (2016).
- ¹¹²H. Bouchriha, G. Delacote, P. Delannoy und M. Schott, „Interaction of triplet excitons with trapped and free holes in crystalline anthracene. Exciton quenching, current enhancement and magnetic field effects“, *J. Phys.* **35**, 577–587 (1974).
- ¹¹³P. Avakian und R. E. Merrifield, „Triplet Excitons in Anthracene Crystals—A Review“, *Mol. Cryst. J.* **5**, 37–77 (1968).
- ¹¹⁴K. Lendi, P. Gerber und H. Labhart, „Influence of a magnetic field on delayed fluorescence of aromatic hydrocarbons in solution. II. A theoretical approach“, *Chem. Phys.* **18**, 449–468 (1976).
- ¹¹⁵D. Yokoyama, „Molecular orientation in small-molecule organic light-emitting diodes“, *J. Mater. Chem.* **21**, 19187–19202 (2011).
- ¹¹⁶„Molecular orientation, thermal behavior and density of electron and hole transport layers and the implication on device performance for OLEDs“, *Org. Light Emit. Mater. Devices XVIII* **9183**, 91830F (2014).
- ¹¹⁷S. Athanasopoulos, S. T. Hoffmann, H. Bässler, A. Köhler und D. Beljonne, „To hop or not to hop? Understanding the temperature dependence of spectral diffusion in organic semiconductors“, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1694–1700 (2013).
- ¹¹⁸S. T. Hoffmann, S. Athanasopoulos, D. Beljonne, H. Bässler und A. Köhler, „How do Triplets and Charges Move in Disordered Organic Semiconductors? A Monte Carlo Study Comprising the Equilibrium and Nonequilibrium Regime“, *J. Chem. Phys.* **116**, 16371–16383 (2012).

- ¹¹⁹R. C. Johnson, R. E. Merrifield, P. Avakian und R. B. Flippen, „Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in molecular crystals“, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 285–287 (1967).
- ¹²⁰R. Liu, Y. Zhang, Y. L. Lei, P. Chen und Z. H. Xiong, „Magnetic field dependent triplet-triplet annihilation in Alq₃ -based organic light emitting diodes at different temperatures“, *J. Appl. Phys.* **105**, 093719 (2009).
- ¹²¹J. Kalinowski und J. Godlewski, „Heterofusion of triplet excitons in pentacene-doped tetracene crystals“, *Chem. Phys. Lett.* **25**, 499–504 (1974).
- ¹²²A. H. Davis und K. Bussmann, „Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on tris(8-hydroxyquinoline aluminum) (Alq₃)/N,N- Di(naphthalen-1-yl) -N,N-diphenyl-benzidine (NPB) bilayers“, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **22**, 1885–1891 (2004).
- ¹²³D. G. Bossanyi, M. Matthiesen, S. Wang, J. A. Smith, R. C. Kilbride, J. D. Shipp, D. Chekulaev, E. Holland, J. E. Anthony, J. Zaumseil, A. J. Musser und J. Clark, „Emissive spin-0 triplet-pairs are a direct product of triplet-triplet annihilation in pentacene single crystals and anthradithiophene films“, *Nat. Chem.* **13**, 163–171 (2021).
- ¹²⁴A. Suna, „Kinematics of Exciton-Exciton Annihilation in Molecular Crystals“, *Phys. Rev. B* **1**, 1716–1739 (1970).
- ¹²⁵J. Mezyk, R. Tubino, A. Monguzzi, A. Mech und F. Meinardi, „Effect of an external magnetic field on the up-conversion photoluminescence of organic films: The role of disorder in triplet-triplet annihilation“, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 087404 (2009).
- ¹²⁶C. Murawski, K. Leo und M. C. Gather, „Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes“, *Advanced Materials* **25**, 6801–6827 (2013).
- ¹²⁷D. T. Haar, „Theory and applications of the density matrix“, *Reports Prog. Phys.* **24**, 304–362 (1961).
- ¹²⁸M. O. Scully und W. E. Lamb, „Quantum Theory of an Optical Maser. I. General Theory“, *Phys. Rev.* **159**, 208–226 (1967).
- ¹²⁹U. E. Steiner und T. Ulrich, „Magnetic Field Effects in Chemical Kinetics and Related Phenomena“, *Chem. Rev.* **89**, 51–147 (1989).
- ¹³⁰T. L. C. Jansen, T. Hayashi, W. Zhuang und S. Mukamel, „Stochastic Liouville equations for hydrogen-bonding fluctuations and their signatures in two-dimensional vibrational spectroscopy of water“, *J. Chem. Phys.* **123**, 1–11 (2005).

