

Magnetfeldeffekte in organischen Halbleitern



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

vorgelegt von
Felix Braun
aus Kelheim
im Jahr 2025

Promotionsgesuch eingereicht am 05.11.2025

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theoretische Betrachtungen	11
2.1	Organische Halbleiter	11
2.1.1	Elektronische Eigenschaften organischer Moleküle	12
2.1.2	Ladungsträger und Elektrolumineszenz	18
2.1.3	Bimolekulare Interaktionen	20
2.2	Spinsysteme in magnetischen Feldern	21
2.2.1	Das Spin-1/2-System	21
2.2.2	Spinsysteme höherer Ordnung	24
2.3	Magnetresonanz	31
2.3.1	Resonantes Treiben von Übergängen im Spin-1/2-System	31
2.3.2	Einfluss der Hyperfeinfelder	33
2.3.3	Magnetresonanz in Spinsystemen höherer Ordnung	36
2.4	Einfluss von Magnetfeldern auf organische Leuchtdioden	37
2.4.1	Magnetfeldeffekt im Bild der Ladungsträgerpaarmischung	37
2.4.2	Magnetfeldabhängigkeit der Interaktion von Ladungen und Exzitonen	40
2.4.3	Einfluss des Magnetfelds auf Exziton-Exziton-Annihilation	42
2.5	Modellierung der Magnetfeldeffekte im Dichtematrixformalismus	43
2.5.1	Anwendung auf den Polaronpaarmechanismus	44
2.5.2	Anwendung auf den Triplett-Exziton-Polaron-Mechanismus	45
2.5.3	Anwendung auf die Triplett-Triplett-Annihilation	46
3	Experimentelle Methoden	47
3.1	Organische Leuchtdioden	47
3.1.1	Polymerbasierte OLEDs	47
3.1.2	OLEDs basierend auf Matrix-Emitter-Systemen	48
3.2	Magnetfeldspektroskopie	50
3.2.1	Magnetfeldspektroskopie bei kryogenen Temperaturen	50
3.2.2	Magnetfeldspektroskopie bei Raumtemperatur	51
3.3	Elektrisch und optisch detektierte Magnetresonanz	52
4	Magnetfeldspektroskopie bei tiefen Temperaturen	55
4.1	Triplett-Triplett Annihilation im fluoreszierenden Polymer MEH-PPV	55
4.1.1	Temperaturabhängigkeit der Magnetfeldeffekte	56
4.1.2	Einfluss der Stromstärke	59
4.1.3	Effekt der Deuterierung auf die Linienform	60
4.1.4	Modellierung der Daten im Dichtematrixformalismus	61
4.1.5	Winkelabhängigkeit der Magnetfeldeffekte	66
4.1.6	Zusammenfassung und Diskussion	68
4.2	Triplett-Triplett-Annihilation im fluoreszierenden Copolymer SY-PPV	69

4.2.1	Temperatur- und Stromabhängigkeit der Magnetfeldeffekte	69
4.2.2	Winkelabhängigkeit der Magnetfeldeffekte	70
4.2.3	Diskussion	71
5	Spinaufgelöste Magnetfeldspektroskopie	73
5.1	Statische Magnetfeldeffekte in DMDB	74
5.1.1	Charakterisierung der CBP:DMDB-OLEDs	74
5.1.2	Statische Magnetfeldspektren	76
5.1.3	Einfluss der Emitterkonzentration	78
5.1.4	Stromabhängigkeit der Magnetfeldeffekte	78
5.1.5	Einfluss der Deuterierung	80
5.1.6	Magnetfeldeffekt im Bereich sehr kleiner Felder	83
5.1.7	Anisotropie der Magnetfeldeffekte im Bereich kleiner Felder	86
5.2	Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Ladungen und Triplett-Exzitonen mittels Magnetresonanz	89
5.2.1	Optisch detektierte Magnetresonanzspektren	90
5.2.2	Phasenlage der ODMR-Signale	92
5.2.3	Modellierung der ODMR im Dichtematrixformalismus	96
5.2.4	Anpassung der Simulation an die experimentellen Daten	99
5.2.5	Elektrisch detektierte Magnetresonanzspektren	101
5.3	Einfluss der Hyperfeinfelder auf Magnetresonanzspektren	103
5.3.1	Probe-zu-Probe Variation und zeitlicher Drift	103
5.3.2	E- und ODMR nach Matrix und/oder Emitterdeuterierung	105
6	Zusammenfassung und Ausblick	111
A	Probenherstellung	115
A.1	Substratpräparation	115
A.2	Herstellung der polymerbasierten Proben	115
A.3	Herstellung der dual-emittierenden Proben	116
B	Ratengleichungen im Polaronpaarmodell	117
B.1	Ratengleichungsmodell	117
B.2	Ergebnisse des Ratengleichungsmodells	119
B.3	Einfluss von spektraler Leckage	121
C	Magnetresonanz in Triplettexzitonen	123
C.1	Numerische Berechnung der Triplettresonanzbedingungen	123
D	Details zu den Messmethoden	125
D.1	Magnetfeldkorrektur der Tieftemperaturmessungen	125
D.2	Hintergrundkorrektur der E/ODMR-Messungen	126
D.3	Hintergrundkorrektur der Niederfeldmessungen	126
D.4	Lebensdauermessungen der Elektrolumineszenz	126
E	Simulationsparameter	129
E.1	Simulationsparameter der Magnetfeldspektroskopie fluoreszierender Mate- rialien	129
E.2	Simulationsparameter der spinaufgelösten Magnetfeldspektroskopie	130
F	Details zur Magnetfeldspektroskopie bei tiefen Temperaturen	131
F.1	Probe-zu-Probe Variation und Degradation	131

G	Details zur spinaufgelösten Magnetfeldspektroskopie	133
G.1	Spektrale Änderung der EL	133
G.2	Kennlinie einer CBP-basierten OLED	133
G.3	Zusatzmaterialien zur Stromabhängigkeit der statischen Magnetfeldeffekte .	135
G.4	Anisotropie der Magnetfeldeffekte	136
H	Vorspannungsmodulation	139
H.1	Idee	139
H.2	Experimentelle Umsetzung	139
H.3	Ergebnisse	142
I	Publikationsliste	145
	Literaturverzeichnis	147

Kapitel 1

Einleitung

Durch eine Reihe bahnbrechender Experimente um die Wende zum 20. Jahrhundert, wie etwa den Photoeffekt [1], das Doppelspaltexperiment mit Elektronen [2] oder den Franck-Hertz-Versuch [3], geriet die bis dahin dominierende klassische Physik zunehmend ins Wanken. Der Versuch, diese und andere Phänomene zu erklären, führte schließlich zur Entwicklung der Quantenmechanik. Diese gilt heute nicht nur als eine der experimentell am besten bestätigten Theorien der Physik, sondern wirft zugleich fundamentale Fragen über die Natur der Realität auf [4] und stellt vertraute, intuitive Vorstellungen infrage, wie zuletzt auch die Verleihung des Nobelpreises 2022 für Experimente an verschränkten Quantenzuständen eindrücklich zeigte [5].

Trotz ihrer konzeptuellen Tiefe sind die Ergebnisse quantenmechanischer Modelle längst Teil des Alltags, etwa in Form moderner Halbleiterbauelemente [6] oder der Magnetresonanztomographie [7]. Ein besonders gegen die Intuition gerichtetes Konzept wurde durch den Stern-Gerlach-Versuch entdeckt: der Spin [8]. Zunächst offenbarte er sich durch die Erzeugung eines intrinsischen magnetischen Moments [9], doch seine Bedeutung reicht wesentlich tiefer, da er zentrale Eigenschaften von Materie bestimmt. Das Spin-Statistik-Theorem verknüpft die Zähligkeit des Spins mit dem kollektiven Verhalten von Teilchen [10], sodass unter anderem die Existenz fester Materie überhaupt erst ermöglicht wird [11, 12].

Die Möglichkeit, den Spin von Elektronen kohärent zu kontrollieren, kombiniert mit langen Kohärenzzeiten in bestimmten Materialien, hat in den vergangenen Jahren zu einem intensiven Interesse an ihrer Nutzung im aktuellen Feld des Quantencomputings geführt [13]. Eine zentrale Idee besteht darin, den Spinfreiheitsgrad durch in Quantenpunkten eingefangene Elektronen zu realisieren [14]. In diesem Kontext spielen sowohl die Wechselwirkungen zwischen Spins, etwa in gekoppelten Quantenpunkten [14, 15], als auch die Kopplung von Spins an andere Freiheitsgrade, beispielsweise über die Hyperfeinkopplung an Kernspins [14, 16], eine wichtige Rolle.

Solche Kopplungsmechanismen werden bereits seit längerem im Bereich organischer Halbleiter untersucht, wo sie entscheidend die Wechselwirkung molekularer Anregungen, der Exzitonen, prägen [17–19]. Organische Halbleiter sind hierbei besonders interessant, da der Spinzustand direkt die optischen Eigenschaften beeinflusst [20]. Die Spinerhaltung bei optischen Übergängen ermöglicht es zudem, spinabhängige Prozesse mit Methoden der optischen Spektroskopie zu untersuchen [20].

Von besonderer Bedeutung ist dabei die Magnetfeldspektroskopie, bei der der Einfluss äußerer Magnetfelder auf optische Eigenschaften wie die Fluoreszenzintensität untersucht wird [21–24]. Bemerkenswert ist, dass diese magnetfeldabhängigen Effekte selbst bei sehr kleinen magnetischen Feldstärken auftreten, deren Energieskala im Vergleich zur thermischen Energie bei Raumtemperatur minimal ist [25, 26]. Die Untersuchung des Elektronenspins und seiner Kopplung an weitere Freiheitsgrade, wie Kernspins oder andere Elektronenspins, erfordert daher keine vollständige Polarisierung des Spinsystems und erlaubt folglich Ex-

perimente unter nicht-extremen Bedingungen, also ohne tiefe Temperaturen oder starke Magnetfelder [21–24].

Der Einfluss des Spins in organischen Molekülen ist auch für die Biologie von besonderem Interesse, da spinabhängige Prozesse sowohl in der Photosynthese [27, 28] als auch in der Magnetrezeption von Vögeln diskutiert werden [29]. Für Letzteres wird die Hypothese vertreten, dass die Orientierung am Erdmagnetfeld durch einen spinabhängigen Prozess in dem Protein Cryptochrom ermöglicht wird [29]. Dies macht es erforderlich, messbare Effekte bereits bei sehr schwachen Magnetfeldern zu untersuchen, wobei auch die Magnetfeldinklination von Bedeutung ist [30].

Ein Hinweis auf die Rolle von spinabhängigen Prozessen in der Magnetrezeption ist der Orientierungsverlust von Vögeln in Gegenwart hochfrequenter Magnetfelder [31, 32]. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass diese Störung auf eine durch Magnetresonanz beeinflusste Dynamik der Elektronenspins in Cryptochrom zurückzuführen ist [32].

Die systematische Untersuchung solcher Magnetresonanzeffekte ist auch ein zentrales Element der Forschung zu spinabhängigen Prozessen in organischen Halbleitern [33–37]. Hierbei kommt neben der konventionellen Elektronenspinresonanz (EPR) insbesondere die optisch detektierte Magnetresonanz (ODMR) zum Einsatz [33].

Das Forschungsfeld der spinabhängigen Prozesse in organischen Halbleitern, untersucht mittels Magnetfeldspektroskopie und optisch detektierter Magnetresonanz, hat mehrere fundamentale Mechanismen identifiziert, die die makroskopischen Eigenschaften dieser Materialien beeinflussen. Besonders hervorzuheben ist der komplexe Einfluss äußerer Magnetfelder auf die Spinpermutationssymmetrie schwach gebundener Spinpaare. Durch die Hyperfeinwechselwirkung mit den Kernspins erfahren diese eine dynamische Veränderung der Population ihrer Spinzustände. Rekombiniert ein solches schwach gebundenes Paar in ein stark gebundenes Exziton, das wiederum die optischen Eigenschaften bestimmt, so resultiert daraus ein Magnetfeldeffekt auf die Fluoreszenzintensität im Regime der molekularen Hyperfeinfelder, der als Radikalpaar- oder Polaronpaarmechanismus bekannt ist [38].

In der bisherigen Literatur beschränkt sich die Untersuchung dieses Mechanismus zumeist entweder auf die Fluoreszenzintensität und damit auf die Singulettexzitonpopulation oder auf die Phosphoreszenz in Anwesenheit relativ starker Spin-Bahn-Wechselwirkung (engl. *spin-orbit coupling*, SOC). Im letzteren Fall liefert die beobachtete Phosphoreszenz aufgrund der Interkombination (engl. *intersystem crossing*, ISC) allerdings nur eine konvolvierte Information über Singulett- und Triplettpopulation [39].

Die direkte Untersuchung der reinen Triplett- und Singulettpopulation sowie ihrer Dynamik stellt daher eine wichtige Forschungslücke dar. In dieser Arbeit gelingt es, diese Lücke durch den Einsatz einer speziellen Molekülklasse, der dualen Emitter, zu adressieren, die sich durch eine vergleichsweise schwache SOC auszeichnet [40]. Dadurch wird Phosphoreszenz ermöglicht, ohne dass die Populationsinformation durch Interkombination zwischen den Spinzuständen verfälscht wird.

Die lange Lebensdauer von Triplettzuständen in organischen Halbleitern begünstigt sowohl Wechselwirkungen zwischen Triplettexzitonon als auch zwischen Triplettexzitonon und Ladungsträgern, die in der Regel zu einer nicht-radiativen Auslöschung angeregter Zustände führen [41]. Solche Prozesse, die unter den Bezeichnungen Triplettexziton-Polaron-Wechselwirkung (TEP) und Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) bekannt sind, stellen wesentliche Herausforderungen für den Einsatz organischer Halbleiter als effiziente Lichtquellen [42] oder in der Entwicklung organischer Laser dar [43], da die mit ihnen assoziierten Verluste von angeregten Zuständen mit steigender Anregungsdichte zunehmen. Sowohl TEP als auch TTA sind spinabhängige Mechanismen, die, ähnlich dem Polaronpaarmechanismus, durch externe Magnetfelder beeinflusst werden können [18, 19, 44]. Ein weiterer Schwer-

punkt dieser Arbeit liegt daher auf der Untersuchung dieser Effekte in dualen Emittern sowie in fluoreszierenden organischen Halbleitern.

Die Mechanismen von TEP und TTA erfordern eine detaillierte Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit von Spinsystemen mit $S \geq 1$, womit komplexe Wechselwirkungen zwischen den angeregten Zuständen und dem externen Magnetfeld einhergehen. Ein Analogon solcher Hochspinsysteme findet sich auch im Bereich gekoppelter Quantenpunkte, wo die Präparation und gezielte Kontrolle von Spinsystemen mit $S \geq 1$ ein zentrales Forschungsfeld darstellt [45].

Für eine fundierte Analyse der experimentellen Ergebnisse ist die Entwicklung eines theoretischen Modells notwendig, das sowohl die Dynamik als auch die Magnetfeldabhängigkeit des untersuchten Systems beschreibt. In dieser Arbeit wurde in enger Zusammenarbeit mit Dr. Vagharsh Mkhitarian ein solches Modell entwickelt und daran wurden numerische Simulationen durchgeführt, um die Magnetfeldabhängigkeit des Polaronpaarmechanismus sowie der TEP- und TTA-Prozesse zu erfassen. Das Modell basiert auf dem Dichtematrixformalismus, der sowohl die kohärente Spindynamik als auch die relevanten Relaxationsprozesse berücksichtigt.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel: Kapitel 2 behandelt die grundlegenden theoretischen Konzepte, die für das Verständnis der in dieser Arbeit untersuchten spin-abhängigen Prozesse erforderlich sind. Im Fokus stehen die Magnetfeldabhängigkeit der Spinsysteme sowie die Beschreibung des Polaronpaar-, des TEP- und des TTA-Mechanismus. Darüber hinaus wird das Konzept der Magnetresonanz eingeführt und dessen Einfluss auf die betrachteten Mechanismen erläutert. Abschließend erfolgt eine kurze Darstellung des Dichtematrixformalismus, der als Grundlage der theoretischen Modellierung dient. Kapitel 3 beschreibt die experimentellen Methoden zur Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzintensität sowie der optisch detektierten Magnetresonanz. Zudem werden die Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Proben vorgestellt. Kapitel 4 präsentiert die Ergebnisse der Magnetfeldspektroskopie an den fluoreszierenden Polymeren MEH-PPV und SY-PPV. Der Schwerpunkt liegt auf dem Einfluss von TEP und TTA bei tiefen Temperaturen im Magnetfeldbereich der Triplettnullfeldaufspaltung. Kapitel 5 zeigt die Ergebnisse der Magnetfeldspektroskopie und der optisch detektierten Magnetresonanz an dualen Emittern. Ziel ist die Untersuchung der Dynamik und Magnetfeldabhängigkeit des Polaronpaarmechanismus. Besonderes Augenmerk liegt auf der Korrelation von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzintensität, um Rückschlüsse auf die Singulett- und Triplettpopulation zu ziehen. Kapitel 6 fasst die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf potenzielle weiterführende Untersuchungen.

Kapitel 2

Theoretische Betrachtungen

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt eine Untersuchung der Auswirkungen des Elektronenspins auf die elektrischen und optischen Eigenschaften organischer Halbleiter. Um die Zusammenhänge adäquat erfassen zu können, ist es zunächst erforderlich, die Grundlagen für die Beschreibung elektronischer Zustände in diesen Materialien zu legen. Die Untersuchung der genannten Eigenschaften erfolgt im experimentellen Teil der Arbeit mittels Magnetfeldspektroskopie. Dabei wird ausgenutzt, dass der Spin eines Elektrons ein magnetisches Moment darstellt, welches wiederum durch ein Magnetfeld beeinflusst werden kann. Folglich ist es erforderlich, die Wechselwirkung des Spins in einem Magnetfeld zu erfassen und zu verstehen. Die in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme sind komplexer als durch einen einzelnen Elektronenspin beschreibbar, weshalb auch Spinsysteme höherer Ordnung eingeführt werden. Des Weiteren erfolgt eine Veranschaulichung einzelner Aspekte der Interaktion der Spinsysteme mit den magnetischen Momenten der beteiligten Atomkerne. Schließlich werden die Auswirkungen des Magnetfeldes auf das System der organischen Leuchtdiode präzisiert. Dabei werden die Ladungsträgerpaarmischung, die Wechselwirkung zwischen molekularen Anregungen und Ladungen sowie die Wechselwirkung zwischen den molekularen Anregungen selbst insbesondere hinsichtlich ihrer Magnetfeldeffekte beschrieben.

2.1 Organische Halbleiter

Der Begriff des organischen Halbleiters beschreibt Materialsysteme, deren elektronische Eigenschaften zum Teil analog zu anorganischen Halbleitern der Festkörperphysik beschrieben werden können. Zu den zu nennenden Eigenschaften zählen unter anderem die geringe intrinsische Leitfähigkeit sowie der bipolare Stromtransport [20]. Letzterer führt zur Bildung ladungsneutraler Anregungen, sogenannter Exzitonen, die die optischen Eigenschaften des Materials beeinflussen [46].

Der Unterschied der beiden Materialklassen macht die Betrachtung der organischen Halbleiter jedoch zu einem besonders interessanten Forschungsgegenstand. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, bei denen kovalente Bindungen zu einer makroskopischen Delokalisation des Elektronensystems führen [47], verbleibt diese Delokalisierung im organischen Halbleiter auf der Ebene der einzelnen Moleküle. Ausgenommen organischer Kristalle ist der Ladungstransport in organischen Halbleitern durch lokalisierte Ionisationsereignisse gekennzeichnet [46]. Auch die Exzitonen sind stark lokalisiert, was zu einer Erhöhung der Bindungsenergie führt, ähnlich wie in niederdimensionalen anorganischen Halbleitern [48]. Zudem verstärkt sich der Einfluss des Spins aufgrund der erhöhten Austauschwechselwirkung [49].

2.1.1 Elektronische Eigenschaften organischer Moleküle

Für die Erklärung der elektronischen Eigenschaften der organischen Halbleiter ist zunächst ein Blick auf ein einfaches Beispiel dieser Materialklasse ausreichend. Die Delokalisation des Elektronensystems über dem Molekül stellt eine wesentliche Voraussetzung für die halbleitenden Eigenschaften dar, weshalb Ethen mit seiner konjugierten Doppelbindung als ideales Modellsystem fungiert.

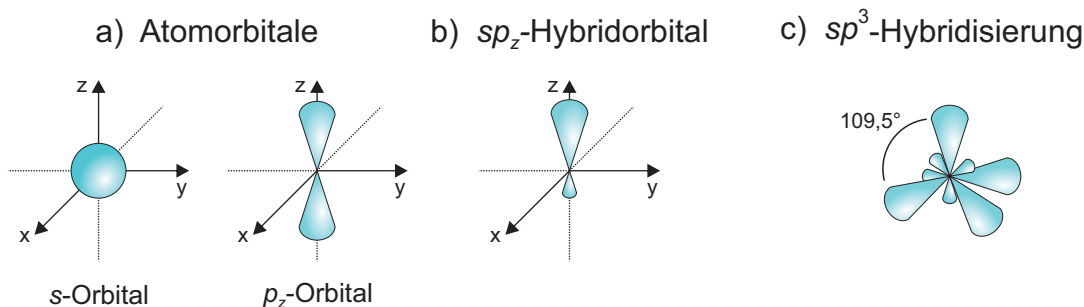


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der a) s - und p -Orbitale eines wasserstoffähnlichen Atoms, b) eines einzelnen sp -hybridisierten Orbitals und c) einer sp^3 -hybridisierten Orbitalstruktur.

Ein einzelnes Kohlenstoffatom (C) verfügt über vier Valenzelektronen, sodass es mit bis zu vier weiteren Atomen eine Bindung eingehen kann. Die zugehörigen Orbitale sind ein doppelt besetztes s -artiges und demnach kugelsymmetrisches Orbital sowie zwei p -artige, hantelförmige Orbitale (siehe Abb. 2.1a) [50]. Eine erste naive Überlegung lässt unterschiedliche Bindungscharakteristiken zu diesen vier Valenzelektronen erwarten. Bei Betrachtung des Methans wird allerdings ersichtlich, dass alle Bindungen die gleiche Charakteristik aufweisen [51]. Diese zunächst scheinbare Diskrepanz lässt sich durch das Modell der Hybridorbitale auflösen. Tatsächlich bilden sich aus den s - und p -Orbitalen vier keulenförmige Hybridorbitale aus (siehe Abb. 2.1c), welche als sp^3 -Orbitale notiert werden [51]. Die Ausbildung dieser Hybridorbitale folgt auch aus einer einfachen Symmetrieüberlegung. Die p - und s -Orbitale der einzelnen Atome beschreiben für sich keinen gerichteten Zustand, der für die Beschreibung einer Bindung an ein weiteres Atom nötig wäre. Demnach muss ein neuer Basissatz der Orbitale gefunden werden, um diese Bindung beschreiben zu können. In Abb. 2.1b ist ersichtlich, dass die sp -hybridisierten Orbitale nun einen räumlich gerichteten Zustand beschreiben, wodurch sie sich zur Beschreibung der Bindung eignen [51, 52].

Im Fall einer Doppelbindung konjugierter Moleküle, wie beispielsweise Ethen, erhält man allerdings nur eine Hybridisierung mit zwei von drei p -Orbitalen, was demnach als sp^2 -Hybridisierung bezeichnet wird [51]. Die hybridisierten sp^2 -Orbitale bilden nun starke σ -Bindungen in der Bindungsebene aus, während die benachbarten nicht-hybridisierten p -Orbitale (in der hier gewählten Darstellung die p_z -Orbitale) schwächere π -Bindungen ausbilden (siehe Abb. 2.2a). Diese bilden außerhalb der Bindungsebene das sogenannte delokalisierte π -System aus [51]. Bei Molekülen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen besteht die Möglichkeit, dass das π -System über den zusätzlichen Atomen delokalisiert ist. Dies wird mittels einer Alternierung von Doppel- und Einfachbindung dargestellt [51].

Die Beschreibung der Molekülorbitale erfolgt mathematisch durch eine Linearkombination der einzelnen Atomorbitale (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO). Infolge der Ununterscheidbarkeit der Elektronen ist eine Symmetrisierung der erhaltenen Orbitale hinsichtlich des Austauschs der Kernkoordinaten erforderlich. In der Folge entsteht ein antisymmetrisches Orbital, welches typischerweise mit einem (*) notiert wird, sowie ein symmetrisches Orbital (siehe Abb. 2.2b) [53]. Aufgrund der Implikation der Aufent-

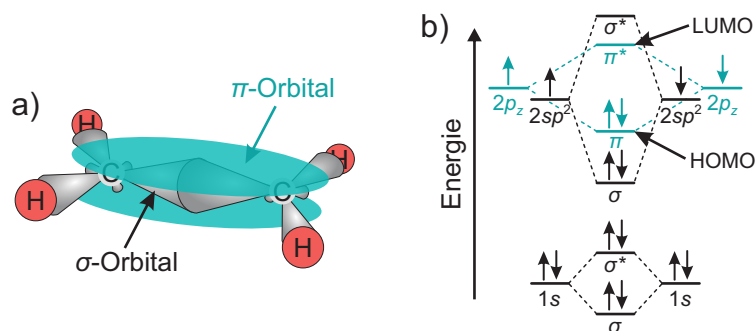


Abbildung 2.2: Darstellung des Ethens und der zugehörigen Energieniveaus. a) zeigt die schematische geometrische Struktur der beteiligten Orbitale mit den σ -Bindungen in Grau und dem delokalisierten π -System in Türkis. b) zeigt die Energien der Molekülorbitale, welche aus den Atomorbitalen entstehen. Die Orbitale für die Bindungen der Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

haltungswahrscheinlichkeit des dadurch beschriebenen Elektrons wird das antisymmetrische Orbital als antibindend bezeichnet. Diese Benennung folgt aus der verschwindenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den Atomkernen, während sie sich für das symmetrische Orbital von null unterscheidet. Folglich wird das symmetrische Orbital auch als bindendes Orbital bezeichnet [54].

Die entstandenen Hybridorbitale werden nun, wie in Abb. 2.2b gezeigt, mit den Elektronen im System besetzt. Dabei wird im Fall von Ethen das niedrigstliegende π -Orbital voll besetzt, während das energetisch am nächsten liegende antibindende π^* -Orbital als erstes vollständig unbesetzt bleibt [53]. Das π -Orbital wird deshalb als *highest occupied molecular orbital* (HOMO) und das π^* -Orbital als *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) bezeichnet.

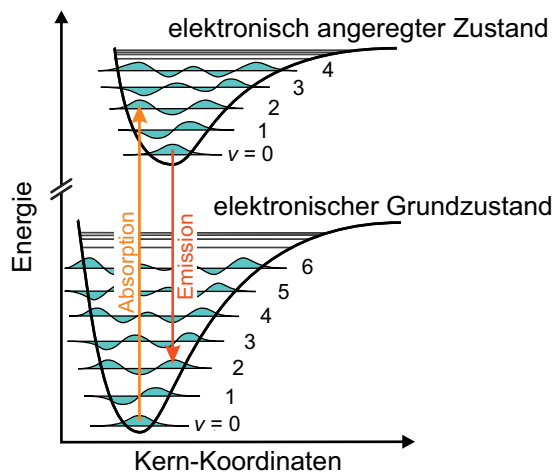


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Bei einem optischen Übergang vom elektronischen Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand beeinflusst der Überlapp der vibronischen Wellenfunktionen (blau) die Übergangswahrscheinlichkeit, weshalb die Photonenenergie bei der Absorption (orange) größer als bei der Emission (rot) ist.

Der Energieunterschied zwischen dem HOMO- und dem LUMO-Niveau ist von entscheidender Bedeutung für die optischen Eigenschaften des Materials. Im einfachsten Fall erfolgt nach der Wechselwirkung mit Licht die Anregung eines Elektrons aus dem HOMO-Niveau

in das LUMO-Niveau. In der Folge entsteht ein ladungsneutraler, angeregter Zustand auf dem Molekül. Das angeregte Elektron kann dann wieder in den Grundzustand übergehen, wobei dieser Prozess unter Aussendung eines Photons erfolgen kann, was als Lumineszenz bezeichnet wird [55]. Eine präzisere Beschreibung dieser Prozesse erfordert jedoch weitere Überlegungen. In einem Molekül existieren abgesehen von der elektronischen Energiestruktur noch weitere Energien, die aus der relativen Bewegung der Atomkerne zueinander resultieren. Diese vibronische Energiestruktur ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt. Das Bindungspotential, welches diese Schwingungen beschreibt, kann näherungsweise als harmonisches Potential aufgefasst werden [52], weshalb die zugehörigen Wellenfunktionen näherungsweise die Lösungen des harmonischen Oszillators darstellen, welche mit ν indiziert werden. Das Potential und die zugehörigen Lösungen sind vom elektronischen Zustand des Moleküls abhängig. Bei der Beschreibung der elektronischen Übergänge ist es nun wichtig, die vibronische Struktur zu berücksichtigen. Aufgrund der wesentlich kürzeren Zeitskalen der elektronischen Übergänge im Vergleich zu den Kernbewegungen müssen die Vibrationszustände des End- und Ausgangszustandes direkt kompatibel sein. Dies folgt aus der sich nicht verändernden Kernposition und dem sich nicht verändernden Kernimpuls während des Übergangs [56, 57]. Mathematisch führt der Überlapp der Wellenfunktionen der vibronischen Zustände direkt zu einer Veränderung der Wahrscheinlichkeit des Übergangs. Dieses Prinzip wird als das Franck-Condon-Prinzip bezeichnet und ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt. Es besagt, dass die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von einem elektronischen Anfangs- in einen elektronischen Endzustand durch den Überlapp der Wellenfunktionen der vibronischen Zustände bestimmt wird. Dieser Überlapp ist umso größer, je konstanter die Kernposition ist. Es lässt sich ableiten, dass der wahrscheinlichste Übergang nicht zwischen den vibronischen Grundzuständen stattfindet, sofern sich die Gleichgewichtsposition der Kerne zwischen den elektronischen Anfangs- und Endzuständen signifikant unterscheidet. Zusätzlich findet der wahrscheinlichste elektronische Übergang aus dem vibronischen Grundzustand statt, was als Regel von Kasha bezeichnet wird [58]. In der Konsequenz bedeutet dies, dass die Anregungsenergie des Moleküls größer ist als die Energie, welche beim Übergang in den elektronischen Grundzustand wieder freigesetzt wird. Dies führt zu einer Differenz zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum.

Zudem spielt der Spin des elektronischen Systems des Moleküls eine fundamentale Rolle bei der Wechselwirkung mit Licht. Zur Vereinfachung der Beschreibung ist es nützlich, sich nur auf die Elektronen innerhalb des HOMO- bzw. LUMO-Niveaus zu fokussieren. Man erkennt hier den einfachen Fall des Zwei-Elektronensystems, das man hinsichtlich seines Spins untersuchen kann. Wenn der Hamiltonoperator auf folgende Weise darstellbar ist

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Ort}} + \mathcal{H}_{\text{Spin}}, \quad (2.1)$$

wobei \mathcal{H}_{Ort} den Ortsanteil und $\mathcal{H}_{\text{Spin}}$ den Spinanteil des Systems beschreibt, lässt sich die Gesamtwellenfunktion Ψ in ihren Orts- (Φ) und Spinanteil (χ) trennen

$$\Psi(q_1, q_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \chi(1, 2), \quad (2.2)$$

wobei \mathbf{r}_i die Ortskoordinaten der beiden Elektronen und q_i verallgemeinerte Koordinaten für Spin und Ort darstellen [59]. Da Elektronen Fermionen sind, muss Ψ hinsichtlich des Teilchenaustauschs antisymmetrisch sein. Um die Symmetrieeigenschaften der Spinwellenfunktion zu verstehen, müssen folgende Überlegungen durchgeführt werden.