- ¹³¹M. E. Limes, J. Wang, W. J. Baker, S. Y. Lee, B. Saam und C. Boehme, „Numerical study of spin-dependent transition rates within pairs of dipolar and exchange coupled spins with $s=1/2$ during magnetic resonant excitation“, *Phys. Rev. B* **87**, 17–22 (2013).
- ¹³²R. Haberkorn, „Density matrix description of spin-selective radical pair reactions“, *Mol. Phys.* **32**, 1491–1493 (1976).
- ¹³³M. J. Hansen und J. B. Pedersen, „Recombination yield of geminate radical pairs in low magnetic fields“, *Chem. Phys. Lett.* **361**, 219–225 (2002).
- ¹³⁴M. S. de Groot und J. H. van der Waals, „Paramagnetic resonance in phosphorescent aromatic hydrocarbons“, *Mol. Phys.* **3**, 190–200 (1960).
- ¹³⁵T. L. Curtright, D. B. Fairlie und C. K. Zachos, „A compact formula for rotations as spin matrix polynomials“, *Symmetry, Integr. Geom. Methods Appl.* **10** (2014).
- ¹³⁶I. M. Craig, C. J. Tassone, S. H. Tolbert und B. J. Schwartz, „Second-harmonic generation in conjugated polymer films: A sensitive probe of how bulk polymer crystallinity changes with spin speed“, *J. Chem. Phys.* **133** (2010).
- ¹³⁷„Observation of in-plane optical anisotropy of spin-cast rigid-rod electroluminescent polymer films“, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1416–1418 (2000).
- ¹³⁸J. M. Winfield, C. L. Donley und J. S. Kim, „Anisotropic optical constants of electroluminescent conjugated polymer thin films determined by variable-angle spectroscopic ellipsometry“, *J. Appl. Phys.* **102** (2007).
- ¹³⁹E. K. Miller, M. D. McGehee, M. Diaz-Garcia, V. Srikant und A. J. Heeger, „Index of refraction and waveguiding in thin films of a conjugated polymer which exhibits stimulated emission“, *Synth. Met.* **102**, 1091–1092 (1999).
- ¹⁴⁰„Optical determination of chain orientation in electroluminescent polymer films“, *Appl. Phys. Lett.* **1175**, 1175 (1995).
- ¹⁴¹Y. Luo, K. Zhang, Z. Ding, P. Chen, X. Peng, Y. Zhao, K. Chen, C. Li, X. Zheng, Y. Huang, X. Pu, Y. Liu, S.-J. Su, X. Hou und Z. Lu, „Ultra-fast triplet-triplet-annihilation-mediated high-lying reverse intersystem crossing triggered by participation of $n\pi^*$ -featured excited states“, *Nat. Commun.* **13**, 1–12 (2022).
- ¹⁴²Y. Goto, T. Noguchi, U. Takeuchi, K. Hatabayashi, Y. Hirose, T. Uchida, T. Sasaki, T. Hasegawa und T. Shimada, „High magnetic field effect in organic light emitting diodes“, *Org. Electron.* **11**, 1212–1216 (2010).