Die Spinwellenfunktion des Elektronenpaares kann aus den Spinwellenfunktionen der einzelnen Elektronen konstruiert werden. Diese werden als Spinoren bezeichnet und sind Eigenfunktionen zum Quadrat des Gesamtspinoperators \mathbf{S}_i^2 und des Operators in einer ausgewählten Raumrichtung wie beispielsweise $(S_i)_z$. Diese werden als $\alpha(i)$ und $\beta(i)$ für das jeweilige Elektron i notiert, wobei $\alpha(i)$ den Spin-up- und $\beta(i)$ den Spin-down-Zustand bezogen auf die z -Richtung darstellt [59]. Es finden sich somit vier verschiedene

Permutationen dieses Basissatzes, die die Zwei-Teilchen-Spinwellenfunktion Φ_i darstellen:

$$\begin{aligned}
 \chi_1(1, 2) &= \alpha(1)\alpha(2) \\
 \chi_2(1, 2) &= \alpha(1)\beta(2) \\
 \chi_3(1, 2) &= \beta(1)\alpha(2) \\
 \chi_4(1, 2) &= \beta(1)\beta(2)
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Beschreiben diese Funktionen das Zwei-Elektronen-System, müssen sie Eigenfunktionen zu den Spinoperatoren $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2$ und $S_z = (S_1)_z + (S_2)_z$ sein, was aber nicht auf χ_2 und χ_3 zutrifft. Außerdem besitzen χ_2 und χ_3 keine Symmetrie bezüglich des Teilchenaustauschs [59]. Es muss demnach ein anderer Basissatz gefunden werden, der aus einer Linearkombination der in Gl. 2.3 beschriebenen Zustände gebildet wird

$$\begin{aligned}
 \chi_{0,0}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(2)\alpha(2)] \\
 \chi_{1,1}(1, 2) &= \alpha(1)\alpha(2) \\
 \chi_{1,0}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(2)\alpha(2)] \\
 \chi_{1,-1}(1, 2) &= \beta(1)\beta(2)
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

wobei die Indizierung χ_{S,m_S} die Quantenzahlen zu den Eigenwerten von \mathbf{S}^2 und S_z darstellt. Hier beschreiben drei Spinwellenfunktionen zu $S = 1$ symmetrische Funktionen, weshalb sie auch Tripletzustände genannt werden, während die Funktion zu $S = 0$ antisymmetrisch ist und Singulettzustand genannt wird.

Mit den obigen Informationen zur Spinwellenfunktion χ können die Eigenschaften der Gesamtwellenfunktion Ψ hinsichtlich ihrer Symmetrie betrachtet werden. Ist die Spinwellenfunktion in einer Singulettkonfiguration, muss die Ortswellenfunktion Φ symmetrisch bezüglich des Teilchenaustauschs sein (notiert als +)

$$\Psi_S(q_1, q_2) = \Phi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \chi_{0,0}(1, 2)
 \tag{2.5}$$

während für eine Triplettkonfiguration die Ortswellenfunktion antisymmetrisch ist (notiert als -)

$$\begin{aligned}
 \Psi_T(q_1, q_2) &= \Phi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \chi_{1,1}(1, 2) \\
 \Psi_T(q_1, q_2) &= \Phi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \chi_{1,0}(1, 2) \\
 \Psi_T(q_1, q_2) &= \Phi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \chi_{1,-1}(1, 2).
 \end{aligned}
 \tag{2.6}$$

Dadurch beeinflusst die relative Spinausrichtung der Elektronen die Ortswellenfunktion, was zu einer Änderung der zugehörigen Energie des Systems führt.

Der angeregte Zustand eines Moleküls kann nun entweder im Singulett- oder im Tripletzustand vorliegen, wobei die Energie des angeregten Tripletzustands T_1 , bis auf einige wenige Ausnahmen [60–63], niedriger ist als die Energie des angeregten Singulettzustands S_1 . Bei der Wechselwirkung mit Licht ist grundsätzlich keine Änderung des Spinzustands möglich, da keine Kopplung zwischen Photon und Spinfreiheitsgrad vorliegt. Nach der Absorption liegt meist ein angeregter Singulettzustand vor, da die meisten Moleküle einen Singulettgrundzustand aufweisen [64]. Wenn durch erneute Aussendung eines Photons das System wieder in den Grundzustand übergeht, wird dieser Vorgang als Fluoreszenz bezeichnet. Im Rahmen der bisherigen Betrachtung ist aufgrund der Spinerhaltung keine radiative Kopplung des angeregten Tripletzustands in den Singulettgrundzustand möglich.

Die bisherige Betrachtung der Zustände als entweder Singulett- oder Tripletzustand ist streng genommen nur möglich, wenn der Hamiltonoperator die Form von Gl. 2.1 annimmt.

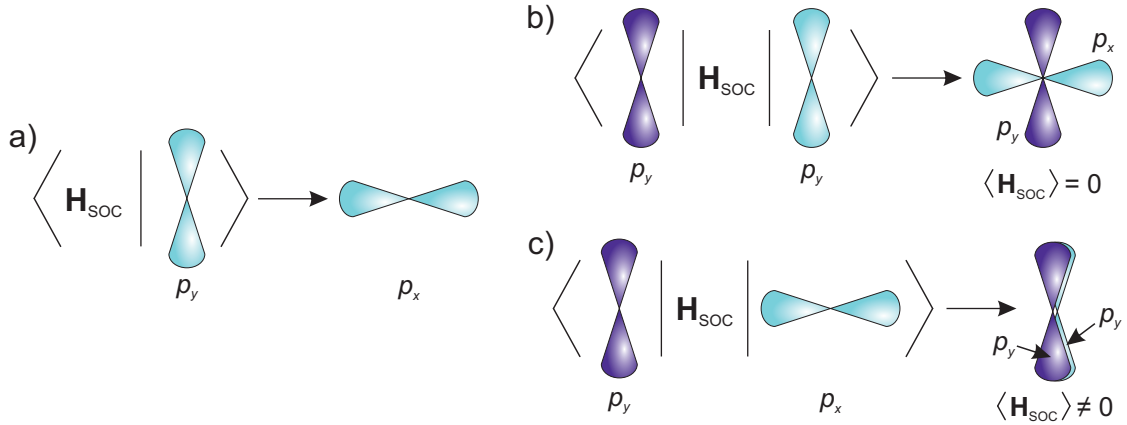


Abbildung 2.4: Visualisierung des SOC-Matrixelements, adaptiert aus [65]. a) Der SOC-Operator \mathcal{H}_{SOC} erzeugt hier eine Rotation der Ortswellenfunktion p_y um 90° auf p_x . Das Matrixelement zweier gleicher p -Orbitale (b), die über den SOC-Operator gekoppelt sind, ergibt einen Erwartungswert gleich null. Dahingegen ist der Erwartungswert zweier zueinander senkrecht stehender p -Orbitale (c) von null verschieden.

Für eine Beschreibung der meisten Systeme sind Kopplungen zwischen Ort und Spin eines Teilchens nötig. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung (engl. *spin orbit coupling*, SOC) ist in diesem Kontext einer der wichtigsten Kopplungsmechanismen [59]. Ein intuitives Verständnis dieser Wechselwirkung ist durch die Betrachtung eines Atoms aus dem Bezugssystem des Elektrons möglich. In diesem führt der Kern eine Kreisbewegung um das Elektron aus, was durch die dadurch bewegte Ladung in einem magnetischen Moment resultiert. Dieses koppelt wiederum an das magnetische Moment des Elektronenspins, womit Bahndrehimpuls und Spin des Elektrons miteinander wechselwirken. Der zugehörige Operator \mathcal{H}_{SOC} nimmt für ein wasserstoffähnliches Atom folgende Form an

$$\mathcal{H}_{\text{SOC}} = \frac{1}{2m_e^2 c^2 r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.7)$$

wobei V das Coulomb-Potential, m_e die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, r der Kernabstand und \mathbf{L} der Bahndrehimpulsoperator ist [66]. Somit ist eine Trennung des Hamiltonoperators wie in Gl. 2.1 aufgrund der Kopplung von \mathbf{L} und \mathbf{S} nicht mehr möglich und die Wellenfunktionen in Gl. 2.6 sind keine Eigenfunktionen des Systems [65]. Die Größe des SOC ist von der Kernladungszahl Z mit Z^4 (dies gilt strenggenommen nur für wasserstoffartige Atome, wobei in schwereren Atomen die Abhängigkeit durch die Abschirmung der Kernladung eher Z^2 beträgt [67]) abhängig, wodurch das SOC in organischen Molekülen, die typischerweise aus leichten Atomen bestehen, vergleichsweise klein ist [65]. Der SOC-Operator stellt somit eine Störung des ursprünglichen Hamiltonoperators aus Gl. 2.1 dar, wodurch die Lösungen des Hamiltonoperators mit SOC aus den Wellenfunktionen in Gl. 2.6 mittels Störungstheorie konstruiert werden können,

$$\begin{aligned} |\Psi'_S\rangle &= |\Psi_S\rangle + \sum_n \frac{\langle \Psi_S | \mathcal{H}_{\text{SOC}} | \Psi_{T,n} \rangle}{|E_S - E_{T,n}|} |\Psi_{T,n}\rangle \\ |\Psi'_T\rangle &= |\Psi_T\rangle + \sum_n \frac{\langle \Psi_T | \mathcal{H}_{\text{SOC}} | \Psi_{S,n} \rangle}{|E_T - E_{S,n}|} |\Psi_{S,n}\rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

wobei $|\Psi_{T,n}\rangle$ und $|\Psi_{S,n}\rangle$ Triplet- beziehungsweise Singulettzustände zu höheren elektronischen Anregungen sind [64, 68]. Außerdem beschreiben E_S und E_T die Energien der zugehörigen Zustände. Diese Betrachtung erhält die Vorstellung von Singulett- und Tripletzuständen, wobei der SOC-Operator den Singulettzuständen eine gewisse Tripletartigkeit

und den Triplettzuständen eine gewisse Singulettartigkeit hinzufügt. Bei einem Übergang zwischen angeregtem Triplettzustand und dem Singulettgrundzustand ist nun eine Kopplung mittels Photon erlaubt, wobei die Stärke dieser Kopplung von der Größe der Störung durch das SOC abhängig ist. Diese Art von radiativen Übergängen wird als Phosphoreszenz bezeichnet [64]. Anhand von Gl. 2.8 ist nun abschätzbar, welche Eigenschaften des Moleküls die Größe dieser Störung beeinflussen. Je kleiner der energetische Abstand zwischen den Singulett- und Triplettzuständen ist, desto stärker ist deren Kopplung, was in sogenannten *thermally activated delayed fluorescence* (TADF) Systemen ausgenutzt wird, um eine Effizienzsteigerung von organischen Leuchtdioden zu erreichen [69–71]. Weiter ist die Stärke des SOC von der Kernladungszahl abhängig, womit eine Verstärkung der Phosphoreszenz durch Einbringen schwerer Metallatome erzielt werden kann [72, 73]. Eine weitere Eigenschaft ist direkt mit der Struktur der beteiligten Wellenfunktionen verbunden, was im Folgenden anhand eines einfachen Beispiels von p -artigen Orbitalen veranschaulicht wird. Bei Betrachtung der Kopplung zweier Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 durch den SOC-Operator beschreibt das Matrixelement

$$M_{\text{SOC}} = \langle \Psi_1 | \mathcal{H}_{\text{SOC}} | \Psi_2 \rangle \quad (2.9)$$

die Größe dieser Kopplung. Das Matrixelement $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$ ist maximal, wenn Ψ_1 und Ψ_2 identisch sind. Bei Anwendung des \mathcal{H}_{SOC} -Operators auf ein p -artiges Orbital resultiert für ein p_y -Orbital ein p_x -Orbital

$$\langle \mathcal{H}_{\text{SOC}} | p_y \rangle = | p_x \rangle \quad (2.10)$$

was einer Rotation des ursprünglichen Orbitals um 90° entspricht (siehe Abb. 2.4). In dieser Überlegung verschwindet in einem einzelnen Atom die Kopplung von Ψ_1 und Ψ_2 , wenn beide Zustände räumlich identisch sind, während das SOC maximal wird, wenn sich Ψ_1 in Ψ_2 durch eine Drehung der Ortswellenfunktion überführen lässt [65]. Aufgrund der ähnlichen Form der Ausgangs- und Endzustände ist deshalb in π -konjugierten Systemen die Kopplung des $S_0(\pi, \pi)$ - und des $T_1(\pi, \pi^*)$ -Zustands vernachlässigbar klein, wodurch durch den beschriebenen Mechanismus in vielen organischen Molekülen kaum bis keine Phosphoreszenz zu beobachten ist [74]. Ein Analogon für die Drehung des p_y - auf das p_x -Atomorbital ist in π -konjugierten Systemen bei einer Beteiligung von nichtbindenden n -Orbitalen, wie sie zum Beispiel durch Stickstoff- oder Sauerstoffatome bereitgestellt werden, zu finden [64]. Hier ermöglicht die räumliche Orientierung von n - und π -Orbital eine Kopplung der $T_1(n\pi^*)$ - mit der $S_1(\pi\pi^*)$ -Anregung, was zur Phosphoreszenz aus dem angeregten Triplettzustand führt [64]. Zudem beeinflusst der energetische Abstand des $T_1(n\pi^*)$ - und des $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustands die Stärke der Kopplung, wodurch Zustände mit zu großer energetischer Trennung eine vernachlässigbare Rolle spielen [64, 65]. Die radiative Lebenszeit der angeregten Zustände kann durch das Übergangsmatrixelement von Ausgangs- zu Endzustand über den Dipoloperator in der Dipolnäherung bestimmt werden, wobei die radiative Lebenszeit der angeregten Singulettzustände typischerweise deutlich kürzer als die der angeregten Triplettzustände ist, da letztere nur schwach über das SOC radiativ an den Grundzustand koppeln [65, 75, 76].

Auch ist eine nichtradiative Kopplung des angeregten Moleküls in den Grundzustand möglich, die meist über mehrere Vibrations- und Rotationszustände geschieht [52]. Vor allem für die schwach radiativ gekoppelten Triplettzustände ist dies ein dominierender Mechanismus [64]. Durch das SOC ist eine Überführung des angeregten Singulettzustands in den angeregten Triplettzustand möglich [65], was als Interkombination (*intersystem crossing*, ISC) bezeichnet wird, wobei der invertierte Prozess, die reverse Interkombination (*reverse intersystem crossing*, rISC), den Übergang vom angeregten Triplett- in den angeregten Singulettzustand beschreibt. Aufgrund der höheren Energie des angeregten Singulettzustands im Vergleich zum angeregten Triplettzustand ist letzterer dabei meist von geringerer Bedeutung.

Zudem ist ein Energieübertrag eines angeregten Moleküls (Donor) an ein weiteres Molekül (Akzeptor) über strahlungslose Prozesse möglich. Hierbei sind zwei grundlegende Mechanismen zu unterscheiden. Zum einen führt der Wellenfunktionsüberlapp der beteiligten Moleküle zu einem simultanen Elektronenaustausch von Donor zu Akzeptor. Zum anderen ist eine strahlungsfreie Dipol-Dipol-Kopplung ohne Überlapp der Wellenfunktionen möglich. Ersteres wird in der Literatur als Dexterenergietransfer [77] und Letzteres als Försterresonanzenergietransfer (FRET) [78] bezeichnet. Aufgrund der typischerweise exponentiell abnehmenden Amplitude der Wellenfunktionen ist der Dexterenergietransfer kurzreichweitiger als FRET, das proportional zu r^{-6} ist. [78]. Zudem sind für FRET dipol-erlaubte Übergänge in Donor und Akzeptor nötig, weshalb Triplett-Triplett-Energietransfer typischerweise über Dextertransfer vermittelt wird [77]. Aufgrund der schwach dipol-erlaubten Übergänge durch SOC in phosphoreszierenden Materialien ist in diesen auch der Energietransfer durch FRET möglich [79–81].

2.1.2 Ladungsträger und Elektrolumineszenz

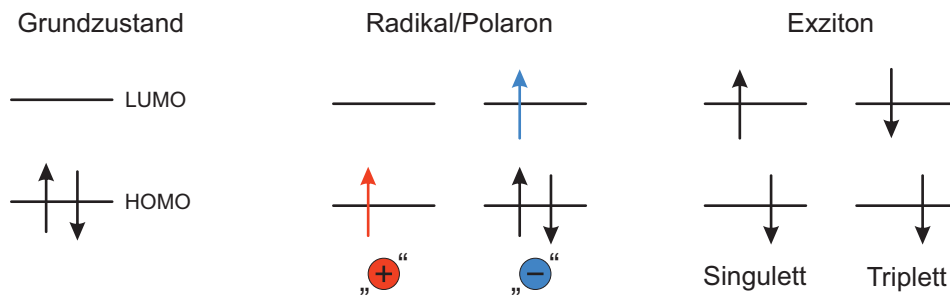


Abbildung 2.5: Skizze der Elektronenkonfiguration eines Moleküls im Grundzustand, eines positiv oder negativ geladenen Radikals und eines ladungsneutralen angeregten Zustands (Exziton) in Singulett- und Triplettkonfiguration (gezeigt ist nur eine der drei möglichen Triplettkonfigurationen). Angemerkt sei, dass sich die Energieniveaus der Radikale von Grund- und angeregtem Zustand unterscheiden. Zudem sind die Energien des Singulett- und Triplettexzitons durch die Austauschwechselwirkung getrennt. Beides ist nicht in der Abbildung dargestellt. Es sei zudem angemerkt, dass die Darstellung des Singulettzustands nur eine Skizze darstellt und nicht den tatsächlichen antisymmetrischen Charakter widerspiegelt.

Die obigen Betrachtungen organischer Moleküle beziehen sich ausschließlich auf die ladungsneutralen Zustände, doch Moleküle können auch in geladenen Zuständen vorliegen. Im einfachsten Fall gewinnt oder verliert das Molekül ein Elektron und liegt so als geladenes Radikalion vor (siehe Abb. 2.5). Die Injektion einer Ladung in den organischen Halbleiter führt zusätzlich zur Bildung eines Polarons [82], weshalb man in der Literatur häufig den Begriff des Polarons auch als Synonym für das geladene Radikal findet [37, 83, 84]. Im energetischen Grundzustand ist dabei entweder das HOMO (positive Ladung) oder das LUMO (negative Ladung) zur Hälfte besetzt, sodass das Molekül ein ungepaartes Elektron besitzt, das einen Spin-1/2-Zustand darstellt. In Systemen aus mehreren Molekülen oder in einem Polymer, das aus mehreren Chromophoren besteht, ist Ladungstransport möglich, wobei sich die Transporteigenschaften stark zwischen verschiedenen Systemen unterscheiden. In amorph angeordneten Molekülen mit lokalisierten Ladungen [46] kann das geladene Radikal seine überschüssige Ladung an ein benachbartes Molekül abgeben und damit selbst wieder in den ladungsneutralen Grundzustand übergehen [46]. Dies wird aufgrund der lokalisierten Charakteristik als *hopping mechanism* (dt. „Hüpfmechanismus“) bezeichnet [85]. In stärker delokalisierten Elektronensystemen wie in organischen Kristallen oder lang-

kettigen Polymeren kann der Ladungstransport auch bandartige Transporteigenschaften aufweisen [46].

Die Generation von Ladungen in organischen Halbleitern ist durch zwei grundlegende Prozesse möglich. Zum einen führt der Zerfall einer ladungsneutralen molekularen Anregung, die beispielsweise durch Absorption eines Photons entsteht, zu einem ladungstrennten Zustand [86]. Dabei verbleiben die Ladungen noch auf dem gleichen Molekül, wobei das Molekül allerdings strukturelle Eigenschaften aufweist, wodurch positive und negative Ladung auf räumlich getrennten Bereichen lokalisiert sind. Die Bildung zweier getrennter geladener Radikale geschieht durch die vollständige Dissoziation der molekularen Anregung [87]. Zudem ist eine Ladungserzeugung durch die Injektion von Ladungen aus einer Metallelektrode möglich. Die Kontaktierung des organischen Halbleiters mit einer Metallelektrode führt zu einer Energiebarriere an der Grenzfläche. In anorganischen Halbleitern ist diese Grenzfläche durch eine Schottky-Barriere charakterisiert [88], wohingegen in organischen Halbleitern aufgrund der geringen intrinsischen Ladungsträgerdichte die Veränderungen der HOMO- und LUMO-Niveaus vernachlässigbar klein sind, sodass die Energiebarriere durch die Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Metalls und des HOMO- oder LUMO-Niveaus des organischen Halbleiters bestimmt wird [46]. Liegen HOMO- bzw. LUMO-Niveau energetisch nah an der Austrittsarbeit des Metalls, so wird die Effizienz der Ladungsträgerinjektion verbessert [89].

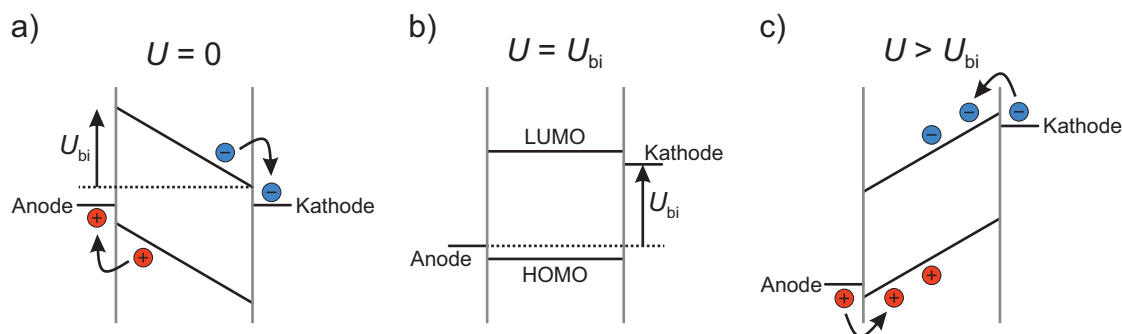


Abbildung 2.6: Schema der Energiestruktur eines organischen Halbleiters zwischen zwei Metallelektroden, adaptiert nach [89]. a) Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Anode und Kathode verkippen die Energieniveaus des organischen Halbleiters, sodass eine eingebaute Spannung U_{bi} eingeprägt wird. b) Bei Anlegen einer äußeren Spannung $U = U_{bi}$ hebt sich die Verkipfung auf und Ladungsträgerinjektion wird wieder möglich. c) Sind die Spannungen größer als U_{bi} , werden die Ladungsträger durch Überwinden der dreieckigen Tunnelbarriere in den organischen Halbleiter injiziert.

Durch den Unterschied der Austrittsarbeit von Anode und Kathode entsteht ein eingebautes Potential, das verbleibende intrinsische Ladungen aus der organischen Schicht entfernt. Dabei ist die typische Größe der Verarmungszone ungefähr $250 \mu\text{m}$ [86] und damit wesentlich größer als die typische Dicke organischer Schichten in solchen Strukturen, die im Bereich von 100 nm liegt. Anhand der vorigen Überlegungen ist die elektronische Struktur näherungsweise als starre Bänder vorstellbar, die durch das eingebaute Potential verkippt sind (siehe Abb. 2.6) und damit die Ladungsträgerinjektion verhindern. Durch eine äußere Spannung mit passendem Vorzeichen wird die Bandverkipfung umgekehrt, sodass ab einem bestimmten äußeren Spannungsniveau die Injektion der Ladungsträger wieder möglich wird [46]. Bei weiterer Erhöhung der Spannung werden die Ladungsträger durch die dreieckigen Potentialbarrieren in den organischen Halbleiter injiziert, was durch das Fowler-Nordheim-Tunneln beschrieben werden kann, wobei die Tunnelrate mit der angelegten Spannung zunimmt [86, 90]. Das daraus entstehende gleichrichtende Verhalten ist der Grund für die Bezeichnung als organische Diode [91]. Die bisherige Betrachtung der Energieniveaus

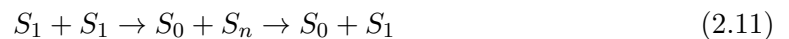
als Bänder ist, wie oben beschrieben, typischerweise nicht zutreffend, denn der organische Halbleiter besteht aus lokalisierten Zuständen, zwischen denen sich die Ladungsträger durch den „Hüpfmechanismus“ fortbewegen. Die Breite der zugehörigen Tunnelbarriere ist für typische elektrische Felder und Dielektrizitätskonstanten ungefähr 1 nm bis 4 nm groß, während die zurückgelegte Distanz bei einem Hüpfereignis ca. 0,6 nm beträgt [92]. Die Überwindung der Barriere geschieht somit nicht durch ein einzelnes Tunnelereignis, sondern durch mehrere thermisch aktivierte Hüpfereignisse [46, 92]. Aufgrund der Beteiligung des Hüpfprozesses bei der Injektion sinkt die Injektionseffizienz für tiefe Temperaturen [93].

Bei Zusammentreffen der negativen und positiven Ladung aus Kathode und Anode wird ein ladungsneutraler angeregter Zustand erzeugt, der entweder in Singulett- oder Triplett-Konfiguration vorliegt (siehe Abb. 2.5) [94]. Der Zerfall der angeregten Zustände unter Aussendung von Licht (siehe Kapitel 2.1.1) wird als Elektrolumineszenz bezeichnet [91, 94] und aufgrund des zusätzlich gleichrichtenden Verhaltens werden diese Strukturen als organische Leuchtdioden (*organic light-emitting diodes*, OLEDs) bezeichnet. Die Injektion von Elektronen in Spin-up- und Spin-down-Zustand geschieht mit gleicher Wahrscheinlichkeit, da die Injektion nicht vom Spinfreiheitsgrad abhängt [94]. Somit werden die vier Kombinationen von zwei Spin-1/2-Teilchen (siehe Gl. 2.4) mit gleicher Rate gebildet, wodurch ein 1:3-Verhältnis von Singulett- und Triplettzuständen vorliegt. Aufgrund der schwachen radiativen Kopplung des Triplettzustands in den Grundzustand ist dessen Lebenszeit im Regelfall deutlich länger als die der Singulettzustände, sodass sich in OLEDs eine hohe Triplettpopulation bildet [94].

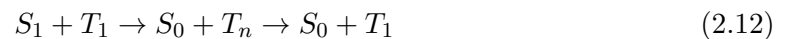
2.1.3 Bimolekulare Interaktionen

Neben Bildung und Zerfall der angeregten Molekülzustände sind auch die Wechselwirkungen zwischen diesen Zuständen von Relevanz. Bei Aufeinandertreffen zweier angeregter Zustände kann die Energie des einen Zustands (Donor) auf den anderen (Akzeptor) übertragen werden. Dies führt zur Anregung des Akzeptors in ein höheres Energieniveau, während die Anregung des Donors gelöscht wird. Durch die Bildung intermediärer Zustände während der Interaktion ist zudem eine Änderung des Spinzustands möglich.

Bei der Wechselwirkung zweier Singulettexzitonen ist ein Transfer der Energie des Donors auf den Akzeptor möglich, wobei ein höher angeregter Singulettzustand erzeugt wird

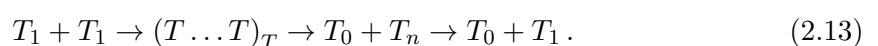


und es folgt typischerweise ein nichtstrahlender Übergang des S_n -Zustands in den S_1 -Zustand [46, 95]. Der effektive Verlust einer der beiden beteiligten Anregungen während des Prozesses führt zu der Bezeichnung des Prozesses als Singulett-Singulett-Annihilation (SSA) [96]. Weiter existiert auch eine Wechselwirkung eines Singulettexzitons mit einem Triplettexziton

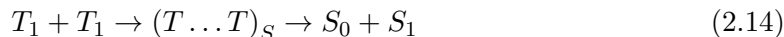


wobei ein Transfer der Energie auf das Triplettexziton stattfindet, das analog zur SSA nichtstrahlend in den T_1 -Zustand überführt wird [17].

Bei der Wechselwirkung zweier Triplettexzitonen ist der Spin des zusammengesetzten Zustands komplexer, denn dieser kann entweder im Singulett-, Triplett- oder Quintettzustand 5Q vorliegen [97]. Bei einem Gesamtzustand (notiert als $(T \dots T)_M$ mit M der Multiplizität des Zustands) im Triplett kann die Energie eines der beiden Triplettzustände auf den anderen übertragen werden, wobei effektiv eine Triplettanregung vernichtet wird

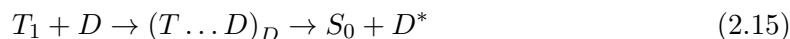


Hingegen kann bei einem Gesamtzustand im Singulett ein Energieübertrag mit gleichzeitigem Wechsel des Spinzustands eines Konstituenten stattfinden

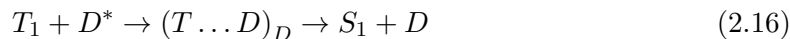


wobei ein angeregter Singulettzustand erzeugt wird. Für den Gesamtquintettzustand ist das Ergebnis der Interaktion typischerweise die Dissoziation in zwei getrennte Triplets, da die molekularen Quintettzustände eine zu hohe Energie besitzen, um durch diesen Prozess besetzt zu werden [98]. Aufgrund der Vernichtung eines Triplettzustands im Fall des Singulett- oder Triplettgesamtzustands wird diese Art der bimolekularen Interaktion auch als Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) bezeichnet [65].

Neben der Interaktion zweier neutraler Exzitonen ist auch eine Wechselwirkung mit einer Ladung (einem Polaron) möglich. Das Resultat dieses Prozesses ist wieder von der Spinausrichtung der Konstituenten des Kollisionszustands abhängig. Das Polaron stellt einen Dublettzustand dar, womit der Triplett-Polaron-Paarzustand (TP-Paar) entweder im Quartett- 4Q oder im Dublettzustand D vorliegt [99]. Bei einem Gesamtzustand im Dublett kann das Triplett in einen Singulettzustand überführt werden



der aufgrund des energetischen Unterschieds zwischen angeregtem Singulett- und Triplettzustand danach meist im Grundzustand vorliegt. Dabei wird die Energie auf das Polaron übertragen, das dann in einem angeregten Zustand vorliegt (gekennzeichnet durch D^*), wodurch die Triplett-Polaron-Wechselwirkung (TEP) auch die Leitfähigkeit des organischen Halbleiters beeinflusst [37]. Bei zunächst angeregtem Polaron besteht zudem die Möglichkeit, den Triplettzustand in einen angeregten Singulettzustand zu überführen [100, 101]



wodurch auch die Fluoreszenz beeinflusst wird. Der Gesamtquartettzustand wird hingegen in der Regel wieder dissoziieren [102].

2.2 Spinsysteme in magnetischen Feldern

Das vorige Kapitel zeigt, dass die Eigenschaften der angeregten Zustände und damit auch die Eigenschaften der Lumineszenzcharakteristik von organischen Halbleitern direkt mit dem Spin der beteiligten Zustände verbunden sind. Durch Beeinflussung der Spins über magnetische Felder können diese Eigenschaften systematisch untersucht werden. Im Folgenden werden deshalb die Wechselwirkungen der Elektronenspins untereinander sowie im externen magnetischen Feld beschrieben.