- ¹⁴³P. Chen, M. Li, Q. Peng, F. Li, Y. Liu, Q. Zhang, Y. Zhang und Z. Xiong, „Direct evidence for the electron-hole pair mechanism by studying the organic magneto-electroluminescence based on charge-transfer states“, *Org. Electron.* **13**, 1774–1778 (2012).
- ¹⁴⁴S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem und K. Leo, „Degradation mechanisms and reactions in organic light-emitting devices“, *Chem. Rev.* **115**, 8449–8503 (2015).
- ¹⁴⁵V. R. Nikitenko, V. I. Arkhipov, Y. H. Tak, J. Pommerehne, H. Bässler und H. H. Hörhold, „The overshoot effect in transient electroluminescence from organic bilayer light emitting diodes: Experiment and theory“, *J. Appl. Phys.* **81**, 7514–7525 (1997).
- ¹⁴⁶M. A. Baldo, C. Adachi und S. R. Forrest, „Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation“, *Phys. Rev. B* **62**, 10967–10977 (2000).
- ¹⁴⁷C. W. Tang und S. A. VanSlyke, „Organic electroluminescent diodes“, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913–915 (1987).
- ¹⁴⁸S. Gambino, A. K. Bansal und I. D. Samuel, „Photophysical and charge-transporting properties of the copolymer SuperYellow“, *Org. Electron.* **14**, 1980–1987 (2013).
- ¹⁴⁹Q. Niu, G. J. A. Wetzelaer, P. W. Blom und N. I. Crăciun, „Modeling of Electrical Characteristics of Degraded Polymer Light-Emitting Diodes“, *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1–10 (2016).
- ¹⁵⁰I. Rörich, A. K. Schönbein, D. K. Mangalore, A. Halda Ribeiro, C. Kasperek, C. Bauer, N. I. Crăciun, P. W. Blom und C. Ramanan, „Temperature dependence of the photo- and electroluminescence of poly(p-phenylene vinylene) based polymers“, *J. Mater. Chem. C* **6**, 10569–10579 (2018).
- ¹⁵¹A. Banerji, M. W. Tausch und U. Scherf, „Experimentos en el salón de clase y materiales de enseñanza sobre OLEDs con polímeros semiconductores“, *Educ. Quim.* **24**, 17–22 (2013).
- ¹⁵²X. Wei, B. C. Hess und Z. V. Vardeny, „Studies of Photoexcited States in Polyacetylene and Poly(paraphenylenevinylene) by Absorption Detected Magnetic Resonance: The Case of Neutral Photoexcitations“, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 666 (1992).
- ¹⁵³P. L. Burn, D. D. Bradley, P. A. Lane und H. Mellor, „Linear and nonlinear optical properties of the conjugated polymers PPV and MEH-PPV“, *Phys. Rev. B* **59**, 15133–15142 (1999).

- ¹⁵⁴H. Malissa, M. Kavand, D. P. Waters, K. J. Van Schooten, P. L. Burn, Z. V. Vardeny, B. Saam, J. M. Lupton und C. Boehme, „Room-temperature coupling between electrical current and nuclear spins in OLEDs“, *Science* 80 **345**, 1487–1490 (2014).
- ¹⁵⁵V. S. Reddy und A. Dhar, „Optical and charge carrier transport properties of polymer light emitting diodes based on MEH-PPV“, *Phys. B* **405**, 1596–1602 (2010).
- ¹⁵⁶D. 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 und 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**, 2764–2771 (2020).
- ¹⁵⁷G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, A. S. Barrière und J. P. Parneix, „Temperature-dependent electroluminescence spectra of poly(phenylene-vinylene) derivatives-based polymer light-emitting diodes“, *J. Appl. Phys.* **97**, 1–6 (2005).
- ¹⁵⁸F. A. Oliveira, L. A. Cury, A. Righi, R. L. Moreira, P. S. Guimarães, F. M. Martinaga, M. A. Pimenta und R. A. Nogueira, „Temperature effects on the vibronic spectra of BEH-PPV conjugated polymer films“, *J. Chem. Phys.* **119**, 9777–9782 (2003).
- ¹⁵⁹A. K. Sheridan, J. M. Lupton, I. D. Samuel und D. D. Bradley, „Temperature dependence of the spectral line narrowing and photoluminescence of MEH-PPV“, *Synth. Met.* **111**, 531–534 (2000).
- ¹⁶⁰Y. Hirata und I. Tanaka, „Intersystem crossing to the lowest triplet state of phenazine following singlet excitation with a picosecond pulse“, *Chem. Phys. Lett.* **43**, 568–570 (1976).
- ¹⁶¹J. H. Van Vleck, „The coupling of angular momentum vectors in molecules“, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 213–227 (1951).
- ¹⁶²W. Ratzke, L. Schmitt, H. Matsuoka, C. Bannwarth, M. Retegan, S. Bange, P. Klemm, F. Neese, S. Grimme, O. Schiemann, J. M. Lupton und S. Höger, „Effect of Conjugation Pathway in Metal-Free Room-Temperature Dual Singlet-Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes“, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4802–4808 (2016).
- ¹⁶³N. C. Giebink, Y. Sun und S. R. Forrest, „Transient analysis of triplet exciton dynamics in amorphous organic semiconductor thin films“, *Org. Electron.* **7**, 375–386 (2006).