2.2.1 Das Spin-1/2-System

Schon in der klassischen Elektrodynamik nach Maxwell erzeugt eine rotierende Ladung ein magnetisches Moment [103]. Der Bahndrehimpuls eines Elektrons im Atom erzeugt demnach auch ein magnetisches Moment, wodurch das Atom einen Magneten darstellt. Als Resultat des Stern-Gerlach-Experiments wurde eine weitere Komponente des magnetischen Moments entdeckt, die aus einer intrinsischen Eigenschaft des Elektrons, dem Spin, entsteht [9]. Innerhalb der nichtrelativistischen Formulierung der Quantenmechanik taucht der Spin als Teilcheneigenschaft nicht auf. Dies geschieht erst in der relativistischen Formulierung der Quantenmechanik, wo der Spin aus der Struktur der Dirac-Gleichung entsteht (genau genommen nur der Spin-1/2) und bei der Betrachtung der Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld mit einem magnetischen Moment verbunden ist [10].

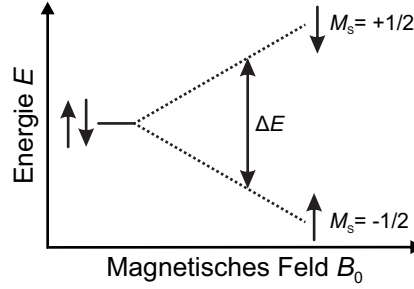


Abbildung 2.7: Energie des Spin-up- und Spin-down-Zustands mit angelegtem Magnetfeld B_0 . Der Energieabstand ΔE zwischen den zunächst entarteten Zuständen nimmt linear mit dem Magnetfeld zu.

Der Zusammenhang zwischen magnetischem Moment $\boldsymbol{\mu}_e$ und Spin \mathbf{S} kann wie folgt dargestellt werden:

$$\boldsymbol{\mu}_e = -g_e \mu_B \mathbf{S}. \quad (2.17)$$

Dabei ist μ_B das Bohrsche Magneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.18)$$

und e und m_e sind Ladung und Masse des Elektrons [104]. Der Zusammenhang zwischen Drehimpuls und dem dadurch verursachten magnetischen Moment wird durch den g-Faktor g beschrieben, wobei $g = 1$ den Fall eines klassischen rotierenden Teilchens darstellt. Für das Elektron ist $g = g_e$, wobei g_e aus der Betrachtung eines freien Elektrons im klassischen elektromagnetischen Feld genau $g_e = 2$ ergibt [10], während bei einem klassischen rotierenden Teilchen $g = 1$ gilt. Bei der Betrachtung des quantisierten elektromagnetischen Felds resultiert, dass g_e nicht exakt zwei ergibt, was als anomales magnetisches Moment des Elektrons bezeichnet wird [105]. Experimentell ist g_e eine der am präzisesten gemessenen Größen der Physik [106].

Bei der Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektrons mit einem externen magnetischen Feld kann die Energie E klassisch durch

$$E = -\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{B} \quad (2.19)$$

berechnet werden. Quantenmechanisch wird $\boldsymbol{\mu}_e$ durch den in Gleichung 2.17 beschriebenen Operator ersetzt und es resultiert der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.20)$$

Zur Vereinfachung wird nun ein magnetisches Feld der Amplitude B_0 in z -Richtung betrachtet, sodass der Hamiltonoperator die Form

$$\mathcal{H} = g_e \mu_B S_z B_0 \quad (2.21)$$

annimmt. Die Eigenwerte des S_z -Operators sind $M_S = \pm \frac{1}{2}$, die mit dem Spin-up- (+) und Spin-down- (-) Zustand verbunden sind, wobei die zugehörigen Energien E_{\pm}

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 \quad (2.22)$$

betragen. Ein äußeres Magnetfeld hebt demnach die Entartung der Spinzustände auf und es entsteht eine Energielücke ΔE der Größe

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 \quad (2.23)$$

die linear mit dem angelegten Magnetfeld zunimmt (siehe Abb. 2.7) [104]. Die Verschiebung der Energien im magnetischen Feld wird als Zeeman-Effekt bezeichnet [59].

Die allgemeine Betrachtung des Zeeman-Effekts geschieht anhand des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} , der zusätzlich zum Spin die Komponente des Bahndrehimpulses \mathbf{L} einbezieht. Allerdings ist der Bahndrehimpuls in Molekülen in den meisten Fällen gelöscht, was im Folgenden erläutert wird. Zunächst besteht ein Zusammenhang zwischen der Entartung der Orbitale und einem von null verschiedenen Bahndrehimpuls [107]. Im allgemeinen Fall einer Eigenfunktion, die typischerweise komplexwertig ist, beschreibt die dazu komplex konjugierte Funktion auch einen Eigenzustand mit gleicher Energie. Damit sind Zustände, die durch komplexwertige Funktionen beschrieben werden, immer mindestens zweifach entartet [107]. Nicht-entartete Zustände müssen demnach durch reellwertige Funktionen beschrieben werden. Der Bahndrehimpulsoperator (hier in z -Richtung) nimmt folgende Form an

$$\mathbf{L}_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (2.24)$$

wobei \mathbf{L}_z ein hermitescher Operator ist, dessen Eigenwerte reell sind [108]. Sei nun $|\psi\rangle$ eine Eigenfunktion zu einem nicht-entarteten Zustand, dann ist der Bahndrehimpulswert M_L durch

$$\mathbf{L}_z |\psi\rangle = M_L |\psi\rangle \quad (2.25)$$

gegeben. Da \mathbf{L}_z rein imaginär und $|\psi\rangle$ rein reell ist, sind die Eigenwerte M_L auch rein imaginär oder Null. Da \mathbf{L}_z jedoch hermitesch ist, bleibt als einzige Möglichkeit $M_L = 0$ erhalten. Demnach haben nicht-entartete Zustände einen Bahndrehimpuls gleich Null [107, 109]. Weiter ist die Entartung dieser Zustände direkt mit der Rotationssymmetrie des Systems verbunden. Bei Betrachtung des Hamiltonoperators \mathcal{H} eines rotationssymmetrischen Zustands und Anwendung des Rotationsoperators \mathbf{R} resultiert

$$\begin{aligned} \mathbf{R}\mathcal{H}\mathbf{R}^\dagger &= \mathcal{H} \\ [\mathbf{R}, \mathcal{H}] &= 0. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Sei nun $|\psi\rangle$ eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators \mathcal{H} mit Eigenwert E

$$\mathcal{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.27)$$

so ist E auch ein Eigenwert von $\mathbf{R} |\psi\rangle$ solange \mathcal{H} rotationssymmetrisch ist, denn

$$\mathcal{H}\mathbf{R} |\psi\rangle = \mathbf{R}\mathcal{H} |\psi\rangle = \mathbf{R}E |\psi\rangle = E\mathbf{R} |\psi\rangle \quad (2.28)$$

vorausgesetzt, dass $|\psi\rangle$ und $\mathbf{R} |\psi\rangle$ linear unabhängig sind [108]. Wird die Rotationssymmetrie gebrochen, so wird die Entartung der beteiligten Zustände aufgehoben. Innerhalb eines Moleküls verschwindet die davor bestehende Rotationssymmetrie der beteiligten Atome durch die Bindung an die Nachbaratome, wodurch auch die Entartung der Bahndrehimpulszustände aufgehoben wird [110]. Dies führt zur Löschung des Bahndrehimpulses (*quenching of orbital angular momentum*), wodurch nur der Anteil des Spins zum Gesamtdrehimpuls verbleibt.

In vielen Systemen existiert jedoch eine Abweichung der Zeeman-Energien von der einfachen Form in Gl. 2.22 [104]. Einer der Gründe ist in der Spin-Bahn-Wechselwirkung (siehe Gl. 2.7) zu finden, in der der Spin direkt durch den Bahndrehimpuls beeinflusst wird. Abseits der isotropen Abweichungen der Zeeman-Energien können diese auch von der Richtung des angelegten Magnetfelds abhängen [111]. Die Beschreibung dieser Korrekturen wird mathematisch durch Abänderung des g-Faktors realisiert, wobei die Richtungsabhängigkeit durch Einführung des g-Tensors \mathbf{g} beschrieben wird [104, 107]. Gl. 2.20 verändert sich somit zu

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}. \quad (2.29)$$

Bei der Definition von \mathbf{B} mit Hilfe des Einheitsvektors $\hat{\mathbf{r}} = (r_x, r_y, r_z)$

$$\mathcal{H} = B_0 \mu_B \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (2.30)$$

wird \mathcal{H} zu

$$\mathcal{H} = \mu_B B_0 \sum_{\alpha=x,y,z} (r_\alpha g_{\alpha x} S_x + r_\alpha g_{\alpha y} S_y + r_\alpha g_{\alpha z} S_z) \quad (2.31)$$

wobei die Eigenwerte

$$E = \pm \frac{1}{2} \mu_B B_0 \sum_{\alpha=x,y,z} [(r_\alpha g_{\alpha x}) (r_\alpha g_{\alpha x}) + (r_\alpha g_{\alpha y}) (r_\alpha g_{\alpha y}) + (r_\alpha g_{\alpha z}) (r_\alpha g_{\alpha z})]^{1/2} \quad (2.32)$$

ergeben. Dies ist in der Matrixschreibweise

$$E = \pm \frac{1}{2} \mu_B B_0 [\hat{\mathbf{r}}^T \cdot (\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T) \cdot \hat{\mathbf{r}}]^{1/2} \quad (2.33)$$

darstellbar. Der g-Faktor g hängt somit mit der Wurzel des Quadrats des g-Tensors \mathbf{g} zusammen

$$g = [\hat{\mathbf{r}}^T \cdot (\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T) \cdot \hat{\mathbf{r}}]^{1/2} \quad (2.34)$$

wobei g auch von der Richtung des Magnetfelds $\hat{\mathbf{r}}$ abhängt [104, 107].

2.2.2 Spinsysteme höherer Ordnung

Der ladungsneutrale, angeregte Zustand eines Moleküls kann als Zustand zweier gekoppelter Spin-1/2-Teilchen betrachtet werden (siehe Kapitel 2.1.1). Es entstehen dadurch neue Zustände, die entweder im Spin-0-Zustand (der Singulett-Zustand) oder im Spin-1-Zustand (die Triplett-Zustände) vorliegen, wobei aufgrund der fehlenden Kopplung an das Magnetfeld der Singulett-Zustand von geringerem Interesse ist. Laut Kramers-Theorem ist ein System mit einer ungeraden Anzahl von Spin-1/2-Teilchen mindestens zweifach entartet, solange kein magnetisches Feld auf es wirkt [112]. Im Fall eines Spin-1/2-Teilchens sind diese entarteten Zustände Spin-up und Spin-down, wobei für einen Zustand zweier Spin-1/2-Teilchen die Entartung aufgehoben ist. Der Triplett-Zustand ist somit im Allgemeinen auch ohne äußeres Magnetfeld nicht-entartet, was als Nullfeldaufspaltung (engl. *zero-field splitting*, ZFS) bezeichnet wird [104].

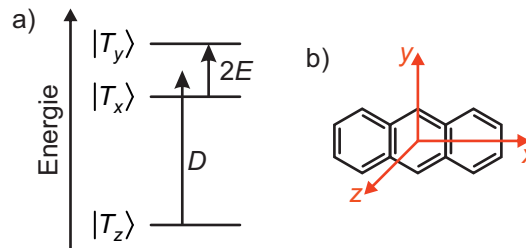


Abbildung 2.8: Nullfeldaufspaltung der Triplettzustände $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$ und $|T_z\rangle$. a) Definition der Nullfeldaufspaltungsparameter D und E anhand eines beispielhaften Energiediagramms. b) Zugehörige Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors anhand von Anthracen. Der größte Energieunterschied ist senkrecht (z -Richtung) zur Molekülebene zu finden. Bei einem Molekül, das symmetrisch unter Vertauschung von x - und y -Achse ist, wäre E gleich null.

Zur Beschreibung der Triplettzustände wird ein Term eingeführt, der die Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins beschreibt

$$\mathcal{H} = \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (2.35)$$

wobei \mathbf{D} der Nullfeldaufspaltungstensor (ZFS-Tensor)

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{r^2 \delta_{\alpha\beta} - 3\alpha\beta}{r^5} \right\rangle \quad (2.36)$$

ist und $\langle \rangle$ die Integration über die Wellenfunktion darstellt. Bei Wahl des Koordinatensystems, sodass \mathbf{D} diagonal ist, ist \mathcal{H} als

$$\mathcal{H} = D_{XX} S_X^2 + D_{YY} S_Y^2 + D_{ZZ} S_Z^2 \quad (2.37)$$

darstellbar. Es stellt sich als nützlich heraus, die Parameter D und E einzuführen, die durch

$$\begin{aligned} D &= D_{ZZ} - \frac{1}{2} (D_{XX} + D_{YY}) \\ E &= \frac{1}{2} (D_{XX} - D_{YY}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

definiert sind (siehe Abb. 2.8a). Der Hamiltonoperator aus Gl. 2.37 wird demnach zu

$$\mathcal{H} = D \left(S_Z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2 \right) + E \left(S_X^2 - S_Y^2 \right) + \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{D}) \mathbf{S}^2 \quad (2.39)$$

wobei $\mathbf{S}^2 = S_X^2 + S_Y^2 + S_Z^2$ und $\text{tr}(\mathbf{D})$ die Spur von \mathbf{D} ist, die nach der Betrachtung von Gl. 2.36 verschwindet. Somit vereinfacht sich D zu:

$$D = D_{ZZ} - \frac{1}{2} (D_{XX} + D_{YY}) = \frac{3}{2} D_{ZZ}. \quad (2.40)$$

Die Eigenwerte des Hamiltonoperators betragen

$$\begin{aligned} E_X &= \frac{1}{3} D - E \\ E_Y &= \frac{1}{3} D + E \\ E_Z &= -\frac{2}{3} D. \end{aligned} \quad (2.41)$$

mit den zugehörigen Nullfeldzuständen $|T_X\rangle$, $|T_Y\rangle$ und $|T_Z\rangle$. Bei uniaxialer Symmetrie ($D_{XX} = D_{YY}$) ist $E = 0$ und die Tripletzustände sind somit nicht vollständig entartet [104]. Die Angabe der ZFS-Parameter D und E erfolgt oft in der Einheit mT, indem D' und E' als

$$\begin{aligned} D' &= \frac{D}{g_e \mu_B} \cdot 10^3 \\ E' &= \frac{E}{g_e \mu_B} \cdot 10^3 \end{aligned} \quad (2.42)$$

definiert werden (siehe Abb. 2.8b). Es sei angemerkt, dass eine Nullfeldaufspaltung, wie sie durch den Hamiltonoperator in Gl. 2.35 beschrieben wird, auch durch SOC [107] oder anisotrope Austauschwechselwirkung [113] entstehen kann. Für Tripletzustände in den meisten Molekülen ist dies allerdings von geringer Bedeutung [104, 107].

Für die Beschreibung der Energien in einem äußeren magnetischen Feld wird der Hamiltonoperator um das magnetische Feld erweitert

$$\mathcal{H} = g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (2.43)$$

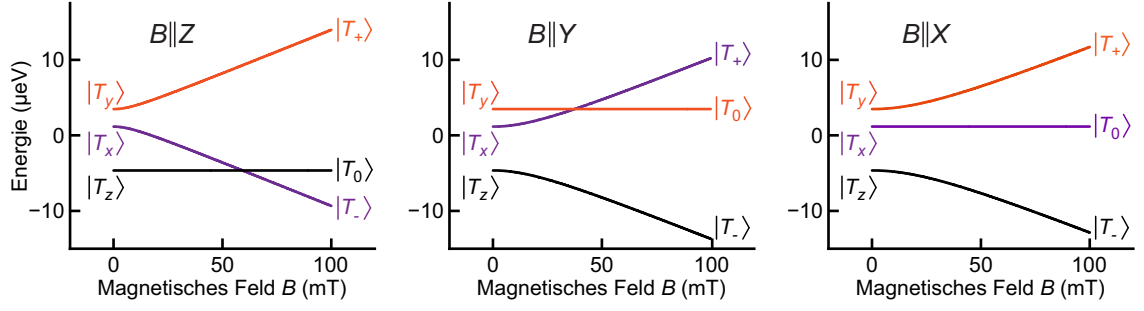


Abbildung 2.9: Energien der Triplet-Zustände in einem magnetischen Feld in Richtung der jeweiligen Hauptachsen X , Y und Z , für die der Nullfeldaufspaltungstensor diagonal ist. Für die Berechnung anhand von Gl. 2.45 wurden $D = 60$ mT und $E = 10$ mT gewählt.

wobei der Hamiltonoperator in der Basis der Nullfeldzustände ($|T_X\rangle, |T_Y\rangle, |T_Z\rangle$) folgende Form annimmt:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} -D_{XX} & -ig_e\mu_B B_Z & ig_e\mu_B B_Y \\ ig_e\mu_B B_Z & -D_{YY} & -ig_e\mu_B B_X \\ -ig_e\mu_B B_Y & ig_e\mu_B B_X & -D_{ZZ} \end{pmatrix}. \quad (2.44)$$

Es ist erkennbar, dass für Magnetfeldrichtungen entlang einer der drei Hauptachsen der jeweils zugehörige Nullfeldzustand unabhängig vom äußeren Magnetfeld ist und dessen Energie der Nullfeldenergie entspricht. In der Darstellung mit D und E wird aus \mathcal{H}

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}D - E & -ig_e\mu_B B_Z & ig_e\mu_B B_Y \\ ig_e\mu_B B_Z & \frac{1}{3}D + E & -ig_e\mu_B B_X \\ -ig_e\mu_B B_Y & ig_e\mu_B B_X & -\frac{2}{3}D \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

wobei die Eigenwerte des Operators für ein Magnetfeld in z -Richtung

$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{2}{3}D \\ E_{\pm} &= -\frac{1}{3}D \pm \left[E^2 + (g_e\mu_B B_0)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.46)$$

betragen. Die zugehörigen Eigenfunktionen können dargestellt werden als

$$\begin{aligned} |T_0\rangle &= |T_Z\rangle \\ |T_+\rangle &= \beta_1 |T_X\rangle + \beta_2 |T_Y\rangle \\ |T_-\rangle &= \beta_2 |T_X\rangle - \beta_1 |T_Y\rangle \end{aligned} \quad (2.47)$$

mit

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \left[1 + \frac{\left[E + (E^2 + g_e^2\mu_B^2 B_0^2)^{\frac{1}{2}} \right]^2}{g_e^2\mu_B^2 B_0^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \\ \beta_2 &= \left[1 + \frac{g_e^2\mu_B^2 B_0^2}{\left[E + (E^2 + g_e^2\mu_B^2 B_0^2)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.48)$$

wobei für $B_0 \rightarrow 0$ $\beta_1 = 1$ und $\beta_2 = 0$ die Eigenfunktionen wieder den Nullfeldzuständen entsprechen. Für $B_0 \rightarrow \infty$ werden $\beta_1 = \beta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ und die Eigenfunktionen ergeben sich zu

$$\begin{aligned} |T_0\rangle &= |T_Z\rangle \\ |T_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_X\rangle + |T_Y\rangle) \\ |T_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_X\rangle - |T_Y\rangle) \end{aligned} \quad (2.49)$$

Die Änderung der Energien mit dem angelegten Magnetfeld ist stark von dessen Richtung beeinflusst, was in Abb. 2.9 dargestellt ist.

Kapitel 2.1.3 diskutiert die Wechselwirkung zwischen Zuständen und dabei unter anderem die Wechselwirkung zweier Tripletzustände, wobei das Ergebnis dieser Interaktion durch den Spinzustand des Triplet-Triplett-Paares definiert wird. Der Spinzustand des TT-Paares $|M_j\rangle$ ist durch die Eigenwertgleichung

$$\mathbf{S}^2 |M_j\rangle = S(S+1) |M_j\rangle \quad (2.50)$$

gegeben, wobei $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ der Gesamtspinoperator ist, der sich aus den Spinoperatoren der einzelnen Tripletzustände $\mathbf{S}_{1,2}$ zusammensetzt. Die Linearkombination der Zustände der Paarkonstituenten $|T_{lq}\rangle$ erlaubt eine Darstellung von $|M_j\rangle$, wobei $l = 1, 2$ die Konstituenten und $q = X, Y, Z$ die Tripletzustände indiziert. Als Resultat folgt ein Singulettzustand

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|T_{1X}T_{2X}\rangle + |T_{1Y}T_{2Y}\rangle + |T_{1Z}T_{2Z}\rangle) \quad (2.51)$$

drei Tripletzustände

$$\begin{aligned} |T_X\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1Z}T_{2Y}\rangle - |T_{1Y}T_{2Z}\rangle) \\ |T_Y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1X}T_{2Z}\rangle - |T_{1Z}T_{2X}\rangle) \\ |T_Z\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1Y}T_{2X}\rangle - |T_{1X}T_{2Y}\rangle) \end{aligned} \quad (2.52)$$

und fünf Quintettzustände

$$\begin{aligned} |{}^5Q_{1Z}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1X}T_{2X}\rangle - |T_{1Y}T_{2Y}\rangle) \\ |{}^5Q_{2Z}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1X}T_{2Y}\rangle + |T_{1Y}T_{2X}\rangle) \\ |{}^5Q_X\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1Y}T_{2Z}\rangle + |T_{1Z}T_{2Y}\rangle) \\ |{}^5Q_Y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1X}T_{2Z}\rangle + |T_{1Z}T_{2X}\rangle) \\ |{}^5Q_{XY}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|T_{1X}T_{2X}\rangle + |T_{1Y}T_{2Y}\rangle - 2|T_{1Z}T_{2Z}\rangle) \end{aligned} \quad (2.53)$$

wobei die Indizierung der Quintettzustände die räumliche Ausrichtung der Spinvektoren andeutet [97]. Unter Vernachlässigung nichtadiabatischer Kopplung, geometrischer molekularer Reorganisation und Spin-Bahn-Wechselwirkung nimmt der Spinanteil des Hamiltonoperators die Form

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{Spin}} &= \sum_{l=1,2} D_l \left(S_{l,Z}^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}_l^2 \right) + E_l \left(S_{l,X}^2 - S_{l,Y}^2 \right) \\ &+ \mathbf{S}_1 \cdot D_{TT} \cdot \mathbf{S}_2 + J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \end{aligned} \quad (2.54)$$

an [114]. Die Wechselwirkung der beiden Triplettzustände des Paares wird dabei durch die beiden letzten Terme beschrieben, während die restlichen Terme die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der einzelnen Triplets darstellen. Aufgrund der Intertriplettwechselwirkung vertauschen die Operatoren \mathbf{S}^2 und $\mathcal{H}_{\text{Spin}}$ nicht und das System nimmt keinen der puren Spinzustände (Gl. 2.51- 2.53) an. Bei Vernachlässigung der Intertriplettwechselwirkung wird einer der puren Spinzustände eingenommen. Während die vollständige Beschreibung des Problems anhand eines Vier-Elektronen-Modells im Allgemeinen sehr komplizierte Lösungen liefert [115–117], sind die Spinzustände für großen Intertriplett-Abstand, verglichen mit dem Abstand der Elektronen innerhalb eines Triplets, näherungsweise aus den puren Spinzuständen konstruierbar. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt dabei zu einer Mischung der Singulett- und Quintettzustände [97, 114], wohingegen die Triplettzustände aufgrund ihrer abweichenden Symmetrie bezüglich des Teilchenaustauschs nicht zur Mischung beitragen [97].

Im Weiteren wird die Intertriplettwechselwirkung vernachlässigt, da in der Literatur gezeigt wurde, dass die Wechselwirkung zwischen den Triplettexzitonen bei TTA gering ist [118, 119]. Zur Beschreibung des Effekts des magnetischen Felds auf die Spinzustände wird dem Hamiltonoperator der Zeeman-Term hinzugefügt:

$$\mathcal{H}_{\text{Spin}} = g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) + \sum_{l=1,2} D_l \left(S_{l,Z}^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}_l^2 \right) + E_l \left(S_{l,X}^2 - S_{l,Y}^2 \right). \quad (2.55)$$

In Analogie zum Fall eines einzelnen Triplettzustands im Magnetfeld (siehe Gl. 2.49) können die Singulett-, Triplett- und Quintettzustände im Fall großer Magnetfelder in der Hochfeldbasis $|T_{lh}\rangle$ mit $h = 0, +, -$ dargestellt werden [44]:

$$\begin{aligned} |S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|T_{10}T_{20}\rangle - |T_{1+}T_{2-}\rangle - |T_{1-}T_{2+}\rangle) \\ |T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1+}T_{2-}\rangle - |T_{1-}T_{2+}\rangle) \\ |T_{+1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1+}T_{20}\rangle - |T_{10}T_{2+}\rangle) \\ |T_{-1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1-}T_{20}\rangle - |T_{10}T_{2-}\rangle) \\ |{}^5Q_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2|T_{10}T_{20}\rangle + |T_{1+}T_{2-}\rangle + |T_{1-}T_{2+}\rangle) \\ |{}^5Q_{+1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1+}T_{20}\rangle + |T_{10}T_{2+}\rangle) \\ |{}^5Q_{-1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1-}T_{20}\rangle + |T_{10}T_{2-}\rangle) \\ |{}^5Q_{+2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1+}T_{2+}\rangle + |T_{1+}T_{2+}\rangle) \\ |{}^5Q_{-2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1-}T_{2-}\rangle + |T_{1-}T_{2-}\rangle). \end{aligned} \quad (2.56)$$

Die Singulettartigkeit des TT-Zustands ist für die in dieser Arbeit betrachteten Prozesse von essentieller Bedeutung, da diese zur Aufkonversion eines Triplets in den angeregten Singulettzustand führen kann (siehe Kapitel 2.1.3). Gl. 2.51 zeigt, dass im Fall magnetischen Nullfelds drei TT-Kombinationen mit Singulettartigkeit existieren. Für die Hochfeldzustände in Gl. 2.56 scheint es zunächst auch drei verschiedene TT-Kombinationen zu geben, wobei $|T_{1+}T_{2-}\rangle$ und $|T_{1-}T_{2+}\rangle$ energetisch entartet sind, wodurch schlussendlich nur zwei verschiedene Kombinationen, $|T_{10}T_{20}\rangle$ und $\frac{1}{\sqrt{2}} (|T_{1+}T_{2-}\rangle + |T_{1-}T_{2+}\rangle)$, mit Singulettartigkeit resultieren. Bei hohen Magnetfeldern ist der Singulettcharakter somit nur auf zwei

statt drei TT-Kombinationen verteilt, was zu einer Abnahme der TTA-Rate führt [44, 99]. Durch kleine Magnetfelder entsteht hingegen eine Mischung der Nullfeldzustände (siehe Gl. 2.48), wodurch eine Erhöhung der TTA-Rate resultiert, da der Singulettcharakter auf mehrere TT-Kombinationen aufgeteilt wird [44, 99]. Das magnetische Feld erhöht die TTA-Rate vorerst, wohingegen eine weitere Erhöhung die TTA-Rate reduziert. Dabei ist der Umkehrpunkt von der Größe der internen Nullfeldaufspaltung der Triplets abhängig [119]. Das äußere magnetische Feld kann zudem zu einer Entartung mancher TT-Paarzustände führen, die bei beidseitig vorhandenem Singulettcharakter zu einer Abnahme der TTA-Rate in einem schmalen Magnetfeldbereich führt (*level-crossing resonance*) [44, 119, 120].

Im Fall verschwindend geringer Intertriplettwechselwirkung ergibt sich die TT-Paarzustandsenergie aus der Addition der Energien der einzelnen Triplets

$$E_{\mu,\nu} = \epsilon_{1,\mu} + \epsilon_{2,\nu}, \quad \mu, \nu = X, Y, Z. \quad (2.57)$$

Die Berechnung der Energien $\epsilon_{1,\mu}$ und $\epsilon_{2,\nu}$ im Bezugssystem der Triplets gelingt mit Hilfe der Projektion des externen Magnetfelds \mathbf{B} auf die Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors

$$B_i = |\mathbf{B}|^2 \cos(\alpha_i), \quad i = X, Y, Z \quad (2.58)$$

wobei α_i den Winkel des Magnetfelds mit der i -ten Hauptachse des Nullfeldaufspaltungstensors beschreibt. Mit Hilfe der Definition der Nullfeldenergien aus Gl. 2.41 können die Energien ϵ für arbiträre Richtungen des externen Magnetfelds anhand der Gleichung

$$\begin{aligned} \epsilon^3 - \epsilon \left[g_e^2 \mu_B^2 \mathbf{B}^2 - (E_X E_Y + E_X E_Z + E_Y E_Z) \right] \\ + g_e^2 \mu_B^2 \left(B_X^2 E_X + B_Y^2 E_Y + B_Z^2 E_Z \right) - E_X E_Y E_Z = 0 \end{aligned} \quad (2.59)$$

bestimmt werden, wobei sich die Lösungen zu

$$\begin{aligned} \epsilon_X &= 2\sqrt{Q} \cdot \cos\left(\frac{\lambda}{3}\right) \\ \epsilon_Y &= 2\sqrt{Q} \cdot \cos\left(\frac{\lambda + 2\pi}{3}\right) \\ \epsilon_Z &= 2\sqrt{Q} \cdot \cos\left(\frac{\lambda + 4\pi}{3}\right) \end{aligned} \quad (2.60)$$

ergeben und Q und λ definiert sind als

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{3} g_e^2 \mu_B^2 \mathbf{B}^2 - \frac{1}{3} (E_X E_Y + E_X E_Z + E_Y E_Z) \\ \lambda &= \arccos\left(\frac{1}{2\sqrt{Q}^3} \left[E_X E_Y E_Z - g_e^2 \mu_B^2 \left(B_X^2 E_X + B_Y^2 E_Y + B_Z^2 E_Z \right) \right] \right). \end{aligned} \quad (2.61)$$

Zur Beschreibung des relativen Winkels der beiden Triplettzustände wird \mathbf{B} durch $\mathbf{B}' = \mathcal{O}^\dagger \mathbf{B}$ ersetzt, wobei die Drehmatrix \mathcal{O} mit Hilfe der Eulerwinkel (ϕ, θ, ψ) in der $zx'z''$ -Konvention definiert ist [121]. In Abhängigkeit des relativen Winkels der Triplets zueinander und des externen Magnetfelds zu den Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors können Überschneidungen der TT-Paarenergien bei bestimmten magnetischen Feldstärken resultieren. Dies führt in kristallinen Systemen zu einer bezogen auf das externe Magnetfeld charakteristischen Winkelabhängigkeit sowie zu spezifischen Merkmalen in der Magnetfeldabhängigkeit der TTA-Rate [19]. In amorphen Systemen verschwinden diese Eigenschaften, da die Level-Crossing-Resonanzen für jedes TT-Paar bei unterschiedlichen magnetischen Feldern auftauchen. Die Analyse der Winkelabhängigkeit wird in Kapitel 4.1.4 durchgeführt.

Neben der Interaktion zweier Triplets ist eine Wechselwirkung des Triplettexzitons mit einem Ladungsträger im Bauteil möglich (siehe Kapitel 2.1.3). Analog zur obigen Betrachtung des TT-Paares können die Triplettexziton-Polaron-(TEP)-Paare in einem Quartett- 4Q oder einem Dublettzustand D vorliegen. Diese Zustände erfüllen die Eigenwertgleichung

$$\mathbf{S}^2 |M_j\rangle = S(S+1) |M_j\rangle \quad (2.62)$$

wobei der Gesamtspinoperator \mathbf{S} durch die Addition des Spinoperators des Triplettzustands und des Dublettzustands definiert ist. In der Basis der Nullfeldzustände des Triplets T_X , T_Y und T_Z und der Dublettzustände α (Spin-up) und β (Spin-down) ergeben sich für die Lösung der Eigenwertgleichung folgende Zustände [122]:

$$\begin{aligned} |{}^4Q_{+3/2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-|T_X\alpha\rangle + i|T_Y\alpha\rangle) \\ |{}^4Q_{-3/2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_X\beta\rangle - i|T_Y\beta\rangle) \\ |{}^4Q_{+1/2}\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |T_Z\alpha\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} (|T_X\beta\rangle + i|T_Y\beta\rangle) \\ |{}^4Q_{-1/2}\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |T_Z\beta\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} (|T_X\alpha\rangle - i|T_Y\alpha\rangle) \\ |D_{+1/2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (-|T_Z\alpha\rangle - |T_X\beta\rangle - i|T_Y\beta\rangle) \\ |D_{-1/2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|T_Z\beta\rangle - |T_X\alpha\rangle + i|T_Y\alpha\rangle) . \end{aligned} \quad (2.63)$$

Gl. 2.63 zeigt, dass der Dublettcharakter ohne äußeres Magnetfeld auf alle sechs Zustandskombinationen von Triplettexziton und Polaron aufgeteilt ist, wodurch die Quenching- bzw. Aufkonversionsrate maximal ist [18]. Die Darstellung der TEP-Zustände im Limit großer Magnetfelder ist analog zu der Situation bei der TTA und geschieht in der Hochfeldbasis T_+ , T_- und T_0 [122]:

$$\begin{aligned} |{}^4Q_{+3/2}\rangle &= |T_+\alpha\rangle \\ |{}^4Q_{-3/2}\rangle &= |T_-\beta\rangle \\ |{}^4Q_{+1/2}\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |T_0\alpha\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |T_+\beta\rangle \\ |{}^4Q_{-1/2}\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |T_0\beta\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |T_-\alpha\rangle \\ |D_{+1/2}\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}} |T_0\alpha\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |T_+\beta\rangle \\ |D_{-1/2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |T_0\beta\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |T_-\alpha\rangle . \end{aligned} \quad (2.64)$$

Im Gegensatz zur Situation bei Nullfeld ist der Dublettcharakter im Hochfeldlimit auf nur vier der sechs TEP-Paarkombinationen aufgeteilt. Es resultiert eine Abnahme der Quenching- bzw. Aufkonversionsrate für hohe Magnetfelder. Analog zur TTA besteht eine Abhängigkeit der TEP-Paarzustandsenergien vom Winkel des angelegten Magnetfelds mit den Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors. Für bestimmte Winkel und Magnetfelder treten Level-Crossing-Resonanzen auf, die zu einer resonanten Verringerung der Quenching- bzw. Aufkonversionsrate führen, da der Dublettcharakter an diesen Stellen auf weniger Zustände aufgeteilt wird [18, 122]. Zudem resultiert eine Erhöhung der Quenching- bzw. Aufkonversionsrate bei Level-Crossing-Resonanzen zwischen Dublett-

und Quartettzuständen. Der Winkel des angelegten Magnetfelds zu den Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors dominiert somit die Antwort des TEP-Mechanismus auf ein magnetisches Feld [123]. Abseits des Einflusses der Energie der Triplettexzitonen führt auch die Hyperfeinkopplung zu einer Mischung der Dublett- und Quartettzustände, wodurch auch die Quenching- bzw. Aufkonversionsrate beeinflusst wird [123].

2.3 Magnetresonanz

Ein einzelnes Spin-1/2-Teilchen im magnetischen Feld stellt ein ideales Zweiniveausystem dar, wobei der Energieabstand zwischen den Niveaus durch die Stärke des angelegten Magnetfelds variiert werden kann. Durch Einstrahlen elektromagnetischer Strahlung werden resonante Übergänge ermöglicht, wobei dieses Phänomen als Elektronenspinresonanz (ESR) bezeichnet wird [104]. Die geringe energetische Aufspaltung durch den Zeeman-Effekt führt zu einer vergleichsweise kleinen Energie der für die Resonanz benötigten Strahlung, wobei die Frequenzen von einigen Megahertz bis Gigahertz reichen. In komplexeren Systemen bietet ESR die Möglichkeit der Untersuchung von Spinsystemen höherer Ordnung, die aufgrund ihrer Energieaufspaltung mit dem Magnetfeld (siehe Kapitel 2.2) unterschieden werden [107]. Das folgende Kapitel führt in die Grundlagen von ESR ein und beschreibt einige wichtige Charakteristiken des ESR-Signals, die für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme von Bedeutung sind.

2.3.1 Resonantes Treiben von Übergängen im Spin-1/2-System

Einleitend ist es nützlich, die Bewegung des Spins im Magnetfeld als Bewegung eines klassischen Teilchens mit Bahndrehimpuls \mathbf{S} zu beschreiben. Die aus der Wechselwirkung des magnetischen Moments $\boldsymbol{\mu}$ mit dem magnetischen Feld \mathbf{B} resultierende Bewegungsgleichung für \mathbf{S} ist durch

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (2.65)$$

beschreibbar [104], wobei $\boldsymbol{\mu}$ und \mathbf{S} nach Gl. 2.17 verknüpft sind, sodass gilt

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = g_e \mu_B \mathbf{B} \times \boldsymbol{\mu}. \quad (2.66)$$

Bei einem magnetischen Feld des Betrags B_0 entlang der z -Richtung ergibt die Auswertung des Kreuzproduktes

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= -g_e \mu_B B_0 \mu_y \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= g_e \mu_B B_0 \mu_x \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (2.67)$$

wobei die zugehörigen Lösungen

$$\begin{aligned} \mu_x &\propto \cos(\omega_0 t) \\ \mu_y &\propto \sin(\omega_0 t) \\ \mu_z &= \text{const.} \end{aligned} \quad (2.68)$$

eine Präzessionsbewegung entlang der z -Achse mit der Frequenz

$$\omega_0 = g_e \mu_B B_0 \quad (2.69)$$

die als Larmorfrequenz bezeichnet wird, beschreiben [103]. Bei Einführung eines weiteren magnetischen Felds \mathbf{B}_1 , das um die z -Achse mit der Frequenz ω rotiert, wirkt senkrecht zur z -Achse eine Kraft auf das magnetische Moment. Bei einem Unterschied der Larmorfrequenz ω_0 und der Frequenz des rotierenden Magnetfelds ω ist die resultierende Kraft zu jeder Zeit t anders orientiert, sodass effektiv keine Änderung der Ausrichtung des magnetischen Moments resultiert. Bei identischen Frequenzen präzediert das magnetische Moment um die xy -Ebene mit der Frequenz

$$\omega_1 = g_e \mu_B B_1, \quad (2.70)$$

was auf die z -Achse projiziert zu einer Oszillation des magnetischen Moments zwischen $+z$ - und $-z$ -Richtung führt. Somit resultiert eine Drehung des Spins um die xy -Ebene, wenn die Frequenz des magnetischen Felds B_1 genau der Larmorfrequenz entspricht.

Für eine präzisere Beschreibung des Problems ist es notwendig, das Problem quantenmechanisch zu betrachten. Der Hamiltonoperator zur Beschreibung der Kopplung des Spins an das statische Magnetfeld ist gegeben durch den Zeemaneffekt

$$\mathcal{H} = g_e \mu_B B_0 S_z \quad (2.71)$$

wobei B_0 in z -Richtung gewählt wurde und S_z den Spinoperator in z -Richtung darstellt. Die zugehörigen stationären Zustände Ψ_α und Ψ_β sind

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha &= |\alpha\rangle \exp(-i\omega_\alpha t) \\ \Psi_\beta &= |\beta\rangle \exp(-i\omega_\beta t) \end{aligned} \quad (2.72)$$

mit

$$\omega_\alpha = \frac{1}{2} \frac{g_e \mu_B B_0}{\hbar}, \quad \omega_\beta = -\omega_\alpha, \quad \omega_{\alpha\beta} = \omega_\alpha - \omega_\beta \quad (2.73)$$

wobei $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ die Eigenfunktionen von S_z sind und demnach den Spin-up- beziehungsweise den Spin-down-Zustand darstellen. Unter Beteiligung einer der beiden S_x - oder S_y -Operatoren ist ein Übergang zwischen den beiden stationären Zuständen in Gl. 2.72 innerhalb der Störungstheorie durch ein zusätzliches Magnetfeld möglich [104]. Unter Annahme der Rotation des zusätzlichen Magnetfelds B_1 in der xy -Ebene mit der Frequenz ω ist der Störungsterm gegeben durch

$$\mathcal{H}_1 = g_e \mu_B B_1 (S_x \cos(\omega t) + S_y \sin(\omega t)). \quad (2.74)$$

Bei Vorliegen des Systems im Zustand $|\beta\rangle$ berechnet sich mit Hilfe der Störungstheorie die Wahrscheinlichkeit, das System zum Zeitpunkt t im Zustand $|\alpha\rangle$ zu finden, als

$$P_\alpha(t) = |c_\alpha^*(t) c_\alpha(t)| \quad (2.75)$$

mit

$$c_\alpha(t) = -i\omega_1 \int_0^t dt' \langle \alpha | S_x \cos(\omega t') + S_y \sin(\omega t') | \beta \rangle \exp(i\omega_{\alpha\beta} t'). \quad (2.76)$$

Die Auswertung der obigen Gleichung ergibt schlussendlich die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_\alpha(t) = \omega_1^2 \left(\frac{\sin^2(\frac{t}{2}\omega_{\alpha\beta} - \frac{t}{2}\omega)}{(\omega_{\alpha\beta} - \omega)^2} \right) \quad (2.77)$$

wobei ersichtlich ist, dass P_α maximal ist, wenn die Energiedifferenz zwischen Spin-up und Spin-down genau der Energie des Photons des B_1 -Felds entspricht. Bisher wurde bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit vereinfacht angenommen, dass B_1 streng monochromatisch ist, was eine inkorrekte Annahme darstellt. Deshalb muss das Spektrum der Strahlung $\rho(\omega)$ in die Berechnung einbezogen werden

$$P_\alpha(t) = \omega_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left(\frac{\sin^2(\frac{t}{2}\omega_{\alpha\beta} - \frac{t}{2}\omega)}{(\omega_{\alpha\beta} - \omega)^2} \right) \rho(\omega) \quad (2.78)$$

wobei für die Auswertung des Integrals näherungsweise angenommen werden kann, dass $\rho(\omega)$ konstant ist, da die zu integrierende Funktion ein dominantes Maximum bei der Resonanzbedingung besitzt. Es ergibt sich

$$P_\alpha(t) = \pi \frac{\omega_1^2}{2} \rho(\omega) t \quad (2.79)$$

womit für die Übergangsrates $W_{\beta\alpha}$

$$W_{\beta\alpha} = \frac{d}{dt} P_\alpha = \pi \frac{\omega_1^2}{2} \rho(\omega) \quad (2.80)$$

resultiert, was identisch zu Fermis Goldener Regel mit dem Übergangsmatrixelement $\omega_1/2$ ist [104].

Neben der Resonanzbedingung in Gl. 2.69 muss auch der Gesamtdrehimpuls des Systems erhalten bleiben. Durch die Änderung des Drehimpulses des Elektrons um $\Delta m_s = \pm 1$ beim Übergang zwischen Spin-up und Spin-down resultiert die Auswahlregel für den Drehimpuls des Photons $m_{s,\gamma} = \pm 1$ [124]. Die zugehörigen Photonen werden als σ_\pm -Photonen bezeichnet, wobei diese jeweils den links- bzw. rechtszirkular polarisierten Zustand beschreiben. In den meisten EPR-Experimenten und auch in den Experimenten im Verlauf dieser Arbeit wird ein linear polarisiertes Magnetfeld verwendet, das sich als Überlagerung von links und rechts zirkular polarisiertem Feld beschreiben lässt. Demnach sind in den gezeigten Experimenten sowohl die Übergänge mit $\Delta m_s = 1$ und $\Delta m_s = -1$ sichtbar. Neben den σ -Photonen, die senkrecht zur Quantisierungsachse durch das statische externe Magnetfeld polarisiert sind, werden dazu parallel polarisierte Photonen als π -Photonen bezeichnet. Diese erzeugen, wie oben beschrieben, keine Übergänge zwischen Spin-up- und Spin-down-Zustand.

In Systemen mit mehr als einem ungepaarten Elektron (wie z. B. Triplettexzitonen) sind auch Übergänge möglich, die die Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$ verletzen [104]. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, sind die Zustände im Fall niedriger Magnetfelder Linearkombinationen der Hochfeldzustände und damit sind die Quantenzahlen $m_s = +1, 0, -1$ keine guten Quantenzahlen. Zusätzlich sind im Fall eines parallelen B_1 -Felds (π -Photonen) Übergänge mit $\Delta m_s = \pm 2$ möglich [104]. Durch das Auftauchen der zugehörigen Resonanz bei genau halbem Feld der $\Delta m_s = \pm 1$ -Resonanz im Fall von verschwindend geringen Nullfeldaufspaltungsparametern werden diese Übergänge typischerweise als Halbfeldresonanz bezeichnet [104]. Diese wird in Kapitel 2.3.3 anhand experimenteller Ergebnisse genauer diskutiert. Abseits der Halbfeldresonanz sind auch Multiphotonübergänge möglich [125], die allerdings innerhalb dieser Arbeit nicht betrachtet werden.

2.3.2 Einfluss der Hyperfeinfelder

Die Präzessionsfrequenz und damit auch die Resonanzbedingung des Spins eines Molekülradikals sind von der Kopplung des Elektronenspins an die Kernspins des Moleküls abhängig, was als Hyperfeinfeldkopplung bezeichnet wird [104]. Aufgrund der Kopplung des Spins an eine Vielzahl von Kernspins ist die vollständige Beschreibung dieses Problems generell kompliziert. Allerdings ist der Gesamtspin des Kerns deutlich größer als der Spin des Elektrons, womit der Gesamtspin des Kerns während der Präzession des Elektronenspins als näherungsweise konstant angesehen werden kann. Die Kopplung des Elektronenspins an die Kernspins kann demnach als Präzession um ein klassisches Magnetfeld \mathbf{B}_{hyp} beschrieben werden, das aus der Linearkombination der Kernspins entsteht [126]. Das Magnetfeld \mathbf{B}_{ges} am Ort des Elektrons ist damit eine Kombination aus extern angelegtem Magnetfeld \mathbf{B}_0 und dem internen Hyperfeinfeld \mathbf{B}_{hyp} :

$$\mathbf{B}_{\text{ges}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{hyp}}. \quad (2.81)$$

Die Ausrichtung der Kernspins ist in der Regel statistisch verteilt, wobei die zugehörige Verteilungsfunktion einer Normalverteilung entspricht [104, 126].

Bei Betrachtung eines ESR-Experiments mit konstanter Frequenz des \mathbf{B}_1 -Felds f_{rf} resultiert somit eine statistische Verteilung des benötigten externen Magnetfelds \mathbf{B}_0 , für das die Resonanzbedingung eintritt. Sei \mathbf{B}_0 definiert durch

$$\mathbf{B}_0 = B_0 \cdot \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} \quad (2.82)$$

mit B_0 dem Betrag des externen Felds und

$$\begin{aligned} \alpha &= \sin(\theta) \cos(\phi) \\ \beta &= \sin(\theta) \sin(\phi) \\ \gamma &= \cos(\theta) \end{aligned} \quad (2.83)$$

mit dem Polarwinkel θ und dem Azimutwinkel ϕ . Das Hyperfeinfeld \mathbf{B}_{hyp} ist definiert durch

$$\mathbf{B}_{\text{hyp}} = \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix} \quad (2.84)$$

womit das Gesamtmagnetfeld \mathbf{B}_{ges}

$$\mathbf{B}_{\text{ges}} = \begin{pmatrix} \alpha B_0 + B_x \\ \beta B_0 + B_y \\ \gamma B_0 + B_z \end{pmatrix} \quad (2.85)$$

beträgt. Die Resonanzbedingung für \mathbf{B}_{ges} mit einem \mathbf{B}_1 -Feld der Frequenz f_{rf} ist gegeben durch

$$|\mathbf{B}_{\text{ges}}| = \frac{h}{g\mu_B} f_{\text{rf}} =: B_{\text{res,th}}. \quad (2.86)$$

Eingesetzt in Gl. 2.85 folgt

$$B_{\text{res,th}} = \sqrt{(\alpha B_0 + B_x)^2 + (\beta B_0 + B_y)^2 + (\gamma B_0 + B_z)^2} \quad (2.87)$$

beziehungsweise

$$B_{\text{res,th}}^2 = aB_0^2 + bB_0 + c' \quad (2.88)$$

mit den Koeffizienten

$$\begin{aligned} a &= \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 \\ b &= 2\alpha B_x + 2\beta B_y + 2\gamma B_z \\ c' &= B_x^2 + B_y^2 + B_z^2 \end{aligned} \quad (2.89)$$

Für die Lösung von B_0 wird $c = c' - B_{\text{res,th}}^2$ definiert, wobei $a = 1$ ist, und es resultiert

$$B_{0,\pm} = -\frac{1}{2} \left(b \pm \sqrt{b^2 - 4c} \right). \quad (2.90)$$

Es folgt, dass nur reelle Lösungen für B_0 existieren, wenn

$$b^2 - 4c \geq 0 \quad (2.91)$$

wobei nach Einsetzen von b und c folgt

$$(\alpha - 1)B_x^2 + (\beta - 1)B_y^2 + (\gamma - 1)B_z^2 + B_{\text{res,th}}^2 + f(\alpha, \beta, \gamma, B_x, B_y, B_z) \geq 0 \quad (2.92)$$

mit

$$f(\alpha, \beta, \gamma, B_x, B_y, B_z) = 2(\alpha\beta B_x B_y + \alpha\gamma B_x B_z + \beta\gamma B_y B_z). \quad (2.93)$$

Bei Wahl eines Koordinatensystems, sodass \mathbf{B}_0 entlang einer der Koordinatenachsen ausgerichtet ist, folgt, dass $f(\alpha, \beta, \gamma, B_x, B_y, B_z) = 0$ womit sich Gl. 2.92 zu

$$(\alpha - 1)B_x^2 + (\beta - 1)B_y^2 + (\gamma - 1)B_z^2 \leq B_{\text{res,th}} \quad (2.94)$$

vereinfacht. Damit muss die Amplitude der Hyperfeinfelder orthogonal zum angelegten Feld $|\mathbf{B}_{\text{hyp,orth}}|$ kleiner oder gleich dem Resonanzfeld $B_{\text{res,th}}$ sein, damit ein \mathbf{B}_0 existiert, das die Resonanzbedingung erfüllt. Bei verwendeten RF-Frequenzen f_{rf} , sodass $B_{\text{res,th}}$ kleiner als $|\mathbf{B}_{\text{hyp,orth}}|$ ist, kann keine Resonanz beobachtet werden.

Bei Wahl des Koordinatensystems entlang der x -Achse des externen Magnetfelds \mathbf{B}_0 wird aus Gl. 2.92

$$B_{0,\pm} = \pm \sqrt{B_{\text{res,th}}^2 - B_y^2 - B_z^2} - B_x \quad (2.95)$$

beziehungsweise mit $|\mathbf{B}_{\text{hyp,orth}}| = B_{\text{hyp,orth}} = \sqrt{B_y^2 + B_z^2}$

$$B_{0,\pm} = \pm \sqrt{B_{\text{res,th}}^2 - B_{\text{hyp,orth}}^2} - B_x. \quad (2.96)$$

Bei Betrachtung der Situation für verschwindend kleine orthogonale Hyperfeinfelder wird aus Gl. 2.92

$$B_{0,\pm} = \mp B_{\text{res,th}} - B_x \quad (2.97)$$

wobei im Fall einer Ensemblemessung B_x normalverteilt ist. Daraus resultiert ein Gaußprofil der Resonanz, das an der Stelle $B_{\text{res,th}}$ seinen Mittelpunkt hat. Das Vorzeichen in Gl. 2.97 spiegelt die Tatsache wider, dass die Resonanz sowohl für positive als auch für negative B_0 zu finden ist, solange der Betrag des Magnetfelds die Resonanzbedingung erfüllt (dies gilt streng genommen nur für eine linear polarisierte RF-Anregung, siehe Kapitel 2.3.1). Die gaußförmige Verbreiterung des ESR-Signals ist ein häufig diskutiertes Thema in der Literatur [24, 26, 34, 127–130].

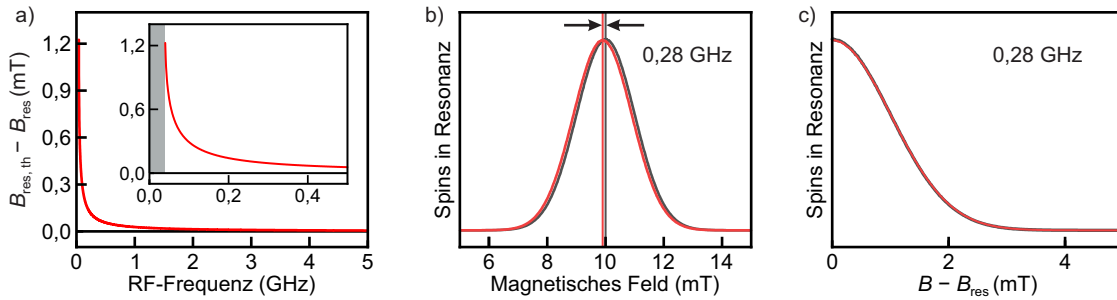


Abbildung 2.10: a) Verschiebung der Resonanzposition vom erwarteten Wert ohne Hyperfeinfeld $B_{\text{res,th}}$ für verschiedene RF-Frequenzen anhand von Gl. 2.100 mit $\sigma = 1,0$ mT. Aufgrund der Bedingung in Gl. 2.94 ist innerhalb des grauschattierten Bereichs keine Resonanz beobachtbar. b) Numerische Berechnung der Resonanzkurve anhand von Gl. 2.96 bei $f_{\text{RF}} = 0,28$ GHz mit normalverteilten Hyperfeinfeldern ($\sigma = 1,0$ mT) entlang B_0 in schwarz und normalverteilten Hyperfeinfeldern in allen Raumrichtungen in rot. c) Darstellung der Daten aus b) mit Verschiebung der x -Achse auf die Resonanzposition.

Bei Betrachtung des Falls nicht-verschwindender y - und z -Komponenten des Hyperfeinfelds wird zunächst angenommen, dass diese ebenfalls mit der gleichen Normalverteilung verteilt sind. In nicht-kristallinen Systemen ist diese Annahme aufgrund der fehlenden Vorzugsrichtung der Moleküle ausreichend genau. Das Quadrat einer Normalverteilung mit

Standardabweichung σ wird mit Hilfe einer Chi-Quadrat-Verteilung χ_k^2 mit Freiheitsgrad $k = 1$ beschrieben [131]

$$B_{y,z}^2 \propto \sigma^2 \chi_1^2 \quad (2.98)$$

wobei der Erwartungswert E der Chi-Quadrat-Verteilung

$$E[\chi_1^2] = 1 \quad (2.99)$$

ergibt. Die zusätzliche Verbreiterung der Kurve, die beinahe zu vernachlässigen ist (siehe Abb. 2.10c), resultiert aus den orthogonalen Komponenten des Hyperfeinfelds. Zusätzlich ist eine Änderung des Zentrums der Resonanzkurve B_{res} zu erkennen, das nun bei

$$B_{\text{res}}(\sigma) = \sqrt{B_{\text{res,th}}^2 - 2\sigma^2} \quad (2.100)$$

lokalisiert ist und mit der Standardabweichung der Hyperfeinfeldverteilung zusammenhängt (siehe Abb. 2.10b). Ist $B_{\text{res,th}} \gg \sigma$, so ist B_{res} gleich $B_{\text{res,th}}$, wodurch die Verschiebung der Resonanzposition nur bei niedrigen RF-Frequenzen relevant ist (siehe Abb. 2.10a).

2.3.3 Magnetresonanz in Spinsystemen höherer Ordnung

Die bisherigen Betrachtungen der Magnetresonanz sind auf das Spin-1/2-System beschränkt. Dahingegen ist in Kapitel 2.2.2 dargestellt, dass Systeme mit Spin $> 1/2$ eine Auswirkung auf die Eigenschaften der OLED haben. Im Folgenden wird dargestellt, wie sich Triplettzustände unter magnetischer Anregung mittels Magnetresonanz verhalten.

Durch die Entartung der Triplettzustände ohne äußeres Magnetfeld können Resonanzen auch für den Fall des magnetischen Nullfelds auftreten. Die Resonanzfrequenz ist dabei direkt durch die Nullfeldaufspaltung der Triplettzustände gegeben. Diese sogenannten Nullfeldresonanzen sind in der Literatur häufig beschrieben [36, 104] und können dazu genutzt werden, die zugehörigen Energien der Triplettzustände zu bestimmen. Typischerweise werden drei Resonanzen beobachtet, die aus den Übergängen zwischen den drei energetisch entarteten Triplettzuständen T_X , T_Y und T_Z resultieren. Für die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E in Einheiten von J sind die zugehörigen Resonanzfrequenzen f_{rf} gegeben durch

$$\begin{aligned} hf_{\text{rf},1} &= \frac{1}{3}D - E \\ hf_{\text{rf},2} &= \frac{1}{3}D + E \\ hf_{\text{rf},3} &= -\frac{2}{3}D. \end{aligned} \quad (2.101)$$

Analog zum Fall des Spin-1/2-Systems ist die Resonanzbedingung der Triplettzustände von der Stärke des angelegten Magnetfelds B_0 abhängig. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, sind die Energien der Triplettzustände zusätzlich von der Orientierung des Magnetfelds relativ zu den Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors abhängig. Die Resonanzbedingung ist erfüllt, wenn die Energien der Triplettzustände für arbiträre Magnetfeldrichtungen, die durch Gl. 2.59 gegeben sind, genau der Energie $\delta = hf_{\text{rf}}$ entsprechen. Die Analyse dieser Bedingung wurde bereits in der Literatur analytisch durchgeführt [132] und ist abseits davon auch numerisch möglich. Die numerische Analyse ist im Anhang C.1 dargestellt und zeigt, dass im in dieser Arbeit untersuchten Parameterregime die Triplettresonanzen außerhalb des detektierbaren Magnetfeldbereichs liegen. Zudem ist die in der Literatur als Halbfeldresonanz bezeichnete Resonanz [34, 37, 133], die einen Übergang der Triplettzustände T_+ und T_- beschreibt, nicht darstellbar (siehe Abb. C.1).

2.4 Einfluss von Magnetfeldern auf organische Leuchtdioden

Die in Kapitel 2.1.1 diskutierte Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften organischer Leuchtdioden (OLEDs) vom Spin der Ladungsträger (Polaronen) und der Anregungen (Exzitonen) ist ein vielfach untersuchtes Thema in der Literatur [134–137]. Zum einen existiert ein Mischprozess der beteiligten Spinzustände, der durch die Kopplung schwach gebundener Ladungsträgerpaare mit den Hyperfeinfeldern hervorgerufen wird, wobei die Effizienz des Mischens durch ein äußeres Magnetfeld beeinflusst wird [38, 123, 138]. Weiter führt die Wechselwirkung angeregter Triplettzustände zu deren Auslöschung oder zur Erzeugung angeregter Singulettzustände [139, 140]. Aufgrund der Nullfeldaufspaltung der Triplettzustände resultieren daraus nicht-triviale Abhängigkeiten von der Magnetfeldstärke [18, 19, 119, 141]. Zwischen den meist langlebigen Triplettzuständen und zusätzlichen Ladungsträgern treten ebenfalls Wechselwirkungen auf [142], die zu einer magnetfeldabhängigen Auslöschung der Anregungen führen [18, 34, 123]. Des Weiteren besteht ein Einfluss der endlich großen Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die g -Faktoren der beteiligten Ladungsträger, der zu einem vom Unterschied der g -Faktoren des Ladungsträgerpaares abhängigen Mischprozess der Spinzustände führt (Δg -Effekt) [123, 138, 143]. Zuletzt wird in großen magnetischen Feldern und bei tiefen Temperaturen eine Polarisation der Elektronenspins beobachtet, wodurch die Bildung von angeregten Singulettzuständen vollständig verhindert wird [143, 144].

Die folgenden Abschnitte betrachten den Einfluss des Magnetfelds auf die Ladungsträgerpaarmischung, auf die Interaktion von Ladungen und Exzitonen sowie auf die Exziton-Exziton-Annihilation im Detail.

2.4.1 Magnetfeldeffekt im Bild der Ladungsträgerpaarmischung

Bei Betrachtung der Energieaufspaltung durch den Zeeman-Effekt (siehe Gl. 2.23) ist zu beobachten, dass diese um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die thermische Energie bei Raumtemperatur ($k_B T$ bei Raumtemperatur entspricht der Zeemanaufspaltung bei $B \approx 220$ T), was eine Polarisation der Elektronenspins ausschließt. Eine magnetfeldabhängige Lumineszenz und ein magnetfeldabhängiger Widerstand sind allerdings bei Raumtemperatur und wenigen Millitesla bis zu einigen hundert Nanotesla beobachtbar [25, 26, 145]. Ein Modell zur Beschreibung der Ursache des Effekts ist das sogenannte Radikalpaarmodell (oder auch Polaronpaarmodell) [38, 136, 146], das ursprünglich für die Beschreibung der Kernspinpolarisation in chemischen Reaktionen aufgestellt wurde [147–150].

Die Injektion von Ladungen in die OLED durch Anlegen einer äußeren Spannung manifestiert sich in der Bildung von Molekülradikalen (Polaronen), die einen Spin-1/2-Zustand einnehmen. Durch die bipolare Injektion befinden sich sowohl positive als auch negative Polaronen in der aktiven Schicht. Vor der Bindung zu stark gebundenen und elektrisch neutralen molekularen Anregungen (Exzitonen) entsteht ein Zwischenzustand, der ein schwach gebundenes Ladungsträgerpaar darstellt, das in der Literatur häufig als Polaronpaar bezeichnet wird [84, 130, 134, 151]. Der geringe Wellenfunktionsüberlapp im Gegensatz zum Exziton führt zu einer verschwindend geringen Austauschwechselwirkung [24, 152]. Dennoch sind die Polaronpaare durch die relative Ausrichtung der Spins der Konstituenten als singulett- und triplettartig beschreibbar, wobei die Spinzustände energetisch nahezu entartet sind. Die gebildeten Polaronpaare werden entweder mit einer Rate d dissoziieren oder zu Exzitonen rekombinieren (siehe Abb. 2.11a), wobei sich die Rekombinationsrate zu den Singulettexzitonen k_S von der zu den Triplettexzitonen k_T unterscheidet [101, 119, 123, 138]. Auch ein Unterschied der Dissoziationsraten aus dem singulett- (d_S) oder triplettartigen (d_T) Polaronpaar ist möglich [134, 153, 154]. Die Definition der Singulett- und Triplettartigkeit des Polaronpaars ist durch die Projektion des Elektronenspins eines

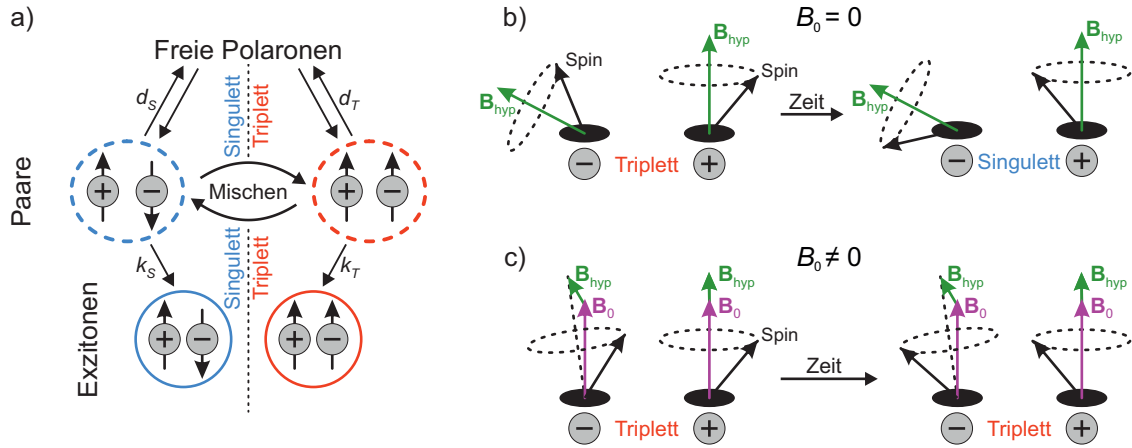


Abbildung 2.11: a) Schematische Darstellung des Polaronpaarmodells mit den Dissoziationsraten d_S und d_T sowie den Rekombinationsraten k_S und k_T , wobei ein Wechsel der Spinkonfiguration durch magnetfeldabhängige Mischprozesse möglich ist. b) Schematische Darstellung des Mischprozesses durch die Hyperfeinwechselwirkung im Bild klassischer Vektoren. Durch die unterschiedlichen Präzessionsachsen resultiert eine zeitabhängige Änderung der relativen Ausrichtung der Spins beider Ladungsträger. c) Die Annäherung der Präzessionsachsen durch ein externes Magnetfeld \mathbf{B}_0 unterdrückt die Mischung der Spinzustände.