- ¹⁶⁴G. Wantz, L. Hirsch und O. J. Dautel, „Temperature dependent electroluminescence spectra of organic light emitting diodes based on thermally evaporated bis-imido-phenylene vinylene derivative“, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 2005–2008 (2007).
- ¹⁶⁵H. Hayashi und S. Nagakura, *Theoretical Study of Relaxation Mechanism in Magnetic Field Effects on Chemical Reactions*. 1984.
- ¹⁶⁶M. Wakasa, K. Nishizawa, H. Abe, G. Kido und H. Hayashi, „Saturation of Magnetic Field Effects Due to the Δg Mechanism under Ultrahigh Fields of up to 28 T“, *J. Am. Chem. Soc.* **7863**, 10565–10566 (1998).
- ¹⁶⁷J. M. Lupton und C. Böhme, „Magnetoresistance in organic semiconductors“, *Nature Materials* **7**, 598 (2008).
- ¹⁶⁸F. J. Wang, H. Bässler und Z. V. Vardeny, „Magnetic field effects in π -conjugated polymer-fullerene blends: Evidence for multiple components“, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 1–4 (2008).
- ¹⁶⁹W. Wagemans, P. Janssen, A. J. Schellekens, F. L. Bloom, P. A. Bobbert und B. Koopmans, „The many faces of organic magnetoresistance“, *SPIN* **01**, 93–108 (2011).
- ¹⁷⁰J. M. Lupton, V. R. Nikitenko, I. D. Samuel und H. Bässler, „Time delayed electroluminescence overshoot in single layer polymer light-emitting diodes due to electrode luminescence quenching“, *J. Appl. Phys.* **89**, 311–317 (2001).
- ¹⁷¹J. Pommerehne, D. V. Nikolaenkov, V. R. Nikitenko und H. Bässler, „Overshoot effect in transient electroluminescence from single layer organic light-emitting diodes“, *J. Appl. Phys.* **90**, 5554–5560 (2001).
- ¹⁷²J. M. Lupton und J. Klein, „Time-gated electroluminescence spectroscopy of polymer light-emitting diodes as a probe of carrier dynamics and trapping“, *Phys. Rev. B* **65**, 1932021–1932024 (2002).
- ¹⁷³V. R. Nikitenko und J. M. Lupton, „Recombination kinetics in wide gap electroluminescent conjugated polymers with on-chain emissive defects“, *J. Appl. Phys.* **93**, 5973–5977 (2003).
- ¹⁷⁴S. Reineke, F. Lindner, Q. Huang, G. Schwartz, K. Walzer und K. Leo, „Measuring carrier mobility in conventional multilayer organic light emitting devices by delayed exciton generation“, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **245**, 804–809 (2008).
- ¹⁷⁵R. Liu, Z. Gan, R. Shinar und J. Shinar, „Transient electroluminescence spikes in small molecular organic light-emitting diodes“, *Phys. Rev. B* **83**, 1–10 (2011).