Konstituenten bezogen auf den jeweils anderen festgelegt, da somit die Spinausrichtung des daraus entstehenden Exzitons definiert ist (siehe Abb. 2.11b).

Aufgrund der geringen Energieaufspaltung zwischen singulett- und triplettartigem Zustand innerhalb des Polaronpaares ist eine Vermittlung zwischen den Spinzuständen möglich. Dies geschieht durch die Wechselwirkung mit den magnetischen Momenten der Kernspins [23, 123], wobei diese, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, durch ein statisches Magnetfeld auf dem Molekül beschrieben werden können. Durch die Lokalisation der Polaronpaarkonstituenten auf unterschiedlichen Molekülen beziehungsweise Chromophoren sind die Ausrichtung und Amplitude des Hyperfeinfelds für negatives und positives Polaron verschieden. Die daraus resultierenden Unterschiede der Präzessionsachsen und -frequenzen führen zu einer Vermittlung zwischen singulett- und triplettartigem Zustand (vergleiche Abb. 2.11b). Durch ein externes Magnetfeld wird eine Präzessionsbewegung der Spins um die Superposition von Hyperfeinfeld und externem Feld hervorgerufen. Die mit steigendem Magnetfeld resultierende Angleichung der Präzessionsachsen der Paarkonstituenten unterdrückt die Mischung der Spinzustände teilweise [123, 138] (siehe Abb. 2.11c). Die Mischung durch die unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen bleibt jedoch erhalten.

Bei Betrachtung des Falls gleicher Dissoziationsraten $d_S = d_T = d$ führt der Mischprozess aufgrund eines Unterschieds der Rekombinationsraten von singulett- und triplettartigen Polaronpaarzuständen zu einer Änderung der Singulett- und Triplettexzitonpopulation. Für k_T größer als k_S resultiert eine Erhöhung der Triplettexzitonpopulation durch den Mischprozess (siehe auch Anhang B.2), wodurch ein externes Magnetfeld die Population der Triplettexzitonen reduziert, während die Anzahl der Singulettexzitonen steigt. Bei einem invertierten Verhältnis der Rekombinationsraten erhöht das magnetische Feld die Population der Triplettexzitonen, während die Singulettexzitonpopulation reduziert wird. Ein grundlegendes Merkmal ist dabei die Antikorrelation der Populationsänderung von Singulett- und Triplettexzitonen als Antwort auf ein steigendes Magnetfeld [22, 26, 155]. Aufgrund der Zunahme der Gesamtanzahl der rekombinierenden Paarzustände durch den Mischprozess nimmt unabhängig vom Verhältnis $\frac{k_T}{k_S}$ die Anzahl der dissoziierenden Polaron-

paare ab. Das Magnetfeld erzeugt somit eine Zunahme der freien Ladungsträgerpopulation und damit eine Abnahme des Widerstands.

Im Fall gleicher Rekombinationsraten $k_S = k_T = k$ mit sich unterscheidenden Dissoziationsraten führt der Mischprozess zu einer Bevölkung des Spinzustands mit größerer Dissoziationsrate. Analog zur Betrachtung der Rekombinationsraten entsteht der selbe Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Singulett- und Triplettexzitonpopulation. Jedoch sinkt durch die unterschiedlichen Dissoziationsraten die Anzahl freier Ladungsträger bei angelegtem Magnetfeld, wodurch eine magnetfeldabhängige Erhöhung des Widerstands resultiert.

Abseits der beiden Extremfälle gleicher Dissoziationsraten beziehungsweise gleicher Rekombinationsraten ist der allgemeine Fall durch die gesamte Depopulationsrate der Polaronpaarzustände $D_{S,T}$ beschreibbar:

$$\begin{aligned} D_S &= k_S + d_S \\ D_T &= k_T + d_T. \end{aligned} \tag{2.102}$$

Im Fall von $D_T > D_S$ führt das externe Magnetfeld zur Abnahme der Triplettpopulation und zur Zunahme der Singulettpopulation. Der magnetfeldabhängige Widerstand ist vom Unterschied der Rekombinations- $\Delta k = |k_S - k_T|$ und der Dissoziationsraten $\Delta d = |d_S - d_T|$ bestimmt, wobei eine magnetfeldabhängige Abnahme des Widerstands für $\Delta k > \Delta d$ resultiert, während dieser für $\Delta k < \Delta d$ zunimmt. In der Literatur existieren einige Beispiele für eine Dominanz der Dissoziationsraten [134, 153, 154] und der Rekombinationsraten [101, 119, 123, 138]. Im Anhang B findet sich eine genauere Betrachtung der Abhängigkeit des Magnetfeldeffekts von den Dissoziations- und Rekombinationsraten.

Die Betrachtung der Polaronpaar-Zustände als pure Singulett- und Triplettzustände ist nur im Fall vernachlässigbar kleiner Kopplung der Ladungsträger korrekt. Im Allgemeinen ist diese Kopplung nicht komplett vernachlässigbar, was sich im Hamiltonoperator des Spinpaares unter der Annahme isotroper Austauschwechselwirkung

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = J (\mathbf{S}_e \mathbf{S}_h) \tag{2.103}$$

und der Form der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit \mathcal{H}_{dip} wie in Gl. 2.36 als

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \sum_{i,k=x,y,z} D_{ik} S_{e,i} S_{h,k} \tag{2.104}$$

erfassen lässt [25, 125]:

$$\mathcal{H} = g_e \mu_B \mathbf{B} (\mathbf{S}_e + \mathbf{S}_h) + \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{dip}}. \tag{2.105}$$

Aufgrund der Kopplung der Spins des Polaronpaares sind $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ keine Eigenzustände des Systems ($|T_+\rangle$ und $|T_-\rangle$ bleiben Eigenzustände) und die neuen Eigenzustände ergeben sich zu

$$\begin{aligned} |2\rangle &= \xi_2 |T_0\rangle + \eta_2 |S\rangle \\ |3\rangle &= \xi_3 |T_0\rangle + \eta_3 |S\rangle \end{aligned} \tag{2.106}$$

wobei $\xi_{2,3}$ und $\eta_{2,3}$ die Mischungskoeffizienten sind, die durch die Stärke der Austausch- und Dipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmt sind [35]. Pure Singulett- und Triplettzustände resultieren für große Magnetfelder durch die Dominanz des Zeemaneffekts. Die daraus resultierende magnetfeldabhängige Änderung der Rekombinationsraten aus den gemischten Zuständen im Bereich der Austausch- und Dipol-Dipol-Wechselwirkung des Polaronpaares äußert sich in einem nicht-monotonen Verhalten der magnetfeldabhängigen Lumineszenz und des Widerstands im Bereich einiger hundert Mikrottesla bis Millitesla [25, 156].

Der Effekt des statischen Magnetfelds im Polaronpaarmechanismus manifestiert sich als Unterdrückung der Spinzustandsmischung, wodurch die Populationen der Singulett- und Triplettextitonen sowie die der freien Ladungsträger beeinflusst werden. Bei Einstrahlen eines magnetischen Wechselfelds einer bestimmten Frequenz wird die Mischung der Spinzustände resonant beeinflusst. Die quasi-freien Polaronen des Paares stellen freie Spin-1/2-Teilchen dar, sodass der Einfluss des magnetischen Wechselfelds wie in Kapitel 2.3 zu verstehen ist. Durch den direkten Einfluss der Spinausrichtung auf die elektrischen und optischen Eigenschaften ist der Effekt der Magnetresonanz in der Lumineszenz beziehungsweise im Widerstand detektierbar, was als optisch- beziehungsweise elektrisch-detektierte Magnetresonanz (O-/EDMR) bezeichnet wird [23, 34]. Die Form der Resonanzkurve ist im Wesentlichen durch den Einfluss der Hyperfeinfelder definiert (siehe Kapitel 2.3.2). Durch die Beteiligung zweier unterschiedlicher Spin-1/2-Zustände, genauer des positiven beziehungsweise negativen Ladungsträgers, wird die Form der Resonanzkurve modifiziert, da ein Unterschied der Hyperfeinfelder beider Ladungsträger besteht. Die Breite der Resonanzkurve unterscheidet sich für die Resonanz des positiven beziehungsweise negativen Polarons und führt so zu einer Überlagerung der beiden Hyperfeinfeldverteilungen in der Resonanzkurve. In der Literatur findet man daher eine Vielzahl von Untersuchungen, in denen die Resonanzkurve als eine Überlagerung zweier Gaußkurven beschrieben wird [26, 127–129, 157], wobei die Standardabweichung durch die Verteilung der Hyperfeinfelder der jeweiligen Ladungsträger bestimmt wird. Auch ein Unterschied der Resonanzpositionen aufgrund unterschiedlicher g -Faktoren durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung der beiden Ladungsträger ist beobachtbar [128, 129]. Weiter führen die Unterschiede der Hyperfeinfeldverteilung zu einer effektiven Verschiebung der Resonanzpositionen (siehe Kapitel 2.3.2). Ob der Effekt der Magnetresonanz zu einer Absenkung oder Erhöhung der Lumineszenz beziehungsweise des Widerstands führt, ist analog zum statischen Effekt durch das Verhältnis der Rekombinations- und Dissoziationsraten gegeben. Die selektive Adressierung der Ladungsträger ist generell nicht möglich, womit die Wahrscheinlichkeit des resonanten Übergangs für beide Ladungsträger identisch ist. Resultierend ist ein Flächenverhältnis der Elektron- und Lochhyperfeinfeldverteilung gleich eins, denn die Fläche der Verteilung kodiert die Anzahl der Übergänge. Die Beobachtung eines abweichenden Flächenverhältnisses in der Literatur [127] kann zum einen durch Verbreiterungsmechanismen abseits der Hyperfeinfeldverbreiterung resultieren, wie sie durch Leistungsverbreiterung oder Verbreiterung durch Austausch- oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung entsteht. Zum anderen können Mechanismen abseits des Polaronpaarmechanismus auftreten, was im Einzelfall genauer untersucht werden muss.

2.4.2 Magnetfeldabhängigkeit der Interaktion von Ladungen und Exzitonen

Die Änderung der Singulett- und Triplettextitonpopulation aufgrund des oben beschriebenen Polaronpaarmechanismus ist auf der Magnetfeldskala der molekularen Hyperfeinfelder beobachtbar [23, 123]. Weiter können bimolekulare Interaktionen eine magnetfeldabhängige Änderung der Exzitonpopulation hervorrufen (siehe Kapitel 2.1.3) [19, 44, 99]. Innerhalb dieses Abschnitts wird dabei zuerst die magnetfeldabhängige Interaktion von Ladungen und Exzitonen diskutiert.

Der Dublettcharakter des Triplettextiton-Polaron-Paares (TEP-Paar) ist ausschlaggebend für das Resultat der bimolekularen Interaktion (siehe Kapitel 2.1.3), denn der finale Zustand nach einem Quenching- bzw. Aufkonversionsereignis stellt einen Dublettzustand dar. Die Betrachtung des Magnetfeldeffekts im TEP-Mechanismus kondensiert sich somit zu einer Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit des Dublettcharakters des TEP-Paares. Diese wurde in Kapitel 2.2.2 bereits diskutiert, doch um einen intuitiven Zugang zum

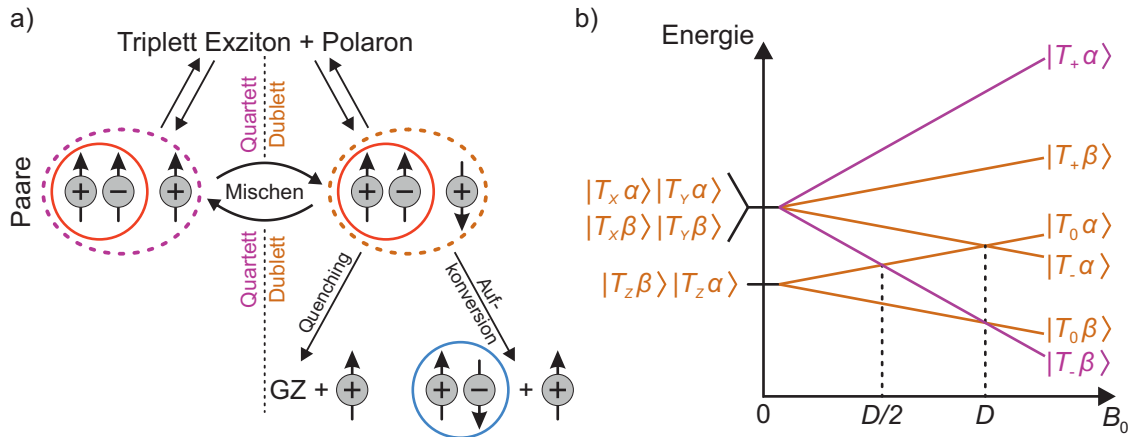


Abbildung 2.12: a) Schematische Darstellung des Triplettexziton-Polaron-Mechanismus mit den schwach korrelierten Triplettexziton-Polaron-Paaren im Quartett- oder Dublettzustand. Ein magnetfeldabhängiger Mischprozess überführt diese Spinzustände ineinander (siehe Kapitel 2.2.2). Während des Quenching- oder Aufkonversionsprozesses aus dem Dublettzustand wird der Spinzustand des beteiligten Triplettexzitons geändert. b) Feldabhängigkeit der TEP-Paarenergien für den Fall von $D \neq 0$ und $E = 0$. Zustände mit Dublettcharakter sind orange markiert, während Zustände mit ausschließlich Quartettcharakter violett markiert sind. Die gestrichelten Linien deuten die Levelcrossings an, die zur Mischung der Spinzustände führen können.

TEP-Mechanismus zu erhalten, werden im Folgenden einige Vereinfachungen vorgenommen, die die Diskussion des Magnetfeldeffekts erleichtern.

Die schematische Darstellung des TEP-Mechanismus mit den schwach korrelierten Triplettexziton-Polaron-(TEP)-Paaren im Quartett- oder Dublettzustand ist in Abb. 2.12a gezeigt, wobei zwischen den beiden Zuständen durch magnetfeldabhängige Mischprozesse vermittelt werden kann, die in Kapitel 2.2.2 erläutert wurden. Der Dublettzustand des TEP-Paares kann durch Quenching oder Aufkonversion in einen Singulettgrundzustand beziehungsweise in einen angeregten Singulettzustand überführt werden, wobei die Spinerhaltung durch Umkehren des Polaronspins gewährleistet wird. Über die Beeinflussung der Triplettexzitonpopulation durch den TEP-Mechanismus erfährt die potentielle Phosphoreszenz des Systems direkt eine Magnetfeldabhängigkeit [18, 34, 101, 123]. Die Energie des Triplettexzitons wird dabei an das Polaron übertragen und die Tripletanregung in den Singulettgrundzustand überführt [18, 19, 34]. Durch die Beeinflussung der Polaronenergie ist eine Änderung der Bauteilleitfähigkeit zu erwarten, denn liegt das Polaron des TEP-Paares anfangs in einem Fallenzustand vor, so führt die Energieabgabe an das Polaron zu einer Erhöhung der Ladungsträgermobilität durch die Befreiung aus dem Fallenzustand [19, 34, 123]. Im Fall des Aufkonversionsereignisses ist aufgrund der höheren Energie des Singulettexzitons im Vergleich zum Triplettexziton ein Energieübertrag vom Polaron auf das Exziton nötig [100, 102, 158], woraus eine Verringerung der Ladungsträgermobilität resultieren kann. Aufgrund des typischerweise großen Energieabstands von angeregtem Triplet- und Singulettzustand ist das Quenchingereignis wesentlich wahrscheinlicher als das Aufkonversionsereignis, wobei im Fall des Aufkonversionsereignisses eine Änderung der Population angeregter Singulettexzitonen folgt und somit eine magnetfeldabhängige Fluoreszenz resultiert [100, 101]. Die Wahrscheinlichkeit des Aufkonversionsereignisses ist aufgrund des endothermen Charakters allerdings stark von der Energie des beteiligten Polarons abhängig. Für das TEP-Paar im Quartettzustand dissoziiert der Gesamtzustand typischerweise in ein Triplettexziton und ein Polaron, denn die Beobachtung von angereg-

ten Quartettzuständen gelingt nur in wenigen Materialsystemen und ist meistens nicht zugänglich [159, 160].

In einem vereinfachten Bild des TEP-Mechanismus besitzen alle TEP-Paare im Fall magnetischen Nullfelds Dublettcharakter, weshalb jede Kombination von Triplettexziton und Polaron die Möglichkeit eines Quenching- oder Aufkonversionsereignisses besitzt. Im Grenzfall großer Magnetfelder ist der Dublettcharakter nur noch auf vier der sechs TEP-Paare aufgeteilt, wodurch die Wahrscheinlichkeit eines Quenching- oder Aufkonversionsereignisses sinkt. Zusätzliche Levelcrossingresonanzen, die von der Größe der Dipol-Dipol-Wechselwirkung abhängig sind (siehe Abb. 2.12), verursachen zusätzliche Änderungen bei spezifischen Magnetfeldern. Bei Levelcrossings zwischen Zuständen unterschiedlichen Dublettcharakters resultiert eine Mischung der Spinzustände, wodurch die Wahrscheinlichkeit eines Quenching- oder Aufkonversionsereignisses erhöht wird. Die Abhängigkeit der Levelcrossingresonanzen vom Winkel des Magnetfelds zu den Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors (siehe auch Abb. 2.9) führt in einem amorphen System zu einer Verteilung der Resonanzen über einen großen Bereich von Magnetfeldern, wohingegen in kristallinen Systemen die Resonanzpositionen durch die molekulare Ordnung auf bestimmte Magnetfelder beschränkt sind [104, 161]. Kristalline Systeme zeigen daher eine Anisotropie des Magnetfeldeffekts [44, 161], während dieser in amorphen Systemen isotrop ist. Die funktionale Form der Magnetfeldabhängigkeit ist in amorphen Systemen aufgrund der zufälligen Anordnung der Moleküle deutlich von den kristallinen Systemen zu unterscheiden (siehe Kapitel 4.1.4).

Analog zum Modell des Polaronpaarmechanismus ist der TEP-Mechanismus auch durch die resonante Anregung des Spinsystems beeinflussbar [34, 37, 101], wobei aufgrund der verschwindend geringen Wechselwirkung innerhalb des schwach korrelierten TEP-Paares der Effekt der Magnetresonanz im Bild eines freien Polarons beziehungsweise eines freien Triplettexzitons zu verstehen ist [102]. Zwischen Dublett- und Quartettzustand kann somit durch eine Spin-1/2-Resonanz vermittelt werden, was zu einer Erhöhung der Quenching-beziehungsweise Aufkonversionsrate führt. Im Gegensatz zum Polaronpaarmechanismus ist die Spin-1/2-Resonanz entweder auf das positive oder das negative Polaron beschränkt, das in einer OLED durch die unterschiedliche Injektionseffizienz von negativer beziehungsweise positiver Ladung bestimmt ist [37].

Zusätzlich führt die Resonanz des Triplettexzitons (Spin-1-Resonanz) zu einer Änderung des Dublettcharakters im TEP-Paar, wobei zwischen den Triplettunterzuständen vermittelt wird, sodass das Magnetresonanzspektrum durch die Nullfeldaufspaltung der Triplettzustände dominiert ist. Die experimentell zugänglichen Magnetfeldbereiche in dieser Arbeit sowie die verwendeten nichtkristallinen Systeme führen dazu, dass die Spin-1-Resonanz vernachlässigbar ist (siehe Kapitel 2.3.3). Spin-1-Resonanzen sind allerdings auch in magnetischem Nullfeld beobachtbar [36, 162], sodass die Nullfeldaufspaltungsparameter direkt bestimmt werden können.

2.4.3 Einfluss des Magnetfelds auf Exziton-Exziton-Annihilation

Von Bedeutung neben der zuvor diskutierten Wechselwirkung zwischen Triplettexziton und Polaron ist auch die Wechselwirkung zweier Triplettexzitonen. Wie in Kapitel 2.2.2 erläutert wurde, ist diese durch die Triplett-Triplett-Paarzustände charakterisiert, die in einer Gesamtsingulett-, Triplett- oder Quintettkonfiguration vorliegen. Aus dem Singulett- und Triplettzustand ist dabei ein Annihilationsereignis möglich (siehe Abb. 2.13a), wobei als Resultat des Singulettzustands des TT-Paares ein angeregtes Singulettexziton entsteht. Die Magnetfeldabhängigkeit des Singulettcharakters des TT-Paares ist daher in fluoreszierenden Systemen von essentieller Bedeutung.

Die Magnetfeldabhängigkeit der TT-Paarenergien ist in Abb. 2.13b für den Fall von $D \neq 0$, $E = 0$ und paralleler Ausrichtung der Triplettexzitonen gezeigt. Im Fall magnetischen

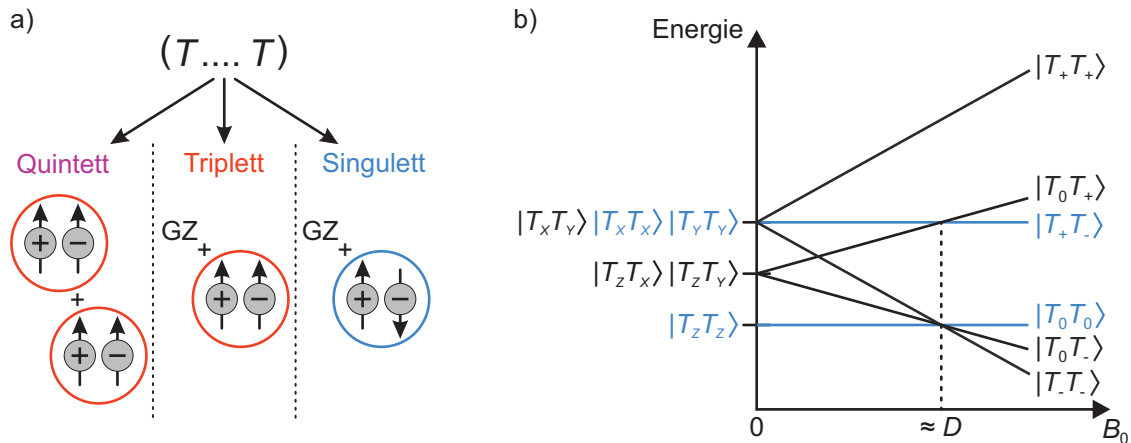


Abbildung 2.13: a) Schematische Darstellung der Spinzustände des TT-Paares. Aus dem Tripletzustand ist ein Übergang einer der beiden Paarkonstituenten in den Grundzustand möglich, während das jeweils andere Exziton in einen höher angeregten Zustand überführt wird. Ein Annihilationsprozess aus dem Singulettzustand führt zur Entstehung eines Singulettexzitons im angeregten und im Grundzustand. b) Feldabhängigkeit der TT-Paarenergien für den Fall von $D \neq 0$, $E = 0$ und gleicher räumlicher Ausrichtung der Tripletzustände. Zustände mit Singulettcharakter sind blau markiert, während die Triplet- und Quartettzustände nicht hervorgehoben sind. Gezeigt ist das Levelcrossing zwischen Niveaus mit unterschiedlicher Singulettartigkeit bei $B_0 \approx D$. Nicht abgebildet ist die Mischung der Zustände, wie sie in Kapitel 2.2.2 diskutiert wurde.

Nullfelds ist die Anzahl der singulettartigen Zustände größer als im Grenzfall für starke Felder (siehe Kapitel 2.2.2). Eingezeichnet bei $B_0 \approx D$ ist zudem die energetische Entartung zwischen Zuständen mit verschiedener Singulettartigkeit. Zusätzlich wird aufgrund der Mischung der TT-Paarzustände im Bereich kleiner Magnetfelder die Singulettartigkeit auf mehrere Zustände verteilt, womit eine anfängliche Erhöhung der TTA-Rate durch das externe Magnetfeld entsteht. Mit weiter steigendem Magnetfeld wird die Singulettartigkeit immer mehr auf zwei Zustände konzentriert, was zur Abnahme der TTA-Rate führt. Bei einer vergleichbar hohen Singulettartigkeit der am Levelcrossing bei $B_0 \approx D$ beteiligten Zustände resultiert zusätzlich eine Verminderung der TTA-Rate. Bisher wurden TT-Paare mit paralleler Ausrichtung der Konstituenten und dazu parallelem Magnetfeld beschrieben, wohingegen im Allgemeinen eine komplexere Situation vorliegt, was in einer Winkelabhängigkeit bezogen auf den Intertriplettwinkel als auch auf das äußere Feld resultiert. Diese stellt sich allerdings als weniger stark heraus als die Anisotropie des TEP-Mechanismus (siehe Kapitel 4.1.4). Zudem ist ein Einfluss der Spin-1-Magnetresonanz auf die TTA-Rate im Bild der TTA möglich. Wie im vorigen Kapitel erläutert, ist allerdings aufgrund der Nullfeldaufspaltung die Spin-1-Resonanz in dem in dieser Arbeit betrachteten Magnetfeldbereich vernachlässigbar.

2.5 Modellierung der Magnetfeldeffekte im Dichtematrixformalismus

Für einen quantitativen Zugang zu den in den vorherigen Abschnitten diskutierten Magnetfeldeffekten ist eine mathematische Beschreibung der spinabhängigen Prozesse nötig. Die Gemeinsamkeit der bisher beschriebenen Prozesse liegt in der Beteiligung von Ladungsträger- oder Exzitonpaaren, die in zufälliger Weise die Spinpaarzustände besetzen. In Abhängigkeit des Spinzustands werden die Paare aus dem System entfernt und beeinflussen

somit die Leitfähigkeit und Lumineszenz des Systems. Die Beschreibung eines Ensembles von Zuständen gelingt durch die Dichtematrix, deren Zeitentwicklung durch die stochastische Liouville-Gleichung gegeben ist [108, 123, 163]. Im Folgenden werden die Grundlagen des Dichtematrixformalismus und dessen Anwendung auf die in dieser Arbeit betrachteten Systeme erläutert, wobei die präsentierten Ergebnisse Resultat einer engen Kollaboration mit Dr. Vagharsh Mkhitarian sind.

Die Beschreibung des Ensembles durch den Dichteoperator ρ

$$\rho = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (2.107)$$

bildet die Grundlage des Formalismus, wobei die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand $|\Psi_i\rangle$ zu finden, durch p_i gegeben ist [108, 123]. Der Dichteoperator beschreibt das System vollständig und die physikalischen Observablen werden durch den Erwartungswert eines Operators O definiert, der durch den Ausdruck

$$\langle O \rangle = \text{Tr}(\rho O) \quad (2.108)$$

berechnet wird [108, 123, 163]. Der Hamiltonoperator \mathcal{H} enthält die relevanten Wechselwirkungen des Systems und die Liouville-Gleichung

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho], \quad (2.109)$$

beschreibt die Zeitentwicklung des Systems [108, 123, 163]. Durch den bisherigen Formalismus sind nur abgeschlossene Systeme beschreibbar, doch durch die in dieser Arbeit diskutierten spinabhängigen Prozesse werden dem System ständig neue Ladungsträger und Exzitonen hinzugeführt und entfernt. Die Beschreibung dieser dissipativen Prozesse gelingt durch die Erweiterung der Gl. 2.109 um zusätzliche Terme

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho] - \frac{1}{2} \{\Pi, \rho\} + \Gamma, \quad (2.110)$$

wobei Π den Projektionsoperator auf einen Unterraum, von dem aus die Zustände aus dem System entfernt werden, darstellt, während die Generation durch den Quellterm Γ beschrieben wird. Eine Gleichung dieser Art wird als stochastische Liouville-Gleichung bezeichnet [123, 164]. Es sei angemerkt, dass die Spur des Dichteoperators ρ in Gl. 2.110 nicht eins ergibt, was aus der Art der Beschreibung von Generation und Rekombination der Ladungsträger und Exzitonen resultiert, ohne die gesamte Dynamik des Systems quantenmechanisch innerhalb des Dichteoperators zu beschreiben.

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Anwendung des Dichtematrixformalismus auf die in dieser Arbeit relevanten Prozesse, wobei zuerst der Polaronpaarmechanismus und danach die Wechselwirkung von Ladungen und Exzitonen im TEP-Mechanismus und der TTA betrachtet werden. Die genaue Ausarbeitung der mathematischen und numerischen Details wurde durch Dr. Vagharsh Mkhitarian durchgeführt und ist in den Arbeiten [25, 101, 119] veröffentlicht.

2.5.1 Anwendung auf den Polaronpaarmechanismus

Die im Experiment beobachtbare Fluoreszenz und Phosphoreszenz ist proportional zur Anzahl von Singulett- (P_S) und Triplettexzitonen (P_T), gegeben durch die Ratengleichungen

$$\begin{aligned} \frac{dP_S}{dt} &= G_S(B) - \Gamma_S P_S \\ \frac{dP_T}{dt} &= G_T(B) - \Gamma_T P_T \end{aligned} \quad (2.111)$$

wobei $G_{S,T}$ die Generationsraten und $\Gamma_{S,T}$ die Rekombinationsraten darstellen. Die Magnetfeldabhängigkeit des Polaronpaarmechanismus ist durch die magnetfeldabhängige Änderung der Generationsraten gegeben. Diese sind mit der Singulett- bzw. Triplettartigkeit des Polaronpaares verbunden, die aus der Dichtematrix ρ berechnet werden

$$\begin{aligned} G_S(B) &= r_S \cdot \text{Tr}(\rho \Pi_S) \\ G_T(B) &= r_T \cdot \text{Tr}(\rho \Pi_T), \end{aligned} \quad (2.112)$$

wobei $\Pi_{S,T}$ die Projektionsoperatoren auf die Singulett- beziehungsweise Triplettzustände des Paares sind. Die materialspezifischen Koeffizienten $r_{S,T}$ sind magnetfeldunabhängig und beschreiben die Effizienz der Singulett- beziehungsweise Triplettgeneration. Durch den im Experiment fehlenden Zugriff auf die absolute Exzitonenzahl sind diese Koeffizienten für die Diskussion der Magnetfeldeffekte irrelevant.