- ¹⁷⁶C. Weichsel, L. Burtone, S. Reineke, S. I. Hintschich, M. C. Gather, K. Leo und B. Lüssem, „Storage of charge carriers on emitter molecules in organic light-emitting diodes“, *Phys. Rev. B* **86**, 1–9 (2012).
- ¹⁷⁷V. Ern und R. E. Merrifield, „Magnetic field effect on triplet exciton quenching in organic crystals“, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 609–611 (1968).
- ¹⁷⁸J. M. Lupton und J. Klein, „Hot band emission and energy transfer in organic electrophosphorescent devices“, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 204–210 (2002).
- ¹⁷⁹J. Stehr, J. M. Lupton, M. Reufer, G. Raschke, T. A. Klar und J. Feldmann, „Sub-microsecond molecular thermometry using thermal spin flips“, *Adv. Mater.* **16**, 2170–2174 (2004).
- ¹⁸⁰H. Kraus, S. Bange, F. Frunder, U. Scherf, C. Boehme und J. M. Lupton, „Visualizing the radical-pair mechanism of molecular magnetic field effects by magnetic resonance induced electrofluorescence to electrophosphorescence interconversion“, *Phys. Rev. B* **95**, 1–5 (2017).
- ¹⁸¹M. Reufer, F. Schindler, S. Patil, U. Scherf und J. M. Lupton, „Crossover from diffusion to annihilation limited phosphorescence in conjugated polymers“, *Chem. Phys. Lett.* **381**, 60–66 (2003).
- ¹⁸²G. Joshi, M. Y. Teferi, R. Miller, S. Jamali, D. Baird, J. Van Tol, H. Malissa, J. M. Lupton und C. Boehme, „Isotropic Effective Spin-Orbit Coupling in a Conjugated Polymer“, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6758–6762 (2018).
- ¹⁸³R. H. Austin, G. L. Baker, S. Etemad und R. Thompson, „Magnetic field effects on triplet exciton fission and fusion in a polydiacetylene“, *J. Chem. Phys.* **90**, 6642–6646 (1989).
- ¹⁸⁴M. Radaoui, M. A. Saidani, A. Ben Fredj, S. Romdhane, M. Havlicek, D. A. M. Egbe, N. S. Sariciftci und H. Bouchriha, „Role of recombination, dissociation, and competition between exciton-charge reactions in magnetoconductance of polymeric semiconductor device“, *J. Appl. Phys.* **116** (2014).
- ¹⁸⁵A. V. Shumilin, „Dynamic spin polarization in organic semiconductors with intermolecular exchange interaction“, *Phys. Rev. B* **105**, 1–12 (2022).
- ¹⁸⁶Z. Weng, W. P. Gillin und T. Kreouzis, „Fitting the magnetoresponses of the OLED using polaron pair model to obtain spin-pair dynamics and local hyperfine fields“, *Sci. Rep.* **10**, 16806 (2020).
- ¹⁸⁷Z. G. Soos und S. Ramasesha, „Valence-bond theory of linear Hubbard and Pariser-Pople models“, *Phys. Rev. B* **29**, 5410–5422 (1984).

- ¹⁸⁸M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha und Z. V. Vardeny, „Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in π -conjugated polymers“, *Nature* **409**, 494–497 (2001).
- ¹⁸⁹Ö. Mermer, G. Veeraraghavan, T. Francis und M. Wohlgenannt, „Large magnetoresistance at room-temperature in small-molecular-weight organic semiconductor sandwich devices“, *Solid State Communications* **134**, 631–636 (2005).
- ¹⁹⁰Ö. Mermer, G. Veeraraghavan, T. L. Francis, Y. Sheng, D. T. Nguyen, M. Wohlgenannt, A. Köhler, M. K. Al-Suti und M. S. Khan, „Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices“, *Phys. Rev. B* **72**, 1–12 (2005).
- ¹⁹¹T. D. Nguyen, T. P. Basel, Y. J. Pu, X. G. Li, E. Ehrenfreund und Z. V. Vardeny, „Isotope effect in the spin response of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) based devices“, *Phys. Rev. B* **85**, 1–7 (2012).
- ¹⁹²V. K. Chandra, B. P. Chandra, M. Tiwari, R. N. Baghel und M. Ramrakhiani, „Modeling of transient electroluminescence overshoot in bilayer organic light-emitting diodes using rate equations“, *J. Lumin.* **132**, 1532–1539 (2012).
- ¹⁹³M. Reufer, M. J. Walter, P. G. Lagoudakis, A. B. Hummel, J. S. Kolb, H. G. Roskos, U. Scherf und J. M. Lupton, „Spin-conserving carrier recombination in conjugated polymers“, *Nat. Mater.* **4**, 340–346 (2005).
- ¹⁹⁴D. Kasemann, R. Brückner, H. Fröb und K. Leo, „Organic light-emitting diodes under high currents explored by transient electroluminescence on the nanosecond scale“, *Phys. Rev. B* **84**, 1–8 (2011).
- ¹⁹⁵V. Savvate’ev, J. H. Friedl, L. Zou, J. Shinar, K. Christensen, W. Oldham, L. J. Rothberg, Z. Chen-Esterlit und R. Kopelman, „Nanosecond transients in the electroluminescence from multilayer blue organic light-emitting devices based on 4,4-bis(2,2iphenyl vinyl)-1,1-phenyl“, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1501–1503 (2000).
- ¹⁹⁶V. K. Chandra und B. P. Chandra, „Transient electroluminescence in heavy metal complex-based phosphorescent organic light-emitting diodes“, *Org. Electron.* **13**, 329–334 (2012).
- ¹⁹⁷C. Yuan, M. Guan, Y. Zhang, Y. Li, S. Liu und Y. Zeng, „Low temperature transient response and electroluminescence characteristics of OLEDs based on Alq3“, *Appl. Surf. Sci.* **413**, 191–196 (2017).

- ¹⁹⁸Y. Zhang, M. Whited, M. E. Thompson und S. R. Forrest, „Singlet – triplet quenching in high intensity fluorescent organic light emitting diodes“, *Chem. Phys. Lett.* **495**, 161–165 (2010).
- ¹⁹⁹K. Koynov, A. Bahtiar, T. Ahn, R. M. Cordeiro, H. H. Hörhold und C. Bubeck, „Molecular weight dependence of chain orientation and optical constants of thin films of the conjugated polymer MEH-PPV“, *Macromolecules* **39**, 8692–8698 (2006).
- ²⁰⁰R. Monflier, M. Thene, L. Salvagnac, B. Franc, E. Bedel Pereira, J. F. Bobo und I. Seguy, „Magnetic field effects in X-Ray Damaged NPB and MADN OLEDs“, *IEEE Trans. Magn.* **55**, 13–16 (2019).
- ²⁰¹J. S. Park, H. Chae, H. K. Chung und S. I. Lee, „Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: A review“, *Semicond. Sci. Technol.* **26** (2011).
- ²⁰²T. Grünbaum, S. Milster, H. Kraus, W. Ratzke, S. Kurrmann, V. Zeller, S. Bange, C. Boehme und J. M. Lupton, „OLEDs as models for bird magnetoception: detecting electron spin resonance in geomagnetic fields“, *Faraday Discuss.* **221** (2020).
- ²⁰³E. L. Frankevich, I. A. Sokolik und L. V. Lukin, „Triplet Exciton–Charge Carrier Interaction in Anthracene“, *Phys. Status Solidi* **54**, 61–65 (1972).
- ²⁰⁴W. Helfrich, „Destruction of triplet excitons in anthracene by injected electrons“, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 401–403 (1966).
- ²⁰⁵J. Sturm, S. Tasch, A. Niko, G. Leising, E. Toussaere, J. Zyss, T. C. Kowalczyk, K. D. Singer, U. Scherf und J. Huber, „Optical anisotropy in thin films of a blue electroluminescent conjugated polymer“, *Thin Solid Films* **298**, 138–142 (1997).
- ²⁰⁶D. R. McCamey, J. Van Tol, G. W. Morley und C. Boehme, „Fast nuclear spin hyperpolarization of phosphorus in silicon“, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 1–4 (2009).
- ²⁰⁷G. Dittrich, D. Stehlik und H. Hausser, *Zeitschrift für Naturforsch. A* **32**, 652–658 (1977).
- ²⁰⁸W. J. Baker, T. L. Keevers, J. M. Lupton, D. R. McCamey und C. Boehme, „Slow hopping and spin dephasing of coulombically bound polaron pairs in an organic semiconductor at room temperature“, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 1–5 (2012).
- ²⁰⁹D. P. DiVincenzo, „The physical implementation of quantum computation“, *Fortschritte der Phys.* **48**, 771–783 (2000).
- ²¹⁰E. Goovaerts, „Optically detected magnetic resonance (ODMR)“, *eMagRes* **6**, 343–358 (2017).