Die 4×4 -Dichtematrix ρ_{PP} für den Fall des Polaronpaarmechanismus beschreibt das Ensemble des Spin-1/2-Paares, wobei deren Zeitentwicklung durch die stochastische Liouville-Gleichung gegeben ist

$$\frac{d\rho_{PP}}{dt} = \Lambda_{PP} \mathbb{1}_{4 \times 4} - \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_{PP}, \rho_{PP}] + \mathcal{R}_{\text{dr}}(\rho_{PP}) + \mathcal{R}_{\text{sr}}(\rho_{PP}), \quad (2.113)$$

in der \mathcal{H}_{PP} der Polaronpaar-Hamiltonoperator ist, \mathcal{R}_{dr} die Dissoziation und Rekombination beschreibt und \mathcal{R}_{sr} die Spinrelaxation inkorporiert. Λ_{PP} stellt die Generationsrate dar, während $\mathbb{1}_{4 \times 4}$ die 4×4 -Einheitsmatrix ist. Der zugehörige PP-Hamiltonoperator ist durch

$$\mathcal{H}_{PP} = \mathcal{H}_{PP,\text{hf}} + \mathcal{H}_{PP,\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{PP,\text{dip}} + \mathcal{H}_{PP,\text{ex}} \quad (2.114)$$

gegeben und enthält die Hyperfein-, Zeeman-, Dipol-Dipol- und Austauschwechselwirkung des Polaronpaares. Die semiklassische Beschreibung der Hyperfeinwechselwirkung durch lokale, statische Magnetfelder enthält eine um Null zentrierte Normalverteilung in allen drei Raumrichtungen. Weiter ist die Form der Dipol-Dipol- und Austauschwechselwirkung bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben.

2.5.2 Anwendung auf den Triplett-Exziton-Polaron-Mechanismus

Der TEP-Mechanismus ist im Gegensatz zum Polaronpaarmechanismus durch eine magnetfeldabhängige Änderung der Rekombinationsrate der Triplettexzitonen charakterisiert. Dabei ist im Fall eines Aufkonversionsereignisses eine Änderung der Generationsrate der Singulettexzitonen möglich. Die Ratengleichung in Gl. 2.111 wird dahingehend modifiziert

$$\begin{aligned} \frac{dP_S}{dt} &= G_S - \Gamma_S P_S + \Gamma_{T \rightarrow S}(B) P_T \\ \frac{dP_T}{dt} &= G_T - \Gamma_T(B) P_T \end{aligned} \quad (2.115)$$

wobei $\Gamma_{T \rightarrow S}$ die Aufkonversionsrate darstellt, die die Ratengleichungen für Singulett- und Triplettexzitonpopulation verknüpft. Analog zum PP-Modell ist die zugehörige stochastische Liouville-Gleichung für die 6×6 -Dichtematrix ρ_{TEP} gegeben durch

$$\frac{d\rho_{TEP}}{dt} = \Lambda_{TEP} \mathbb{1}_{6 \times 6} - \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_{TEP}, \rho_{TEP}] + \mathcal{R}_{\text{dr}}(\rho_{TEP}) + \mathcal{R}_{\text{sr}}(\rho_{TEP}), \quad (2.116)$$

mit dem TEP-Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{TEP} = \mathcal{H}_{\text{zfs}} + \mathcal{H}_{TEP,\text{hf}} + \mathcal{H}_{TEP,\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{TEP,\text{dip}} + \mathcal{H}_{TEP,\text{ex}} \quad (2.117)$$

wobei neben den Wechselwirkungen zwischen Polaron und Triplettexziton noch die Triplettnullfeldaufspaltung enthalten ist (siehe Kapitel 2.2.2). Zur Lösung der stochastischen Liouville-Gleichung wird analog zum PP-Modell eine normalverteilte Hyperfeinfeldverteilung angenommen sowie verschiedene, aus der amorphen Struktur resultierende Dipol-Dipol-Konfigurationen.

2.5.3 Anwendung auf die Triplet-Triplett-Annihilation

Die Ratengleichung des TTA-Mechanismus enthält analog zum Fall des TEP-Mechanismus eine Änderung der Tripletpopulation durch eine magnetfeldabhängige Rekombinationsrate. Außerdem ist im Fall der Aufkonversion eine Änderung der Singulettpopulation durch eine magnetfeldabhängige Generationsrate enthalten. Die Ratengleichung ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\frac{dP_S}{dt} &= G_S - \Gamma_S P_S + \Gamma_{\text{TTA},T \rightarrow S}(B) P_T^2 \\ \frac{dP_T}{dt} &= G_T - \Gamma_T(B) P_T - \Gamma_{\text{TTA}}(B) P_T^2\end{aligned}\tag{2.118}$$

wobei $\Gamma_{\text{TTA},T \rightarrow S}$ die Aufkonversionsrate der Triplet- in Singulettexzitonen und Γ_{TTA} die TTA-Quenchingrate beschreibt. Die zugehörige stochastische Liouville-Gleichung für die 9×9 -TTA-Dichtematrix ρ_{TTA} ist gegeben durch

$$\frac{d\rho_{\text{TTA}}}{dt} = \Lambda_{\text{TTA}} \mathbf{1}_{9 \times 9} - \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_{\text{TTA}}, \rho_{\text{TTA}}] + \mathcal{R}_{\text{dr}}(\rho_{\text{TTA}}) + \mathcal{R}_{\text{sr}}(\rho_{\text{TTA}}),\tag{2.119}$$

mit dem Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{\text{TTA}} = \mathcal{H}_{\text{TT,Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{zfs},1} + \mathcal{H}_{\text{zfs},2} + \mathcal{H}_{1,2}.\tag{2.120}$$

Dabei beschreiben $\mathcal{H}_{\text{zfs},1}$ und $\mathcal{H}_{\text{zfs},2}$ die Nullfeldaufspaltung der beiden Tripletexzitonen und $\mathcal{H}_{1,2}$ deren Wechselwirkung, die sowohl Austausch- als auch Dipol-Dipol-Wechselwirkung enthält. Die Lösung der stochastischen Liouville-Gleichung erfolgt analog zu den vorherigen Modellen, wobei ein zusätzlicher Freiheitsgrad im Winkel der beiden Tripletexzitonen zueinander hinzukommt.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

Die Einführung der experimentellen Methoden zur Untersuchung der in dieser Arbeit verwendeten OLED-Strukturen erfolgt im folgenden Kapitel nach der Erläuterung der Probenpräparation sowie deren Charakterisierung durch Vermessung der Strom-Spannungs-Kennlinie und der Elektrolumineszenz-(EL-)Spektren.

3.1 Organische Leuchtdioden

Die Untersuchung magnetfeldabhängiger Prozesse in organischen Halbleitern erfolgt im Rahmen dieser Arbeit durch deren Einbettung in organische Leuchtdioden (OLEDs). Dabei werden die verwendeten Bauteile sowie deren Charakterisierung im folgenden Abschnitt dargestellt, wobei die konkreten Herstellungsschritte dem Anhang A zu entnehmen sind. Die Proben unterteilen sich in die Kategorie der polymerbasierten OLEDs, die in Kapitel 4 untersucht werden, sowie in OLEDs basierend auf einem dual-emittierenden Matrix-Emitter-System, die in Kapitel 5 Anwendung finden und aus kleinen Molekülen, die in einer Matrix aus kleinen Molekülen eingemischt sind, bestehen.

3.1.1 Polymerbasierte OLEDs

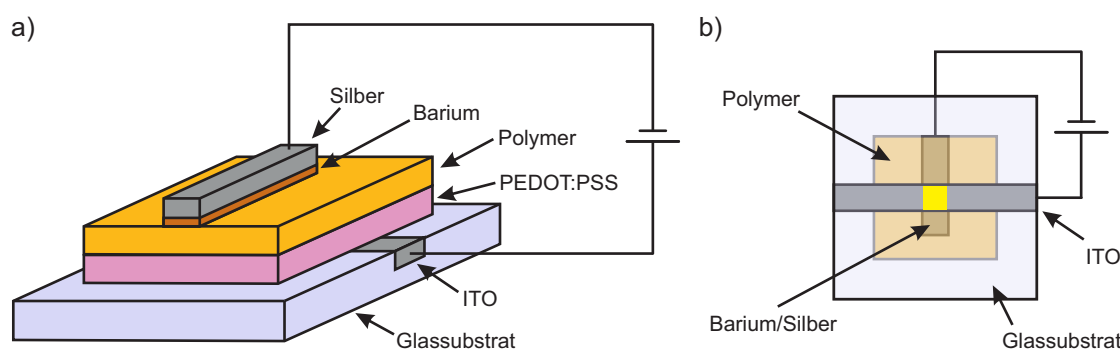


Abbildung 3.1: Darstellung der Probenstruktur einer polymerbasierten OLED. a) Seitenansicht der OLED. Das Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen der Kathode (Silber) und der Anode (ITO) führt zur Injektion von Elektronen und Löchern in die Polymerschicht. b) Durchsicht durch das transparente Glassubstrat mit sichtbarer Elektrolumineszenz (hier gelb) an der Schnittfläche zwischen Anode und Kathode.

Der Aufbau der polymerbasierten OLED auf einem transparenten, mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichteten Glasträger ist in Abb. 3.1a dargestellt. Die organischen Materialien, bestehend aus einer Schicht Poly(3,4-ethylendioxythiophen), dotiert mit Polystyrolsulfonat

(PEDOT:PSS), sowie der Schicht des zu untersuchenden Polymers, werden durch Rotationsbeschichtung auf dem Substrat abgeschieden. Dabei gewährleistet das PEDOT:PSS eine effiziente Injektion der Löcher aus der Anode in die Polymerschicht [165]. Auf diese wird durch thermisches Verdampfen im Vakuum wiederum das Elektrodenmaterial aufgebracht. Dieses besteht aus einer mit 200 nm Silber bedeckten Bariumschicht einer Dicke von 15 nm. Die durch Anlegen einer Spannung zwischen Kathode und Anode injizierten Elektronen und Löcher rekombinieren in der Polymerschicht und sind dabei zur Lichtemission fähig (siehe Kapitel 2.1.1), die durch das transparente Substrat detektierbar ist (siehe Abb. 3.1b).

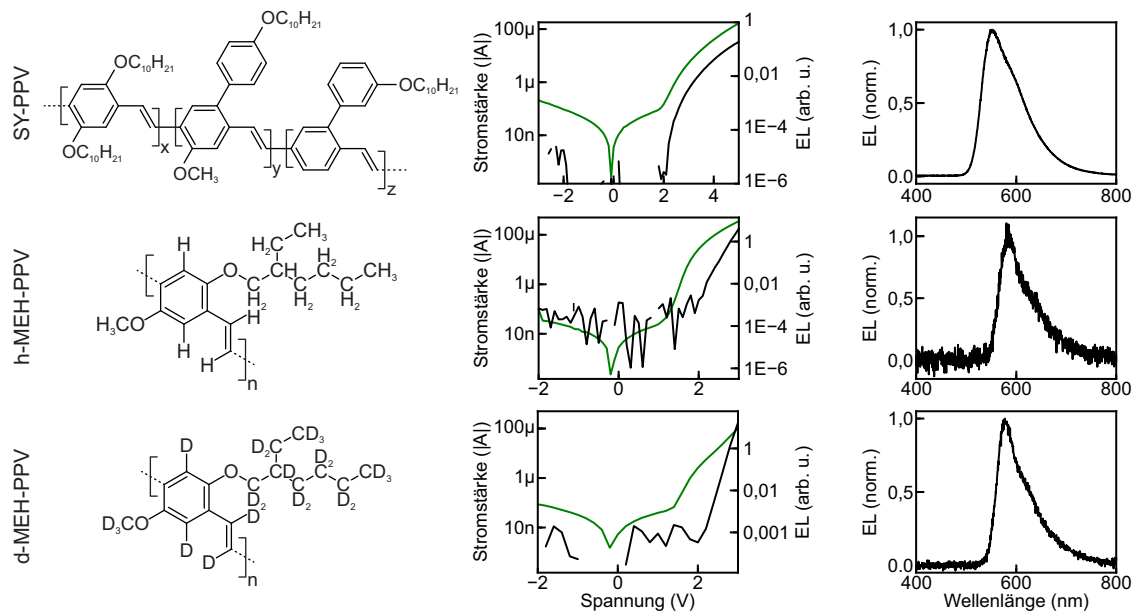


Abbildung 3.2: Chemische Strukturen der verwendeten Polymere mit den zugehörigen Strom-Spannungs-Kennlinien sowie der spannungsabhängigen Elektrolumineszenz (EL) mit jeweils daneben dargestelltem EL-Spektrum bei einer Stromstärke von 100 μA .

Die Untersuchungen in dieser Arbeit beziehen sich auf drei aus dem Grundgerüst Poly(p-phenylenvinyl) (PPV) bestehende Polymere, deren Strukturformeln der Abb. 3.2 zu entnehmen sind. Dabei finden das fluoreszierende Polymer SuperYellow-PPV (SY-PPV) sowie das Polymer Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl] (MEH-PPV) in protonierter als auch in perdeuterierter Form Verwendung, wobei beide MEH-PPV-Varianten in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. L. Burn an der University of Queensland in Brisbane (Australien) synthetisiert wurden. Das Herstellungsverfahren in dieser Arbeit folgt dem bereits in einigen Publikationen angewendeten Verfahren [25, 26, 143, 166], welches im Anhang A.2 detailliert beschrieben ist.

Zur Charakterisierung der Bauteile wurden Strom-Spannungs-Kennlinien sowie die spannungsabhängige EL-Intensität vermessen, die in Abb. 3.2 dargestellt sind. Alle Bauteile zeigen eine typische diodenähnliche Kennlinie mit einer Einschaltspannung im Bereich zwischen 1,5 V und 2,5 V. Zusätzlich sind die EL-Spektren bei einer Stromstärke von 100 μA dargestellt, wobei ein Peak bei ungefähr 550 nm für SY-PPV und bei ungefähr 580 nm für h- und d-MEH-PPV beobachtet wird.

3.1.2 OLEDs basierend auf Matrix-Emitter-Systemen

Durch Spin-Bahn-Kopplung (SOC) kann der dipolverbotene Übergang des angeregten Triplettzustands in den Singulettgrundzustand ermöglicht werden, was als Phosphoreszenz bezeichnet wird (siehe Kapitel 2.1.1). Dabei sind die Bedingungen an die Orbitalgeometrie für die Stärke des SOC entscheidend, wobei das in dieser Arbeit verwendete und

auf Phenazin basierende Emittersmaterial diese Bedingungen erfüllt. Die Beteiligung der nichtbindenden Orbitale der Stickstoffatome in den angeregten Zuständen des Moleküls 11,12-Dimethyldibenzo(a,c)phenazin (DMDB) führt durch SOC zur Phosphoreszenz, wobei die Signifikanz der Stickstoffatome in einer Publikation durch Änderung des Konjugationspfades mit Hilfe der Einbringung von Schwefelatomen demonstriert wurde [167]. Der geringere HOMO-LUMO-Abstand durch Erweiterung der Phenazinstruktur zum DMDB verhindert den Rücktransfer der molekularen Anregungen auf das Hostmaterial, wodurch dieses als OLED-Dotierstoff besonders geeignet ist. In einer vorangegangenen Dissertation [168] sowie einer daraus resultierenden Publikation [155] wurde die vergleichbar hohe Fluoreszenz- und Phosphoreszenzintensität mit genügend spektraler Trennung dargestellt, wobei es in einer weiteren Arbeit zudem gelang, die Polarisation der Elektronenspins durch Beobachtung der Emission aus dem Singulett- und Triplettzustand bei hohen Magnetfeldern und niedrigen Temperaturen nachzuweisen [143].

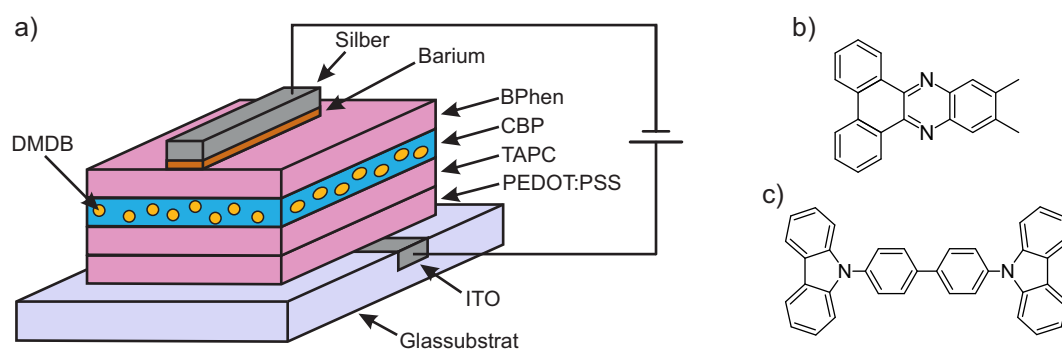


Abbildung 3.3: Darstellung der Probenstruktur einer OLED basierend auf dem Matrix-Emitter-System CBP:DMDB. a) Seitenansicht der OLED. Im Vergleich zur Struktur des Bauteils in Abb. 3.1 besteht die Probe aus mehreren organischen Schichten, welche zur Erhöhung der EL-Effizienz beitragen. b) Chemische Strukturen des Emittersmaterials DMDB und c) des Hostmaterials CBP.

Abb. 3.3a stellt den auf einem Host-Gast-System basierenden Aufbau der verwendeten OLED dar, wobei im Vergleich zur polymerbasierten OLED alle Schichten bis auf das PEDOT:PSS durch thermisches Sublimieren abgeschieden werden. Das Emittersmaterial 11,12-Dimethyldibenzo(a,c)Phenazin (DMDB) (siehe Abb. 3.3b) wird durch Ko-evaporation in einem Hostmaterial aus 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) (siehe Abb. 3.3c) mit einem Massenverhältnis von 3:97 eingebettet. Die Loch- und Elektroninjektionsschichten 4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-Methylphenyl)benzenamin] (TAPC) und Bathophenanthrolin (BPhen) erhöhen die Effizienz der Elektronen- und Lochinjektion, wobei deren chemische Struktur im Anhang A zu finden ist (siehe Abb. A.1). In der vorangegangenen Masterarbeit des Autors [169] hat sich die hier verwendete Bauteilstruktur als besonders effizient herausgestellt.

Die spannungsabhängige Stromstärke und EL-Intensität der CBP:DMDB-OLED ist in Abbildung 3.4a dargestellt und zeigt eine Steigungsänderung der Stromstärke bei einer Spannung von ungefähr 3 V, ab der Ladungsträger in das Bauteil injiziert werden und die Probe somit auch zu leuchten beginnt. Das zugehörige EL-Spektrum bei einer Stromstärke von 500 μA in Abb. 3.4b weist zwei prominente Peaks auf, die aus der Lumineszenz des Singulett- (blau) und des Triplettzustands (rot) resultieren, wobei in der Publikation von Ratzke et al. [155] diese Zuweisung anhand der unterschiedlichen EL-Lebenszeiten angestellt wurde. Die Definition der Singulett- und Triplettmission im weiteren Verlauf der Arbeit ist durch die markierten Bereiche angedeutet und deren Emission wird im Experiment durch geeignete spektrale Filter getrennt. Die Schulter bei einer Wellenlänge von ungefähr 410 nm resultiert aus der Fluoreszenz des CBPs und wird durch einen geeigneten optischen Filter

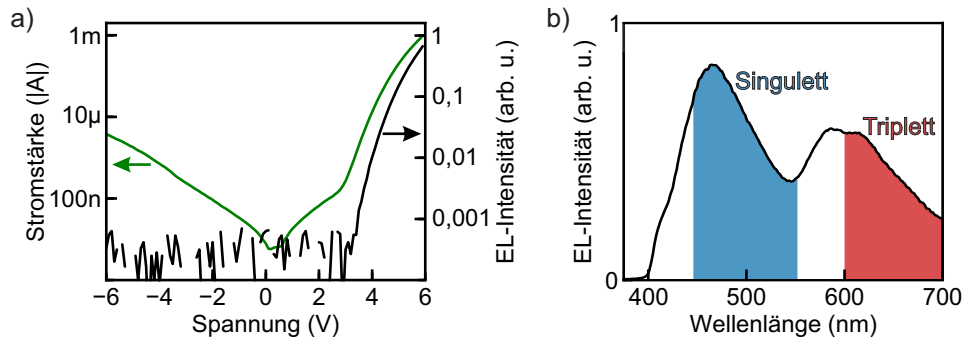


Abbildung 3.4: Charakterisierung einer CBP:DMDB-OLED. a) Die Abbildung zeigt den Betrag der Stromstärke sowie die integrierte Lumineszenz über alle Spektralbereiche. b) EL-Spektrum bei einer Stromstärke von $500\ \mu\text{A}$, wobei die im Verlauf der Arbeit verwendeten Bereiche der Singulett- und Triplettemission farblich markiert sind.

unterdrückt. Die Änderung des Singulett- zu Triplettemissionsverhältnisses in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und der Probenbetriebszeit ist im Anhang G.1 anhand eines Beispiels dargestellt. Die relative Intensität von Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterliegt einer Probe-zu-Probe-Variation, die sich auch in der Form der Strom-Spannungskennlinie manifestiert. Mögliche Gründe sind herstellungsbedingte Unsicherheiten in der Konzentration des Emittiermaterials sowie in der Dicke der Schichten. Die Auswirkungen dieser Variationen werden an geeigneten Stellen im Verlauf der Arbeit genauer diskutiert.

3.2 Magnetfeldspektroskopie

Ein mächtiges Werkzeug zur Untersuchung des Einflusses der Spinzustände auf die elektrischen und optischen Eigenschaften von organischen Halbleitern ist die Magnetfeldspektroskopie, die im einfachsten Fall durch die Magnetfeldabhängigkeit der Lumineszenz und des Widerstands der OLED charakterisiert ist. Die Durchführung der Magnetfeldspektroskopie innerhalb dieser Arbeit findet in zwei verschiedenen Aufbauten statt, die im Folgenden beschrieben werden, während zusätzlich auf die speziellen Methoden zur Datenanalyse eingegangen wird.

3.2.1 Magnetfeldspektroskopie bei kryogenen Temperaturen

Ein supraleitendes Magnetsystem der Firma *American Magnetics* zur Messung bei kryogenen Temperaturen und hohen Magnetfeldern ist schematisch in Abb. 3.5 dargestellt und zeigt den variablen Temperatureinsatz (engl. *variable temperature inset*, VTI), der die Probe zwischen den Spulen eines Split-Coil-Magneten platziert. Die Kühlung des supraleitenden Magneten auf eine Temperatur von ungefähr $3,8\ \text{K}$ gelingt durch ein Bad aus flüssigem Helium. Das eigentlich für magnetische Feldstärken von bis zu $8\ \text{T}$ ausgelegte Magnetsystem wird innerhalb dieser Arbeit nur bis zu Feldstärken von $200\ \text{mT}$ verwendet, weshalb das Auftreten einer Magnetfeldhysterese in supraleitenden Magneten [170] besondere Herausforderungen für die Messung birgt, sodass die Messdaten hinsichtlich dieser Hysteresen korrigiert werden (siehe Anhang D.1). Die Kontrolle der Proben temperatur zwischen $1,5\ \text{K}$ und Raumtemperatur gelingt innerhalb des VTI, das entweder in einer reinen Heliumatmosphäre oder im Vakuum gehalten wird.

Die konstante Strom- bzw. Spannungsversorgung der OLED bei zeitgleicher Messung der jeweils komplementären Größe wird durch eine *Keithley 2400 source measure unit* (SMU) bereitgestellt. Das Licht der Probe wird durch Freistrahloptik auf eine sCMOS-Kamera (*Hamamatsu ORCA Flash4 v3.0*) fokussiert, die, wie in [168] beschrieben, aufgrund ihrer

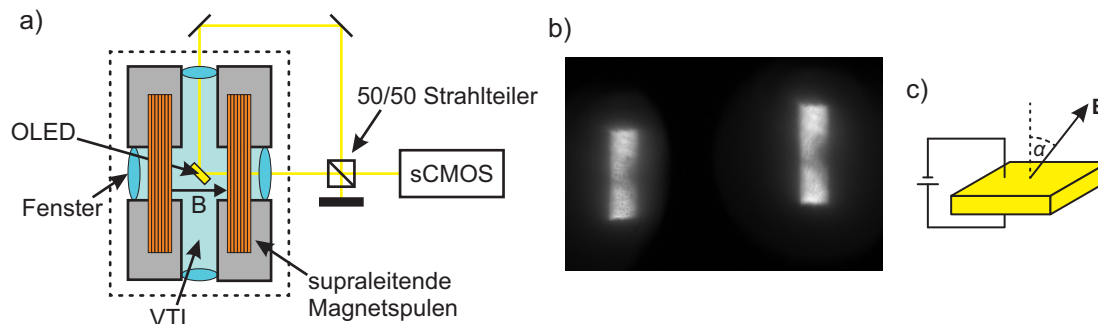


Abbildung 3.5: Schema des Magnetfeldspektroskopieaufbaus bei kryogenen Temperaturen. a) Der Badkryostat mit supraleitenden Magnetspulen (innerhalb des gestrichelten Kastens) ist mit einem variablen Temperatureinsatz (engl. *variable temperature inset*, VTI) ausgestattet. Durch Freistrahloptik wird das Licht der Probe aus dem Kryostaten herausgeführt und auf eine sCMOS-Kamera fokussiert, wobei die Probe aus zwei senkrecht zueinander stehenden Darstellungswinkeln abgebildet wird, indem die Bilder der beiden Fenster leicht zueinander versetzt auf dem Detektor abgebildet werden. b) Bild der Probe auf dem sCMOS-Chip, mit den Abbildungen der Probe beider Fenster. c) Drehung der OLED innerhalb des Kryostaten um einen Winkel α .

Insensitivität gegenüber Magnetfeldern und der hohen Lichtempfindlichkeit die Ansprüche zur Detektion der Lumineszenz der Probe in diesem Aufbau erfüllt. Die Winkelabhängigkeit der Magnetfeldeffekte ist innerhalb der Arbeit von besonderem Interesse (siehe Kapitel 2.2), sodass der Probenwinkel α innerhalb des Kryostaten im laufenden Betrieb geändert wird (dargestellt in Abb. 3.5c). Die damit einhergehende Änderung des Abstrahlwinkels wird durch die Abbildung aus zwei senkrecht zueinander stehenden Darstellungswinkeln kompensiert, was durch ein weiteres Fenster des Kryostaten und einen 50/50-Strahlteiler gelingt. Die Abbildungen der beiden Fenster werden dabei zueinander versetzt auf dem Detektor abgebildet (siehe Abb. 3.5b).

3.2.2 Magnetfeldspektroskopie bei Raumtemperatur

In einem System aus drei zueinander senkrecht angeordneten Helmholtzspulenpaaren (*Serviciencia Ferronato BH300-3-A*), die durch den Betrieb mit drei separaten Spulentreibern (*CAENels EasyDriver 0520*) das Anlegen eines Magnetfeldes von bis zu 2 mT in jede beliebige Raumrichtung ermöglichen, werden Raumtemperaturmessungen bei niedrigen Magnetfeldstärken durchgeführt (siehe Abb. 3.6a). Ein viertes, ebenfalls von einem *CAENels EasyDriver 0520* betriebenes Helmholtzspulenpaar (nicht in der Abbildung enthalten) erzeugt ein Magnetfeld von bis zu 30 mT. Die Spannungs- bzw. Stromversorgung der OLED wird durch eine SMU vom Typ *Keithley 238* bereitgestellt und das Licht der Probe über einen Lichtwellenleiter aus dem Spulenpaar hinausgeführt, wobei die Verwendung eines Lichtwellenleiters den engen Platzverhältnissen innerhalb der Spulenpaare geschuldet ist. Für die simultane Detektion der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Fluoreszenz und Phosphoreszenz wird das Licht aus dem Lichtwellenleiter auf einen schwingungsgedämpften optischen Tisch ausgekoppelt und durch ein System aus optischen Filtern und einem dichroitischen Spiegel in die in Abb. 3.4 definierten Wellenlängenbereiche getrennt. Zwei *Femto OE 200 Si*-Fotoempfänger wandeln schließlich die Lumineszenz in ein Spannungssignal um, das durch zwei *Keysight 34461A*-Multimeter detektiert wird. Im Betrieb bei konstantem Strom wird die abfallende Spannung mit Hilfe eines *Keysight 34470A*-Multimeters gemessen, während im Fall konstanter Spannung der Strom zuerst über einen Transimpedanzverstärker

(*Stanford Research SR570*) in ein Spannungssignal umgewandelt und schließlich an das oben erwähnte Multimeter weitergeleitet wird.

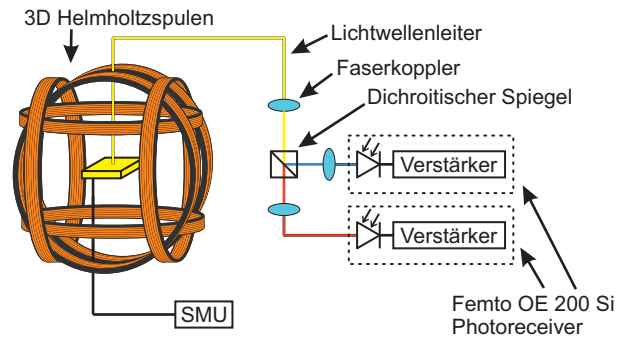


Abbildung 3.6: Schema des Magnetfeldspektroskopieaufbaus bei Raumtemperatur. Die Probe befindet sich in einem System dreier zueinander senkrecht angeordneter Helmholzspulenpaare und wird über eine *source measure unit* (SMU) betrieben. Ein Lichtwellenleiter fängt das Licht der Probe ein, das durch Fotoempfänger (*Femto OE 200 Si*) detektiert wird. Für die spektrale Trennung bei der Detektion der Elektrolumineszenz des dualen Emitters wird zusätzlich ein dichroitischer Spiegel zur Separation bei 552 nm verwendet. Zudem wird ein Langpassfilter bei 445 nm vor dem dichroitischen Spiegel sowie ein weiterer Langpassfilter bei 600 nm vor dem Fotoempfänger für die Phosphoreszenz eingesetzt.

Die Messung bei niedrigen Magnetfeldern macht die Kompensation des Erdmagnetfelds, das ungefähr 50 μT beträgt, notwendig. Dies gelingt durch die Messung des Feldes mit einem geeigneten Hallsensor (*FM 205* mit der *AS-UAP GEO-X M* Magnetfeldsonde der Firma *Projekt Elektronik GmbH Berlin*) und Einführen eines Magnetfeldoffsets in allen drei Raumrichtungen. Der Betrieb der Probe in Gegenwart von Sauerstoff führt trotz Verkapselung zu einer schnell fortschreitenden Degradation des Bauteils, wodurch eine zeitabhängige Änderung der Lumineszenzintensität und des Widerstands resultiert. Die Überlagerung dieser Änderungen mit dem Effekt der Magnetfeldabhängigkeit wird durch eine aktive Hintergrundkorrektur kompensiert, die im Anhang D.3 genauer beschrieben ist. Die Inhomogenität des Magnetfelds ist mit $0,1\% \text{ mm}^{-1}$ angegeben, was bei einer Ausdehnung der aktiven Fläche der OLED von ungefähr 3 mm zu einer maximalen Feldinhomogenität von 0,3% führt.