- ²¹¹L. S. Swanson, J. Shinar, A. R. Brown, D. D. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. Kraft und A. B. Holmes, „Electroluminescence-detected magnetic-resonance study of poly(phenylenevinylene) (PPV)-based light-emitting diodes“, *Phys. Rev. B* **46**, 15072–15077 (1992).
- ²¹²P. Dawson, B. C. Cavenett und G. Sowersby, „Pulsed optically detected resonance in semiconductors“, *Solid State Electron.* **21**, 1451–1454 (1978).
- ²¹³C. Boehme und K. Lips, „Theory of time-domain measurement of spin-dependent recombination with pulsed electrically detected magnetic resonance“, *Phys. Rev. B* **68** (2003).
- ²¹⁴W. J. Baker, T. L. Keevers, C. Boehme und D. R. McCamey, „Using coherent dynamics to quantify spin coupling within triplet-exciton/polaron complexes in organic diodes“, *Phys. Rev. B* **92**, 1–5 (2015).
- ²¹⁵K. J. Van Schooten, D. L. Baird, M. E. Limes, J. M. Lupton und C. Boehme, „Probing long-range carrier-pair spin-spin interactions in a conjugated polymer by detuning of electrically detected spin beating“, *Nat. Commun.* **6**, 10.1038/ncomms7688 (2015).
- ²¹⁶D. R. McCamey, K. J. Van Schooten, W. J. Baker, S. Y. Lee, S. Y. Paik, J. M. Lupton und C. Boehme, „Hyperfine-field-mediated spin beating in electrostatically bound charge carrier pairs“, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 1–4 (2010).
- ²¹⁷D. R. McCamey, S. Y. Lee, S. Y. Paik, J. M. Lupton und C. Boehme, „Spin-dependent dynamics of polaron pairs in organic semiconductors“, *Phys. Rev. B* **82**, 1–8 (2010).
- ²¹⁸T. L. Keevers und D. R. McCamey, „Role of incoherent dynamics in determining the electrical response of exciton-polaron complexes in pulsed magnetic resonance“, *Phys. Rev. B* **91**, 1–8 (2015).
- ²¹⁹W. J. Baker, D. R. McCamey, K. J. Van Schooten, J. M. Lupton und C. Boehme, „Differentiation between polaron-pair and triplet-exciton polaron spin-dependent mechanisms in organic light-emitting diodes by coherent spin beating“, *Phys. Rev. B* **84**, 1–7 (2011).

Danksagung

Diese Promotion war wie eine Wildwasserfahrt (Leute, die mich gut kennen, wissen was ich meine): Sie hatte ihre Höhen als auch Tiefen, aber zu guter Letzt bin ich

froh darüber, dass ich diesen Weg eingeschlagen habe und möchte an dieser Stelle ein riesiges Dankeschön an alle richten, die mich auf diesem wilden Ritt unterstützt haben.

Zunächst einmal möchte ich Professor Dr. John M. Lupton dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat an seinem Lehrstuhl zu promovieren. John, ich habe die Zeit bei dir sehr genossen und du hast mir viele nützliche Dinge beigebracht, die ich für meine Zukunft gebrauchen kann. Du warst immer mit Rat und Tat zur Stelle und hattest immer ein offenes Ohr für meine Probleme. Ich hoffe, dass man sich ab und zu auf Konferenzen oder an der Universität wiedersieht.