3.3 Elektrisch und optisch detektierte Magnetresonanz

Mithilfe der optisch beziehungsweise elektrisch detektierten Magnetresonanz bei Raumtemperatur wird der Einblick in die Einflüsse der Spinzustände auf die Eigenschaften des organischen Halbleiters erweitert, wobei der zugehörige Messaufbau in Abb. 3.7 dargestellt ist. Die Erzeugung des statischen Magnetfelds ist identisch mit dem Aufbau in Abschnitt 3.2.2, während durch einen koplanaren Wellenleiter zusätzlich ein magnetisches Wechselfeld \mathbf{B}_1 am Ort der Probe erzeugt wird. Durch eine zeitabhängige, sinusförmige Spannung eines RF-Generators (*Anritsu MG3740A*), die durch einen breitbandigen Hochfrequenzverstärker (*Hubert A 1020*) verstärkt wird, ist ein Frequenzbereich von 100 kHz bis 400 MHz mit einer elektrischen Leistung bis zu 50 W abdeckbar. Die resultierende Amplitude des \mathbf{B}_1 -Felds ist zusätzlich von den Eigenschaften des Wellenleiters abhängig und beträgt bei maximaler elektrischer Leistung ungefähr 100 μT . Der Winkel zwischen statischem \mathbf{B}_0 und zeitabhängigem Magnetfeld \mathbf{B}_1 beträgt 90° , sodass die in Kapitel 2.2 beschriebene Resonanzbedingung erfüllt ist. Durch die Modulation der RF-Amplitude mit einem Rechtecksignal bei Frequenzen im zweistelligen Hertz- bis einstelligen Kilohertzbereich ist die Detektion des Messsignals mittels Lock-in-Verstärker möglich, die durch zwei

separate Geräte für die Detektion der Lumineszenz (*Stanford Research Systems SR850* und *Princeton Applied Research 5110*) und ein Gerät zur Detektion der Spannung der Probe (*Stanford Research Systems SR830*) realisiert wird.

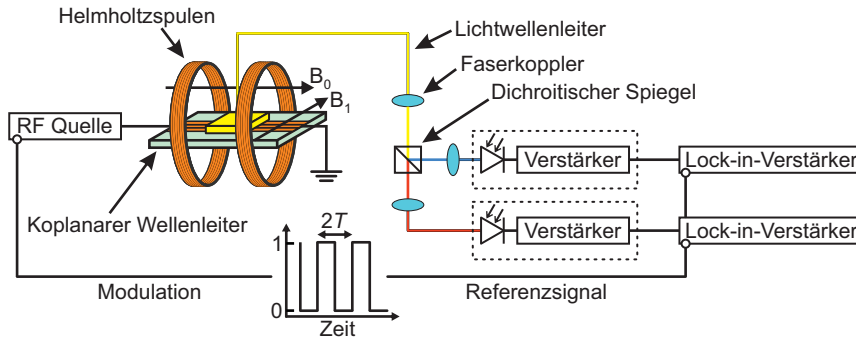


Abbildung 3.7: Schema des Aufbaus für die Detektion der optisch beziehungsweise elektrisch detektierten Magnetresonanz. Der Strahlengang und der elektrische Betrieb der Probe sind identisch zu dem in Abb. 3.6 dargestellten Aufbau. Ein durch eine RF-Quelle betriebener koplanarer Wellenleiter erzeugt ein zeitabhängiges, sinusförmiges Magnetfeld \mathbf{B}_1 , dessen Amplitude zudem mit einem Rechtecksignal moduliert wird. Die Modulation wird an die Lock-in-Verstärker weitergegeben, die das Signal der Photoempfänger sowie die Spannung der Probe (nicht gezeigt) detektieren.

Der Lock-in-Verstärker stellt einen schmalbandigen Detektor dar, der die mit der Frequenz der Modulation übereinstimmenden Signale verstärkt [171], was durch die Multiplikation eines sinusförmigen Referenzsignals der Referenzfrequenz mit dem Messsignal und anschließende Integration über einen Tiefpass realisiert wird. In der Frequenzdomäne entspricht die Multiplikation der Addition und Subtraktion von Referenzfrequenz und Signalfrequenz, wodurch das zu detektierende Signal auf 0 Hz verschoben wird. Alle restlichen Signalanteile werden nach der Tiefpassfilterung unterdrückt. Zusätzlich zur Übereinstimmung der Signal- und Referenzfrequenzen beeinflusst deren relative Phasenlage das Ergebnis der Detektion, die in den meisten Lock-in-Verstärkern durch Quadraturdetektion sichtbar gemacht wird. Das Eingangssignal wird dabei mit zwei um 90° phasenverschobenen Referenzsignalen multipliziert, womit die resultierenden Teilsignale (In-Phase-Signal U und Außer-Phase-Signal V) die Bestimmung der phasenunabhängigen Amplitude A sowie der Phasenlage ϕ erlauben:

$$\begin{aligned} A &= \sqrt{U^2 + V^2} \\ \phi &= \arctan2(V, U). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Mit Hilfe eines mathematischen Modells ist ein Einblick in die Zeitdynamik durch Beobachtung der Phasenlage des Signals möglich, was in Kapitel 5.2.2 genauer ausgeführt wird.

Kapitel 4

Magnetfeldspektroskopie bei tiefen Temperaturen

Die Untersuchung der spinabhängigen Prozesse in organischen Halbleitern gelingt durch Magnetfeldspektroskopie, wobei die Einbettung der Materialien in eine OLED-Struktur die magnetfeldabhängige Leitfähigkeit und Lumineszenz als experimentelle Messgrößen zur Verfügung stellt [22, 25, 26, 33, 34, 143]. Fluoreszierende Moleküle bilden durch die Intensität der Elektrolumineszenz die Population der angeregten Singulettzustände ab, sodass deren Änderung mit dem Magnetfeld durch die Magnetoelktrolumineszenz (MEL) untersucht werden kann [21, 22, 25, 155]. Die magnetfeldabhängige Leitfähigkeit aufgrund der Veränderung der Population freier Ladungsträger ist durch die Messung des Bauteilwiderstands darstellbar (Magnetowiderstand, MR). Obwohl die Triplettzustände aufgrund der Spinerhaltung nicht zur Lumineszenz fähig sind und somit nicht direkt im Experiment beobachtet werden können, beeinflussen diese die Lumineszenz des Bauteils [100, 101], was im Laufe dieses Kapitels mit der spinabhängigen Wechselwirkung zwischen Triplettzuständen in Verbindung gebracht wird.

Die folgenden Abschnitte untersuchen die Magnetfeldeffekte im fluoreszierenden Polymer MEH-PPV sowie der perdeuterierten Variante d-MEH-PPV, wobei die experimentellen Ergebnisse zum Teil in der Veröffentlichung [119] publiziert wurden. Teile der Ergebnisse sind zudem in der Dissertation von Dr. Tobias Scharff [172] veröffentlicht, der auch die zugehörigen Messungen durchgeführt hat. Allerdings folgt im Rahmen dieser Arbeit eine erhebliche Änderung der Interpretation, die auch durch neue Messungen und Vergleiche mit theoretischen Ergebnissen entsteht, sodass die erneute Betrachtung der Messungen der erwähnten Dissertation unerlässlich für die Diskussion der Ergebnisse ist. Die Entwicklung eines theoretischen Modells in Zusammenarbeit mit Dr. Vagharsh Mkhitarian ermöglicht es, die Ergebnisse der Magnetfeldspektroskopie auf ein theoretisches Fundament zu stellen. Des Weiteren werden neue Messungen an dem fluoreszierenden Copolymer SY-PPV durchgeführt, das zuvor auch in der Dissertation von Dr. Tobias Scharff untersucht wurde. Die Diskussion der Ergebnisse wird im Hinblick auf das gewonnene Verständnis aus den Untersuchungen von MEH-PPV und d-MEH-PPV sowie der neuen experimentellen Ergebnisse erweitert.

4.1 Triplett-Triplett Annihilation im fluoreszierenden Polymer MEH-PPV

Die Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit von Elektrolumineszenz und Widerstand wird zunächst im fluoreszierenden Polymer MEH-PPV durchgeführt, das bereits in der Literatur untersucht wurde, wobei eine Lücke der Untersuchungen im Regime der hier

betrachteten Magnetfelder und Temperaturen existiert. Dabei existieren Arbeiten zu Magnetfeldeffekten bei niedrigen Feldstärken [25] sowie elektrisch detektierte Magnetresonanzmessungen [33, 125, 127, 129, 153, 166], wobei zur Erklärung der Magnetfeldeffekte sowohl der Polaronpaarmechanismus [38] als auch die Triplett-Polaron-Wechselwirkung untersucht wurde [37]. Für die systematische Untersuchung des Einflusses der Hyperfein-
feldkopplung wird innerhalb dieses Kapitels auch das perdeuterierte Polymer d-MEH-PPV untersucht, das in der Literatur bereits in Magnetresonanzexperimenten [33, 34] sowie bei Untersuchungen in niedrigen Magnetfeldern verwendet wurde [25].

Nach der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der MEL und MR wird der Einfluss der Deuterierung und der Stromstärke auf deren Linienform betrachtet. Weiter ist die zusätzliche Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Magnetfeldeffekte eine wichtige Ergänzung. Der Darstellung der Messergebnisse folgt die Modellierung der Daten im Dichtematrixformalismus mit anschließender Diskussion der Ergebnisse mit dem Ziel, den Einfluss der Triplettzustände auf Widerstand und Lumineszenz zu untersuchen und die Ergebnisse in ein konsistentes Bild einzufügen.

4.1.1 Temperaturabhängigkeit der Magnetfeldeffekte

Die Langlebigkeit der Triplettzustände in nichtphosphoreszierenden Materialien aufgrund des ausschließlich nichtstrahlenden Zerfalls [65] steigt durch die Absenkung der Temperatur des Systems weiter [65, 173], womit sich die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung der Triplettzustände erhöht. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Magnetfeldeffekte erlaubt damit Rückschlüsse auf die Beteiligung der Triplettzustände an der Fluoreszenz und dem Widerstand der OLED.

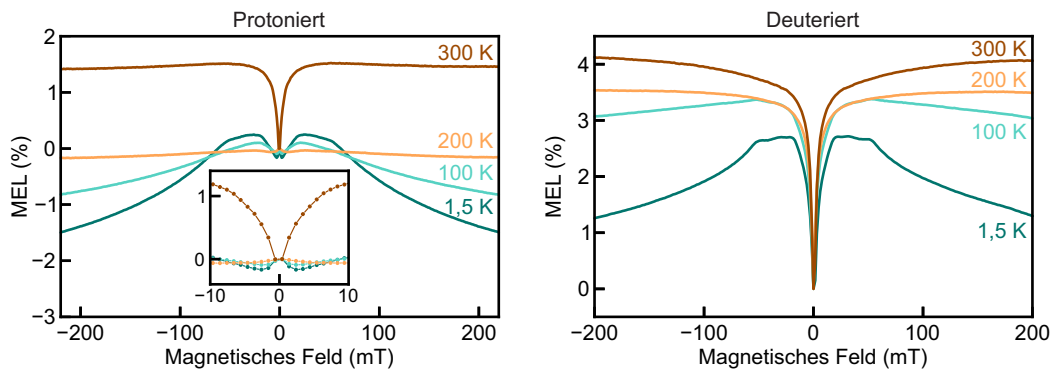


Abbildung 4.1: MEL einer protonierten h-MEH-PPV- (links) und einer deuterierten d-MEH-PPV-Probe (rechts), wobei die OLED im Konstantstrommodus bei 100 μA betrieben wurde und die Messungen für vier verschiedene Temperaturen durchgeführt wurden. Der vergrößerte Bereich um 0 mT in der linken Abbildung zeigt ein nichtmonotones Verhalten der MEL. Die Messungen wurden von Dr. Tobias Scharff durchgeführt und sind in [172] veröffentlicht.

Die relative Änderung der EL mit angelegtem Magnetfeld B (engl. *magneto-electroluminescence*, MEL), definiert als

$$\text{MEL}(B) = \frac{\text{EL}(B) - \text{EL}(0)}{\text{EL}(0)}, \quad (4.1)$$

ist bei einer Stromstärke von 100 μA im Konstantstrommodus für eine OLED basierend auf protoniertem h-MEH-PPV und deuteriertem d-MEH-PPV in Abb. 4.1 gezeigt. Die Messungen wurden bei Temperaturen von 1,5 K bis 300 K in sauerstofffreier Heliumatmosphäre durchgeführt. Der nahezu monotone Anstieg der MEL für das protonierte Material bei

Raumtemperatur sättigt bei ungefähr 50 mT, wobei bei genauerer Betrachtung ein Vorzeichenwechsel der Steigung an diesem Punkt zu erkennen ist. Bei Absenkung der Temperatur wird dieses schulterförmige Verhalten immer stärker ausgeprägt, sodass die Messungen bei 100 K und 1,5 K deutlich von einem monotonen Verhalten abweichen. Im Bereich geringer Feldstärken bis ungefähr 2 mT ist auch ein Vorzeichenwechsel der Steigung zu erkennen. Das deuterierte Material zeigt ebenfalls eine stärkere Ausprägung der Schulterstruktur bei Absenkung der Temperatur, wobei im Vergleich zu h-MEH-PPV die Schulter mit einer stärkeren Substruktur versehen ist. Der Vorzeichenwechsel bei niedrigen Feldstärken bleibt in d-MEH-PPV bei allen untersuchten Temperaturen aus.

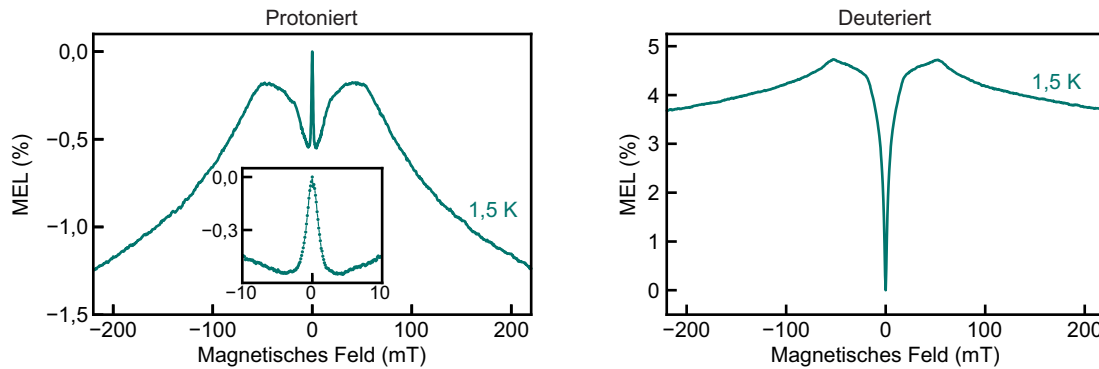


Abbildung 4.2: MEL einer h-MEH-PPV-Probe (links) und einer d-MEH-PPV-Probe (rechts) bei 1,5 K und konstantem Strom von 100 μ A. Im Vergleich zu Abb. 4.1 wurde die Messung mit einer höheren Auflösung durchgeführt. Der vergrößerte Bereich um 0 mT in der linken Abbildung zeigt ein nicht-monotones Verhalten der MEL.

Durch die Messung an einem supraleitenden Magnetsystem wird die MEL für h-MEH-PPV bei niedrigen Magnetfeldstärken von einem experimentellen Artefakt beeinflusst, das durch die Hysterese des Magnetfelds, die in Abschnitt 3.2.1 diskutiert wurde, hervorgerufen wird. Die Berechnung des magnetischen Felds über den Spulenstrom im Gegensatz zur direkten Messung führt zu einer Diskrepanz zwischen echtem und berechnetem Magnetfeld und wird in der Datenanalyse durch die nachträgliche Korrektur des berechneten Magnetfelds berücksichtigt, wobei die Symmetrie der MEL bezüglich des Nullpunkts des Magnetfelds ausgenutzt wird (siehe Anhang D.1). Durch die Hysterese wird der für die Normierung wichtige Wert bei 0 mT oft nicht erfasst (siehe Abb. 4.1), was zusammen mit der hohen Steigungsamplitude zu einer erheblichen Verzerrung der MEL führt. Um diesen Effekt zu kompensieren, wurden Messungen mit höherer Auflösung und Zeit zwischen den einzelnen Messpunkten durchgeführt, die in Abb. 4.2 dargestellt sind. Die Messungen wurden bis auf die diskutierten Änderungen zur Kompensation des Hystereseeffekts mit den gleichen Parametern, allerdings an einer anderen Probe derselben Struktur durchgeführt. Die MEL im Bereich um 0 mT erfährt dabei eine wesentlich stärkere Änderung im Vergleich zur niedrigeren Messauflösung in Abb. 4.1. Die MEL in d-MEH-PPV bei niedrigen Feldern zeigt keine fundamentale Änderung der Linienform im Bereich von 0 mT, wobei eine Änderung der Schulterform im Vergleich zu den Messungen in Abb. 4.1, ähnlich zu der Messung der protonierten Probe, erkennbar ist.

Die relative Widerstandsänderung (engl. *magnetoresistance*, MR) der OLED wurde simultan zur MEL in Abb. 4.1 bestimmt, wobei diese als

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

definiert ist. Der Widerstand des Bauteils R kann dabei direkt über die Spannung U im Konstantstrommodus bestimmt werden und die Ergebnisse sind in Abb. 4.3 dargestellt.

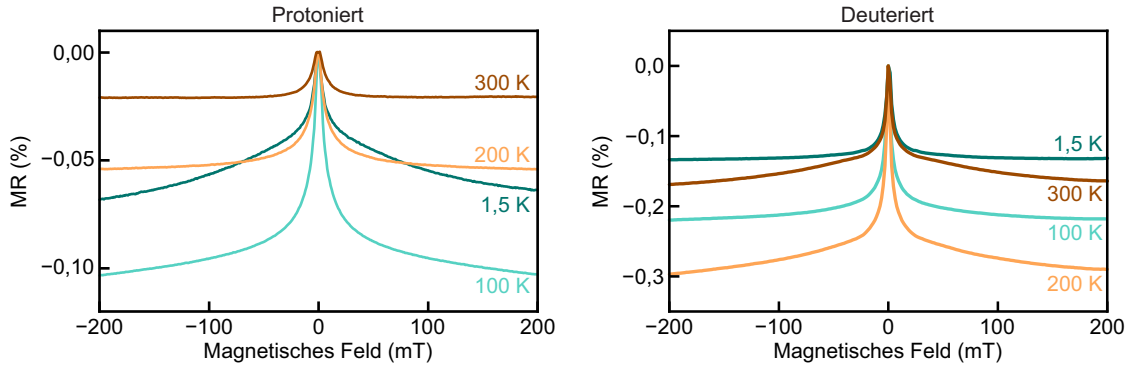


Abbildung 4.3: Magnetowiderstand (MR) einer protonierten h-MEH-PPV- (links) und einer deuterierten d-MEH-PPV-Probe (rechts), wobei die OLED im Konstantstrommodus bei $100\ \mu\text{A}$ betrieben und die Änderung des Widerstands aus der Änderung der Spannung berechnet wurde. Die Messungen wurden simultan zu den in Abb. 4.1 dargestellten MEL-Daten aufgenommen und wurden ebenfalls von Dr. Tobias Scharff durchgeführt [172].

Die MR in h- und d-MEH-PPV zeigt für alle untersuchten Temperaturen ein monoton abfallendes Verhalten mit dem angelegten Magnetfeld. Dabei ist für das protonierte Material bei Raumtemperatur auffallend, dass keine Änderung der MR für Feldstärken über $50\ \text{mT}$ zu erkennen ist, während bei Absenkung der Temperatur die MR in diesem Bereich immer steiler abfällt. Abweichend von den Ergebnissen der MEL durchläuft der Bereich um $0\ \text{mT}$ keinen Vorzeichenwechsel bei Änderung der Temperatur. Auch eine Änderung der MR-Amplitude bei Temperaturänderung ist zu erkennen, wobei die oben diskutierte fehlerhafte Normierung aufgrund der Magnetfeldhysterese zu beachten ist. Ein qualitativ ähnliches Verhalten ist in der MR des deuterierten Materials zu erkennen, während die Amplitude des Magnetowiderstands im Allgemeinen deutlich größer ist. Im Gegensatz zum protonierten Material ist auch bei Raumtemperatur eine Änderung bei Feldstärken über $50\ \text{mT}$ zu erkennen, während diese jedoch bei der niedrigsten Temperatur von $1,5\ \text{K}$ entfällt. Im Allgemeinen zeigt die MR nicht das Schulterverhalten im Bereich von $50\ \text{mT}$, wie es in der MEL beobachtet wurde.

Die bisherigen Ergebnisse der Untersuchung von MR und MEL in protoniertem und deuteriertem MEH-PPV für Raumtemperatur und Magnetfeldstärken bis zu $30\ \text{mT}$ [24, 166] zeigen eine Dominanz des Polaronpaarmechanismus, wobei die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse bei Raumtemperatur mit den Literaturergebnissen übereinstimmen, sodass der erwähnte Feldbereich auch hier vom Polaronpaarmechanismus bestimmt wird. Aufgrund der Sättigung des PP-Mechanismus für Feldstärken über $50\ \text{mT}$ ist die Änderung der MEL in diesem Bereich nicht auf diesen zurückführbar [119, 123]. Deutlich wird dies im deuterierten Material mit geringeren Hyperfeinfeldstärken, das bei Raumtemperatur einen noch größeren Effekt im Bereich hoher Magnetfeldstärken aufweist [23, 24]. Es folgt, dass ein weiterer Mechanismus zur Form der MEL beiträgt, der vor allem für niedrigere Temperaturen hervortritt, wobei die Position der Schulter im Bereich der Nullfeldaufspaltung von MEH-PPV ein Hinweis auf die Beteiligung von Triplettzuständen ist [124]. Die stärkere Ausprägung des Schulterverhaltens bei Absenkung der Temperatur ist demnach auf die dadurch erhöhte Triplettlebenszeit zurückzuführen, die zur Zunahme der Wahrscheinlichkeit der Interaktionen von Triplettzuständen miteinander beziehungsweise mit weiteren Polaronen führt [37]. Die fundamental abweichende Linienform von MR und MEL deutet auf einen unterschiedlichen Einfluss der Triplettzustände auf Leitfähigkeit und Lumineszenz hin. Aufgrund des betrachteten Magnetfeldbereichs und der relativ hohen Stromstärke sind Effekte durch Spinpolarisation auszuschließen [143]. Die Änderung des Vorzeichens im Niederfeldbereich der h-MEH-PPV-MEL unter Temperaturänderung deutet auf eine

Änderung der Rekombinationsraten des Polaronpaars hin, die das Vorzeichen der MEL bestimmen (siehe Kapitel 2.4.1), wobei die Änderung dieser Raten aufgrund von Spannungs- und Stromstärkeänderungen schon in der Literatur diskutiert wurde [174]. Die Temperaturreduktion verändert den Arbeitspunkt des Bauteils und damit die anliegende Spannung bei konstantem Strom, womit die Temperaturänderung direkt mit einer Spannungsänderung im Bauteil verknüpft ist. Anhand der Betrachtungen des PP-Mechanismus in Kapitel 2.4.1 ist ersichtlich, dass eine Änderung des Vorzeichens der MEL durch die Änderung des k_T/k_S -Verhältnisses hervorgerufen wird, während das durch das Verhältnis der Dissoziationsraten gesteuerte Vorzeichen der MR unverändert bleibt, was im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen ist. Der Einfluss der Triplettzustände auf die MEL ist entweder der Triplettexziton-Polaron-Wechselwirkung (TEP) oder der Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) zuzuschreiben, da beide Mechanismen eine Änderung der Singulettexzitonpopulation und damit eine Änderung der Lumineszenz hervorrufen können. Aufgrund der Beteiligung der Ladungsträger ist TEP allerdings mit einer Änderung des Widerstands beziehungsweise der Leitfähigkeit verbunden [158, 175], was zusammen mit der fehlenden Schulterstruktur der MR darauf hindeutet, dass TEP die MEL hier nicht dominant beeinflusst.

4.1.2 Einfluss der Stromstärke

Der Einfluss der Stromstärke auf die MEL von protoniertem und deuteriertem MEH-PPV bei einer Temperatur von 1,5 K ist in Abb. 4.4 dargestellt und zeigt, dass im Gegensatz zur Temperaturänderung die qualitative Form der MEL erhalten bleibt. Dennoch sind Unterschiede in der Schulterform sowie in der Amplitude des Niederfeldbereichs zu identifizieren. Dabei nimmt das Verhältnis der Niederfeldamplitude zur Amplitude der Schulter in h-MEH-PPV für niedrigere Stromstärken zu, wohingegen im deuterierten Material das umgekehrte Verhalten zu beobachten ist. Die Substruktur der Schulter bei ca. 50 mT ist in beiden Materialien durch zwei Peaks gekennzeichnet, deren Verhältnis durch die Änderung der Stromstärke verändert wird.

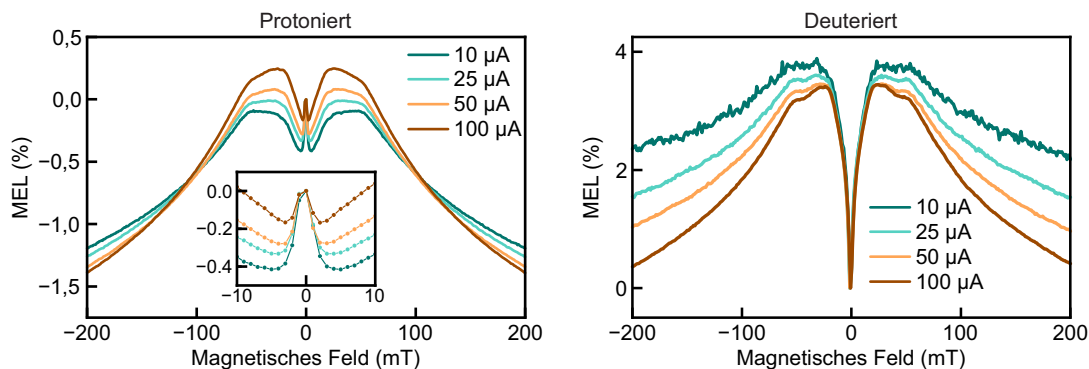


Abbildung 4.4: MEL einer protonierten (links) und einer deuterierten (rechts) MEH-PPV-OLED bei einer Temperatur von 1,5 K und verschiedenen Stromstärken im Konstantstrommodus. Für h-MEH-PPV ist zusätzlich noch ein vergrößerter Bereich um 0 mT gezeigt. Die Messungen wurden von Dr. Tobias Scharff durchgeführt und sind in [172] veröffentlicht.

Die zugehörigen MR-Messungen ohne das charakteristische Schulterverhalten sind in Abb. 4.5 dargestellt, wobei in d-MEH-PPV bei einer Stromstärke von 10 μA eine Schulter bei 50 mT zu erkennen ist. Mit Änderung der Stromstärke ist eine Amplitudenänderung der MR festzustellen, die aufgrund der ausbleibenden Hochfeldstruktur vom Niederfeldbereich dominiert wird. Dabei korreliert die durch die Stromstärkenänderung hervorgerufene Änderung der Amplitude des Niederfeldeffekts in MEL und MR. In d-MEH-PPV ist bei einer Stromstärke von 100 μA zudem eine Erhöhung der MR im Hochfeldbereich

zu erkennen. Es sei angemerkt, dass die temperatur- und stromabhängige Messreihe an unterschiedlichen Bauteilen der gleichen Struktur durchgeführt wurde, wodurch die Abweichung der Linienform der MR in d-MEH-PPV bei $100\ \mu\text{A}$ von der Messung mit denselben Parametern in der Temperaturserie (Abb. 4.3) plausibilisiert werden kann. Dabei ist die Verwendung mehrerer Bauteile aufgrund der begrenzten Lebensdauer, die vor allem bei einer Belastung durch starke Temperaturänderungen oft nur wenige Tage beträgt, notwendig.

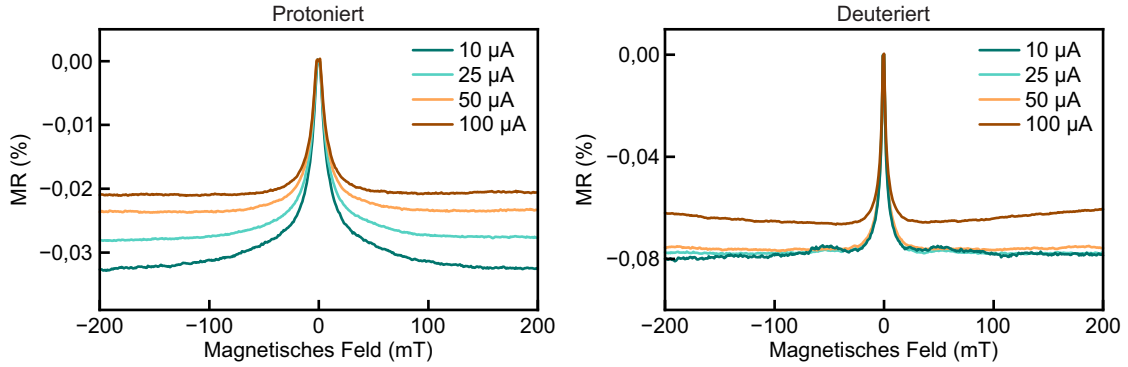


Abbildung 4.5: Simultan zu den stromabhängigen MEL-Messungen aus Abb. 4.4 aufgenommene MR-Kurven von protoniertem (links) und deuteriertem (rechts) MEH-PPV bei einer Temperatur von 1,5 K. Die Messungen wurden von Dr. Tobias Scharff durchgeführt und sind in [172] veröffentlicht.

Analog zu den Ergebnissen der Temperaturserie deutet der Unterschied der Linienformen von MEL und MR durch das Ausbleiben der Schulterstruktur in der MR darauf hin, dass die Hochfeldstruktur der MEL nicht durch die Triplettexziton-Polaron-Wechselwirkung bestimmt wird. Die Amplitudenänderung des Niederfeldbereichs stellt den deutlichsten Einfluss der Stromstärkenänderung dar, was auf ein stromstärkenabhängiges Verhältnis zwischen der Amplitude des PP-Mechanismus und des Effekts der Triplettexzitonen hindeutet, wobei diese Verhältnisänderung stärker in h- als in d-MEH-PPV ausgeprägt ist. Die Änderung des Vorzeichens des Niederfeldbereichs in der MEL bleibt im Gegensatz zur Temperaturänderung aus, was aus der im Vergleich zur Temperaturreduktion geringeren Änderung des Arbeitspunkts durch die Stromstärkenänderung resultieren könnte. Dabei ändert sich die Betriebsspannung bei konstanter Stromstärke zwischen 300 K und 1,5 K um mehr als das Doppelte, während die Spannung in der Messung der Stromabhängigkeit maximal um 13 % variiert. Die Beobachtung der Schulterstruktur in der MR des d-MEH-PPVs bei $10\ \mu\text{A}$ stellt eine Ausnahme der sonstigen Beobachtungen dar und könnte auf einen Levelcrossing-Effekt hindeuten. Allerdings ist unklar, warum diese Beobachtung scheinbar nicht mit den anderen Ergebnissen übereinstimmt.

4.1.3 Effekt der Deuterierung auf die Linienform

Durch die veränderte Darstellung der Ergebnisse aus Abb. 4.4-4.5 in Abb. 4.6, bei der die Daten von h- und d-MEH-PPV auf verschiedenen Ordinaten dargestellt sind, ist der Einfluss der Deuterierung auf die Linienform deutlich erkennbar. Die Auftragung folgt der Annahme, dass der Effekt der Deuterierung vor allem den Niederfeldbereich beeinflusst, wobei die Übereinstimmung des Hochfeldbereichs beider Datensätze deutlich zu erkennen ist. Die Breite des Niederfeldeffekts in der Magnetowiderstandskurve ist deutlich von der Deuterierung beeinflusst, wobei in der MEL erkennbar ist, dass die Substruktur der Schulter bei 50 mT stärker im deuterierten als im protonierten Material ausgeprägt ist.