Sebastian Bange, wie soll ich sagen: Ohne deinen Beistand wäre meine Promotion schon an vielen Stellen gescheitert. Egal, ob die Fragen physikalischer oder programmiertechnischer Natur waren, du warst immer mit Rat und Tat zur Stelle und hattest immer eine passende Lösung parat. Danke auch dafür, dass du John damals gefragt hast, ob er noch eine Doktorstelle frei hat. Ansonsten hoffe ich, dass wir uns immer wieder im RKC sehen und gemeinsam einige Wildbäche hinunterstürzen werden.

Dank auch an den Prüfungsausschuss für die Begutachtung meiner Arbeit.

Ich möchte mich auch bei Felix Braun und Sebastian B. dafür bedanken, dass sie sich die Mühe gemacht und Zeit genommen haben, meine Arbeit Probe zu lesen. Ich hoffe, dass keine bleibenden Schäden entstanden sind. Als Wiedergutmachung lade ich euch zum Essen ein.

Ich möchte diesen kleinen Absatz meinen Freunden und Kommilitonen widmen, mit denen ich zusammen das Physikstudium bestritten habe: Maike Halbhuber, Patrick Grössing, Franz Eberle und Jonathan Laufer. Ihr wart die besten Kommilitonen, die ich mir je vorstellen konnte und bin froh, dass ich euch Freunde nennen darf. Ich hoffe, dass wir uns nicht aus den Augen verlieren und in regelmäßigen Abständen ab und zu was unternehmen.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Franz und Petti für die Kaffeepausen, denn ihr habt mir die Promotion dadurch erträglicher gemacht. In den vielen Kaffeepausen konnte ich immer wieder Kraft tanken, um mich dann wieder ins Getümmel zu stürzen.

Ebenfalls zu danken habe ich meinen OLED-Mitstreitern. Ich möchte Wolfram Ratzke und Hermann Kraus dafür danken, dass sie mich stabil in die Welt der

organischen Physik und der OLEDs eingeführt haben. Ohne sie wäre meine Anfangszeit nicht so reibungslos verlaufen. Ein großes Dankeschön möchte ich an Tobias Grünbaum und Felix Braun richten. Die Diskussionen mit ihnen waren immer aufschlussreich und wir konnten uns enorm viel Wissen aneignen, um in der Welt der organischen Physik zu bestehen. Auch wenn das bedeutete dem OLED-Gott etwas zu opfern.

Ich möchte mich auch bei meinen ehemaligen Bachelor-/Master-Studenten Hasan-Huseyin Benli und Laura Zinkl bedanken, die mich tatkräftig unterstützt und dabei geholfen haben, neue Erkenntnisse zu gewinnen.

Auch Sebastian Krug gebührt mein Dank. Danke für die technische Unterstützung und für die vielen Mittagspausen an der Uni. Du bist ein lustiger Zeitgenosse, aber du solltest nicht alles so ernst nehmen. Ich bin mir sicher, dass man sich in der Sportfakultät hin und wieder über den Weg läuft.

Ich möchte mich auch bei allen anderen (aktuellen und ehemaligen) Mitgliedern der Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Lupton und Prof. Dr. Christian Schüller für das gute Arbeitsklima und die gemeinsamen Aktivitäten bedanken. Besonders erwähnen möchte ich Jonas Bauer, Theresa Eder, Felix Hofmann, Kaiqiang Lin, Sebastian Maier, Robin Puchert, Jakob Schedlbauer, Eva Schmid, Jan Vogelsang, Philipp Wilhelm und Philipp Wutz. Ich habe mich bei euch allen immer sehr gut aufgehoben gefühlt.

Und zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich in meinem Leben immer unterstützt hat und mir immer die Kraft gab, neue Herausforderungen anzugehen und zu meistern.

Sollte ich jemanden vergessen haben, seid mir bitte nicht böse. Ich hatte das Glück, während meiner Doktorarbeit viele faszinierende und schräge Menschen kennenzulernen. Der Dank geht natürlich auch an euch.