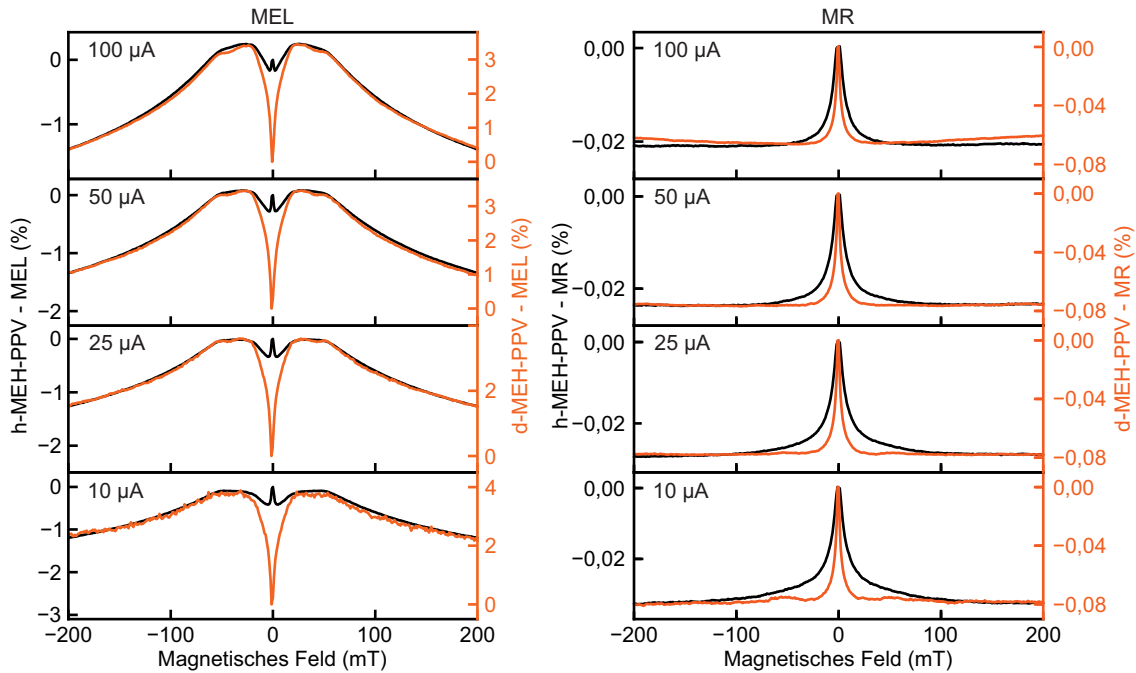


Abbildung 4.6: Darstellungsänderung der Daten aus Abb. 4.4 und 4.5. Die linke Seite stellt die MEL von protoniertem (schwarz) und deuteriertem (orange) MEH-PPV dar, während rechts die MR dargestellt ist. Die Darstellung der deuterierten und protonierten Daten auf unterschiedlichen Achsen erhöht die Sichtbarkeit des Einflusses der Deuterierung.

Die Darstellungsänderung zeigt den starken Einfluss der Deuterierung auf den Niederfeldbereich, der vom Polaronpaarmechanismus dominiert wird, wobei vor allem in den Ergebnissen der MR der Einfluss der Deuterierung analog zu den bisherigen Ergebnissen in der Literatur betrachtet werden kann [23, 24, 166]. Der Hochfeldbereich der MEL ist hingegen kaum von der Deuterierung beeinflusst, was konsistent mit der Annahme des TEP- oder TTA-Mechanismus als Ursprung des Effekts ist, die von der Nullfeldaufspaltung statt der Hyperfeinwechselwirkung dominiert werden. Eine interessante Beobachtung ist das Auftauchen der Schultern bei ca. 50 mT und 10 μ A in der MR, die möglicherweise aufgrund der geringeren Hyperfeinfelder im deuterierten Material stärker als im protonierten Material sichtbar sind, da der PP-Mechanismus in diesem Magnetfeldbereich bereits gesättigt ist. Damit ist eine Schulterstruktur in h-MEH-PPV ebenfalls möglich, die jedoch aufgrund der Überlagerung mit dem PP-Mechanismus nicht sichtbar ist. Die Auftragung der Daten des protonierten und deuterierten Materials ist analog zu einer Skalierung der Daten, wodurch ein Linienformvergleich zunächst willkürlich erscheinen mag. Doch diese Wahl der Darstellung ist im hier gezeigten Fall angemessen, da die Änderung der Linienform als Antwort auf die Deuterierung bereits hinlänglich diskutiert wurde [23, 24, 166, 175] und dabei als Effekt im Bereich kleiner Magnetfeldstärken auftritt.

4.1.4 Modellierung der Daten im Dichtematrixformalismus

Die Untersuchung der magnetfeldabhängigen Effekte wird im Folgenden durch die Simulation des Magnetfeldeffekts durch den PP-Mechanismus sowie durch TEP und TTA mit Hilfe des in Kapitel 2.5 beschriebenen Dichtematrixformalismus präzisiert. Die Resultate dieses Kapitels sind in Zusammenarbeit mit Dr. Vagharsh Mkhitarian entstanden, der die Simulationen durchgeführt hat.

Als erster Schritt folgt der Vergleich der Magnetfeldabhängigkeit des Triplettexziton-Polaron-Mechanismus (TEP) und des Triplett-Triplett-Annihilations-Mechanismus (TTA),

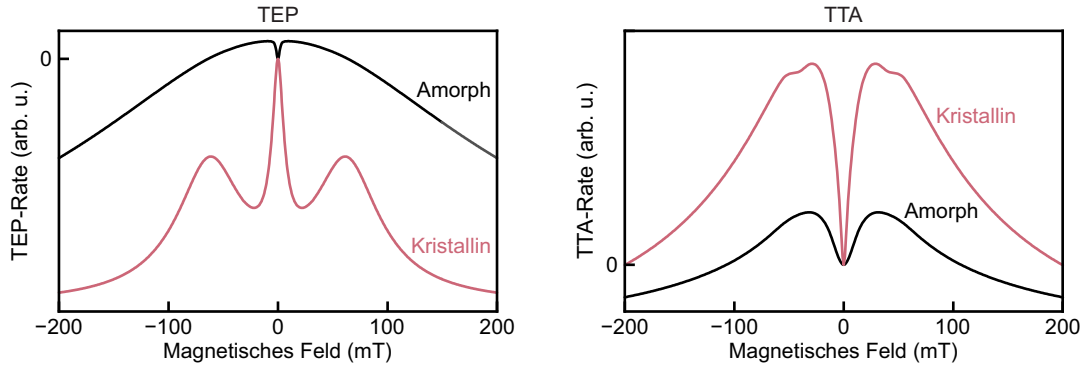


Abbildung 4.7: Simulation im Dichtematrixformalismus (siehe Kapitel 2.5) der TEP-Rate (links) und der TTA-Rate (rechts) in Abhängigkeit des Magnetfelds für eine jeweils kristalline und amorphe Struktur. Die Nullfeldaufspaltungsparameter betragen $D = 62$ mT und $E = 10$ mT, während alle weiteren Parameter im Anhang E.1 dargestellt sind.

wobei im Fall des TEP-Mechanismus die relative Änderung des Dublettcharakters des TEP-Paares und im Fall des TTA-Mechanismus die relative Änderung des Singulettcharakters des TT-Paares berechnet wird. Beide Größen sind proportional zur Aufkonversionsrate zu einem Singulettexziton und damit zur relativen Lumineszenzänderung, wobei die Diskussion der absoluten Änderungen aufgrund des fehlenden experimentellen Zugangs irrelevant ist. Beide Mechanismen sind, wie in Kapitel 2.2.2 diskutiert, vom Winkel des externen Feldes zu den Achsen des Nullfeldaufspaltungstensors und somit vom Winkel des Moleküls im Magnetfeld abhängig, weshalb die Simulationen sowohl mit identischer (kristalliner Fall) als auch zufälliger (amorpher Fall) Ausrichtung der Moleküle im Magnetfeld durchgeführt werden.

Die Magnetfeldabhängigkeit der TEP-Rate im kristallinen Fall ist sowohl durch einen Niederfeldeffekt als auch ein charakteristisches Schulterverhalten an der Position der Nullfeldaufspaltung des Triplets gekennzeichnet, wohingegen im amorphen Fall das Schulterverhalten verschwindet und nur ein monoton abfallender Hochfeldeffekt verbleibt (siehe linker Teil der Abb. 4.7). Zudem ist eine Inversion des Vorzeichens im Niederfeldbereich erkennbar. Der TTA-Mechanismus ist durch zwei unterschiedliche Winkel, den Intertriplettwinkel und den Winkel zum äußeren Feld, charakterisiert, weshalb die Betrachtung der Winkelabhängigkeit komplexer als im TEP-Mechanismus ist. Der kristalline Fall führt aufgrund der fixen Molekülausrichtung zur Festlegung beider Winkel, wohingegen der amorphe Fall zu einer statistischen Verteilung beider Winkel führt, sodass die Ausrichtung der Moleküle sphärisch gleichverteilt ist. Die Ergebnisse des kristallinen und amorphen Systems sind in Abb. 4.7 dargestellt, wobei in beiden Fällen das charakteristische Schulterverhalten zu erkennen ist. Beide Fälle sind durch keine qualitative Änderung des Niederfeldbereichs gekennzeichnet, wie es im TEP-Mechanismus zu beobachten ist, wobei die kristalline Ausrichtung allerdings in einer zusätzlichen Substruktur der Schulter resultiert.

Anhand der Betrachtungen in Kapitel 2.4.2 ist folgende Erklärung der simulierten Linienformen zu finden: Der Niederfeldbereich des TEP-Mechanismus ist auf die Kopplung der Spinzustände durch die Hyperfeinwechselwirkung zurückzuführen, die zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Ausrichtung des Polarons im TEP-Paar vermittelt, während dieser Effekt aufgrund der fehlenden Beteiligung des Polarons im TTA-Mechanismus entfällt. Die stark winkelabhängige Schulterstruktur des TEP-Mechanismus wird durch Levelcrossingresonanzen zwischen TEP-Paaren mit unterschiedlichem Dublettcharakter hervorgerufen, wohingegen das Schulterverhalten des TTA-Mechanismus vor allem durch eine graduelle Änderung der Verteilung der Singulettartigkeit auf die TTA-Subzustände hervorgerufen wird und dadurch robuster gegen Änderungen des Winkels ist (siehe Kapitel 2.4.3). Die

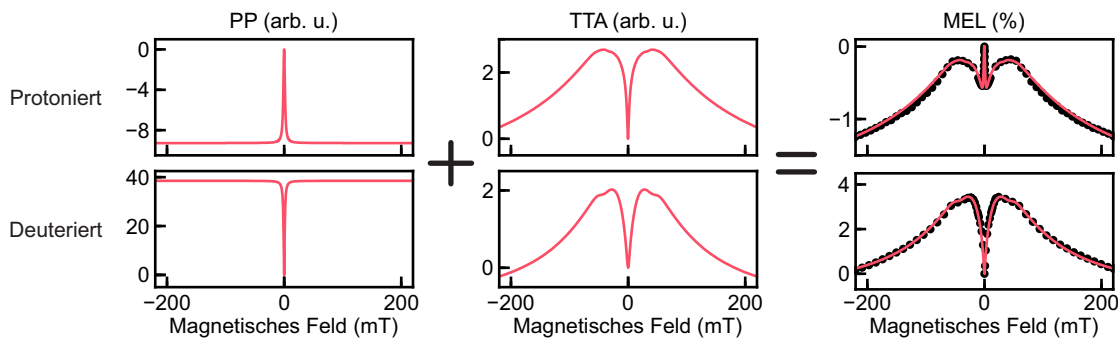


Abbildung 4.8: Simulation des Polaronpaarmechanismus (PP) und der Triplet-Triplett-Annihilation (TTA) für h- (oben) und d-MEH-PPV (unten) mit Darstellung der MEL-Zusammensetzung aus den beiden Mechanismen. Der rechte Teil der Abbildung zeigt die überlagerte Darstellung von Simulation (Linie) und Messergebnissen (Punkte) aus Abb. 4.2. Die zugehörigen Simulationsparameter sind im Anhang E.1 angegeben.

Levelcrossingresonanzen führen hier zu einer Substruktur der Schulter, die im amorphen Fall aufgrund der statistischen Verteilung des Winkels verschwindet.

Ausgehend von den obigen Erkenntnissen wird das charakteristische Schulterverhalten der MEL sowohl durch den TEP- als auch durch den TTA-Mechanismus hervorgerufen, wobei dafür im TEP-, im Gegensatz zum TTA-Mechanismus, eine globale Ordnung der Moleküle notwendig ist. Zwar wurde in h- und d-MEH-PPV bereits eine gewisse Ordnung der Moleküle festgestellt [176], jedoch ist die für die Schulterstruktur benötigte Winkelschränkung deutlich größer [123, 172], weshalb der TEP-Mechanismus als Ursprung der Schulterstruktur auszuschließen ist. Wie bereits diskutiert, ist der Niederfeldbereich durch den Polaronpaarmechanismus bestimmt [23, 26, 123] und die Zusammensetzung der Gesamtlinienform aus PP- und TTA-Mechanismus zur Beschreibung der experimentellen Daten ist in Abb. 4.8 dargestellt. Im Folgenden werden die Simulationsparameter angepasst, um die Stromabhängigkeit der experimentellen Daten zu reproduzieren, wobei die Winkelabhängigkeit des TTA-Mechanismus im Detail diskutiert wird.

Die Standardabweichungen der Hyperfeinfeldverteilungen zur Modellierung der Linienform des protonierten Materials betragen $B_{\text{hf},e} = 0,192 \text{ mT}$ und $B_{\text{hf},h} = 0,722 \text{ mT}$, während die Nullfeldaufspaltungparameter als $D = 62 \text{ mT}$ und $E = 10 \text{ mT}$ gewählt wurden und somit mit den in der Literatur diskutierten Werten konsistent sind [124], was die Gültigkeit der theoretischen Interpretation unterstützt. Die Anpassung der Simulationen an die experimentellen Ergebnisse aus Abb. 4.4 ist in Abb. 4.9 dargestellt, die eine beinahe perfekte Übereinstimmung mit den gemessenen Linienformen zeigt. Die Modellierung der Stromabhängigkeit gelingt durch die Änderung der Raten des TTA-Mechanismus unter Fixierung der Hyperfeinfeldstärken und Nullfeldaufspaltungparameter (siehe Tabelle E.1), wobei die Änderung der Raten zur Modellierung stromabhängiger Effekte in spinabhängigen Rekombinationsprozessen schon mehrfach in der Literatur diskutiert wurde [21, 123, 177, 178]. Die Hyperfeinfeldparameter zur Modellierung der MEL des deutertierten Materials betragen $B_{\text{hf},e} = 0,091 \text{ mT}$ und $B_{\text{hf},h} = 0,288 \text{ mT}$ und stimmen somit mit den durch Magnetresonanz bestimmten Werten überein [24, 25]. Um die experimentellen Daten zu reproduzieren, wurden außerdem die Nullfeldaufspaltungparameter auf $D = 58 \text{ mT}$ und $E = 19 \text{ mT}$ angepasst. Um das unterschiedliche Vorzeichen des Niederfeldverhaltens in h- und d-MEH-PPV zu modellieren, wurde, wie schon in der Diskussion der Temperaturabhängigkeit erwähnt, das Verhältnis der Singulett- k_S und Tripletrekombinationsraten k_T im PP-Modell angepasst. In h-MEH-PPV ist k_T/k_S kleiner als eins und in d-MEH-PPV größer als eins. Die Abhängigkeit der Rekombinationsraten von der Deuterierung wurde bereits in der Literatur diskutiert, was durch einen Unterschied des vibronisch assistierten

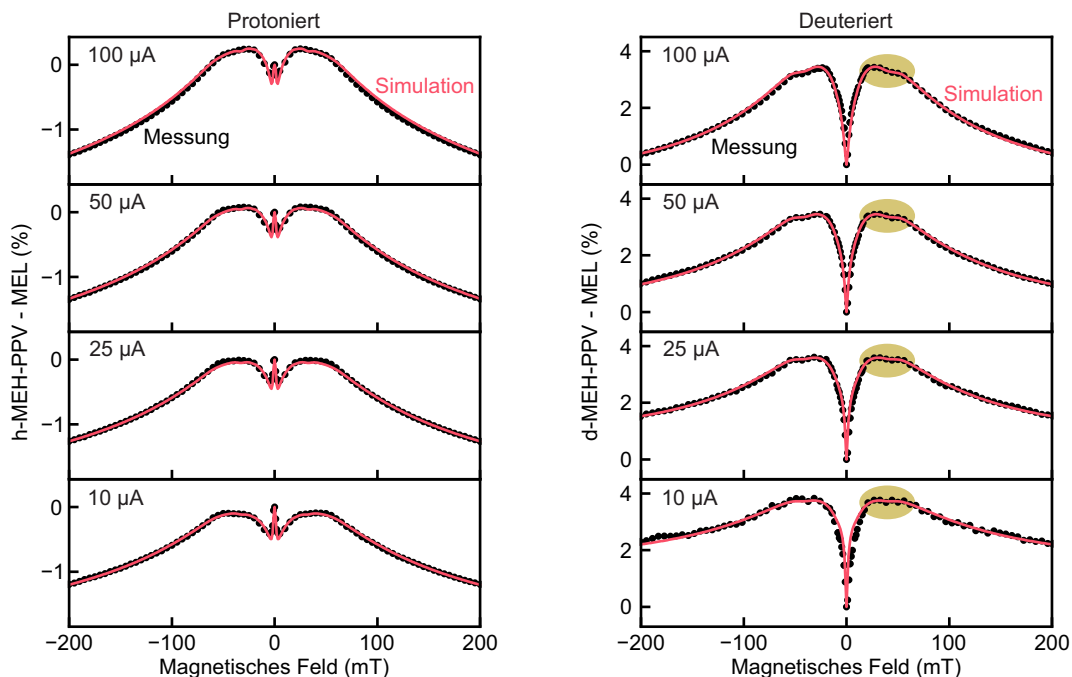


Abbildung 4.9: Anpassung der Simulation (Linien) an die MEL in h- und d-MEH-PPV aus Abb. 4.4 (Punkte), wobei die verwendeten Parameter in Tabelle E.1 im Anhang angegeben sind. Die Schulterstruktur ist durch gelbe Markierungen verdeutlicht, die durch die Simulation reproduziert werden können.

Hüpfprozesses plausibel gemacht wurde [179]. Wird dieser von den Vibrationsmoden unter Beteiligung von Wasserstoff (bzw. Deuterium) beeinflusst, wirkt sich die Deuterierung auf den Hüpfprozess aus. Aufgrund unterschiedlicher Filmmorphologie des deuterierten und protonierten Materials ist auch ein Rekombinationsratenunterschied denkbar, der nicht fundamental durch die Deuterierung hervorgerufen wird.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der experimentellen Daten ist die Substruktur der Schulter, die vor allem in den Messungen von d-MEH-PPV ersichtlich ist (gelbe Markierung in Abb. 4.9). Diese Substruktur ist durch das Levelcrossing der TT-Paarzustände (siehe Kapitel 2.4.3) mit einer Ordnung der Orientierung der Triplettzustände und damit der Moleküle verbunden (siehe Abb. 4.7). In organischen Kristallen wurden diese Levelcrossingresonanzen bei der Betrachtung der verzögerten Fluoreszenz bereits beobachtet [99, 141], wobei diese bei zufälliger räumlicher Anordnung der Triplettzustände nicht erkennbar sind. Die Beobachtung der Levelcrossingresonanzen in den experimentellen Ergebnissen deutet damit auf eine gewisse Ordnung der Moleküle in der Schicht hin. Eine kristalline Anordnung der Moleküle ist allerdings nicht gegeben, sodass die Einschränkung des Intertriplett winkels angenommen wird, um die beobachtete Linienform zu reproduzieren. Die damit einhergehende Hypothese ist, dass ein gewisser Winkel zwischen den Triplettzuständen bestehen muss, damit diese TTA-aktiv sind. Dabei wurde die Abhängigkeit der TTA-Rate vom intermolekularen Winkel bereits in der Literatur diskutiert [180].

Für einen intuitiven Zugang zur Winkelabhängigkeit der Linienform im TTA-Prozess wird dessen Analyse im Folgenden vertieft, wobei die Komplexität des Problems durch die zwei verschiedenen Winkel des TTA-Prozesses entsteht. Dabei existiert der Intertriplettwinkel zwischen den Symmetrieachsen der beiden beteiligten Triplets (siehe Abb. 4.10a) und der Winkel zum externen Magnetfeld, der durch den Winkel des Magnetfelds zur z -Achse eines der beiden Triplettzustände beschrieben werden kann (siehe Abb. 4.10b). Im Fall eines festen Intertriplett winkels, der durch die Rotation eines Konstituenten des

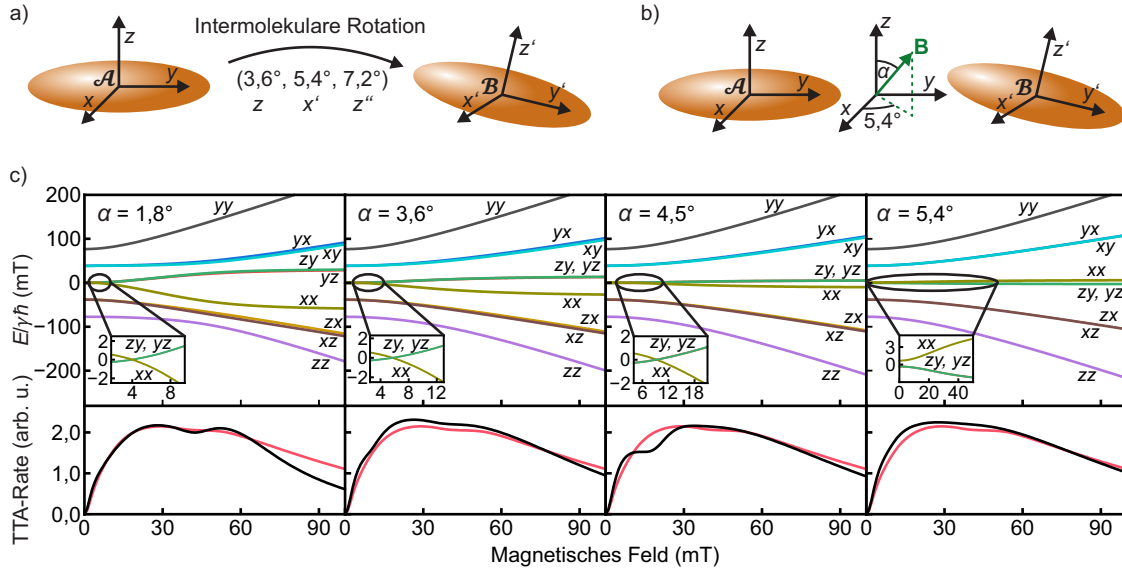


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der magnetfeldabhängigen TTA-Rate von den TT-Paar-Levelcrossings. a) Die Simulationen wurden für einen festgelegten TT-Paar-Winkel durchgeführt, der durch die dargestellten Eulerwinkel definiert ist. b) Der Winkel des Magnetfelds zur z -Achse des Triplettzustands \mathcal{A} wird durch den Polarwinkel α bei festem Azimutalwinkel ($5,4^\circ$) definiert. c) Magnetfeldabhängigkeit der TT-Paarenergien aus Gl. 2.57 für verschiedene Winkel α (oben). Im unteren Teil sind die jeweils zugehörigen magnetfeldabhängigen TTA-Raten in Schwarz und die Simulation der d-MEH-PPV-MEL ($50 \mu\text{A}$) in Rot dargestellt.

TT-Paare um die Eulerwinkel ($3,6^\circ$, $5,4^\circ$, $7,2^\circ$) in der (z, x', z'') -Definition beschrieben wird, zeigt Abb. 4.10c die Berechnung der Triplettpaarenergien nach Gl. 2.57 für verschiedene Polarwinkel α bei festem Azimutalwinkel von $5,4^\circ$ (siehe Abb. 4.10b). Die zugehörigen magnetfeldabhängigen TTA-Raten sind im unteren Teil der Abbildung dargestellt, wobei die Simulation für d-MEH-PPV bei $50 \mu\text{A}$ zum Vergleich dargestellt ist. Die Substruktur der Schulter ist dabei nur für diejenigen Winkel erkennbar, bei denen die TT-Paarenergien ein Levelcrossing aufweisen, wobei für den Fall von $\alpha = 5,4^\circ$ kein Levelcrossing und damit auch keine Substruktur erkennbar ist. Um weitere Vorhersagen für die MEL-Linienform treffen zu können, müssen zusätzlich die Verteilungen des externen Magnetfeldwinkels sowie die des Intertriplett winkels betrachtet werden.

Die Existenz eines Levelcrossings für arbiträre Feldrichtungen und Intertriplettwinkel wird mit Hilfe der aus Kapitel 2.2.2 hergeleiteten Ausdrücke durch die Bedingung

$$\frac{1}{2g_e\mu_B} \left(\frac{B_X^2 + B_X'^2}{\mathbf{B}^2} E_X + \frac{B_Y^2 + B_Y'^2}{\mathbf{B}^2} E_Y + \frac{B_Z^2 + B_Z'^2}{\mathbf{B}^2} E_Z \right) = \frac{E_X E_Y E_Z}{g_e^2 \mu_B^2 \mathbf{B}^2} \quad (4.3)$$

dargestellt, wobei E_i die Nullfeldenergien aus Gl. 2.41, B_i die Projektion des Magnetfeldvektors \mathbf{B} auf die Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors von Triplett \mathcal{A} und B_i' die Projektion auf die Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors von Triplett \mathcal{B} sind. Die linke Seite der Gl. 4.3 ist eine Funktion der Magnetfeldorientierung, während die rechte Seite ausschließlich von der Magnetfeldamplitude abhängt. Um den Einfluss der Intertriplettwinkel zu visualisieren, wird die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion (engl. *probability density function*, PDF) der linken Seite von Gl. 4.3 für zufällige Magnetfeldrichtungen (Abb. 4.11a) neben der Funktion der rechten Seite (Abb. 4.11b) dargestellt. Dabei ist der Winkel zum externen Magnetfeld zufällig verteilt und der Intertriplettwinkel im Fall der roten Kurve auf einen Bereich von -10° bis 10° beschränkt und im Fall der blauen

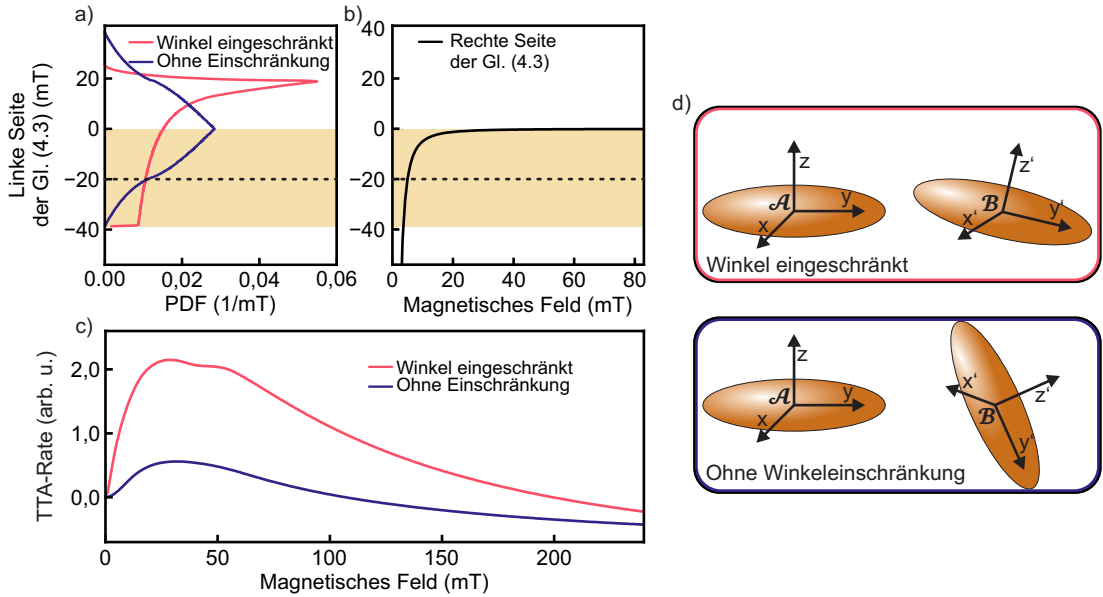


Abbildung 4.11: Visualisierung des Effekts des Intertriplett winkels auf die Levelcrossingresonanzen. a) Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion (PDF) der linken Seite von Gl. 4.3 für zufällig verteilte Winkel des externen Magnetfelds und maximal erlaubten Intertriplettwinkel von 10° in Rot und sphärisch gleichverteiltem Intertriplettwinkel (blau). Mögliche Lösungen von Gl. 4.3 sind im gelb markierten Bereich gegeben. b) Rechte Seite der Gl. 4.3. c) Berechnete TTA-Raten für sphärisch gleichverteilte Intertriplettwinkel in Blau und eingeschränkte Intertriplettwinkel in Rot. d) Schematische Darstellung des Intertriplett winkels zwischen \mathcal{A} und \mathcal{B} .

Kurve komplett randomisiert. Somit stellt Abb. 4.11a die Anzahl der Konfigurationen mit existierendem Levelcrossing dar, während Abb. 4.11 die zugehörige Position auf der Magnetfeldachse beschreibt. Für sphärisch gleichverteilten Intertriplettwinkel (blaue Kurve in Abb. 4.11a) überwiegen Konfigurationen der Magnetfeldorientierung im Bereich einer breiten Verteilung von Magnetfeldstärken, was in Abb. 4.11b durch den Bereich oberhalb der gestrichelten Linie markiert ist. Die Schulter der zugehörigen magnetfeldabhängigen TTA-Rate (blaue Kurve in Abb. 4.11c) bleibt damit strukturlos. Die Einschränkung der Intertriplettwinkel führt zu einer Änderung der Verteilung der Konfigurationen der Magnetfeldorientierung (rote Kurve in Abb. 4.11a), wodurch die Positionen der Levelcrossingresonanzen auf einen schmalen Bereich der Magnetfeldachse beschränkt sind. Dies führt zu einer sichtbaren Substruktur in der Schulter der magnetfeldabhängigen TTA-Rate (siehe Abb. 4.11c). Die Einschränkung des Intertriplett winkels (siehe Abb. 4.11d) ist damit eine ausreichende Bedingung, um die Substruktur der Schulter, die in einem kristallinen System zu beobachten ist, zu reproduzieren, wobei die Anpassung an die experimentellen Daten einer Einschränkung der Intertriplettwinkel im Bereich von -10° bis 10° bedarf.

4.1.5 Winkelabhängigkeit der Magnetfeldeffekte

Die Abhängigkeit des TTA-Mechanismus von der Orientierung der Moleküle im TT-Paar als auch vom Winkel zum äußeren Feld wurde im vorigen Kapitel erarbeitet. Vorige Arbeiten haben in h/d-MEH-PPV-basierten OLEDs außerdem einen Anisotropieeffekt des Niederfeldbereichs bei Raumtemperatur beobachtet [25], weshalb im Folgenden der Bereich höherer Magnetfelder bei kryogenen Temperaturen auf eine Anisotropie des Magnetfeldeffekts überprüft wird. Der Messaufbau mit zeitaufwendigerer Messmethode (siehe Kapitel 3.2.1) im Vergleich zu den Messungen aus der Publikation [25] erlaubt keine Winkelauflösung

mit derartiger Präzision, sodass die Messungen lediglich für eine senkrechte und parallele Konfiguration des Magnetfelds zur Probenoberfläche durchgeführt werden, wobei alle bisher gezeigten Messungen in senkrechter Konfiguration aufgenommen wurden.

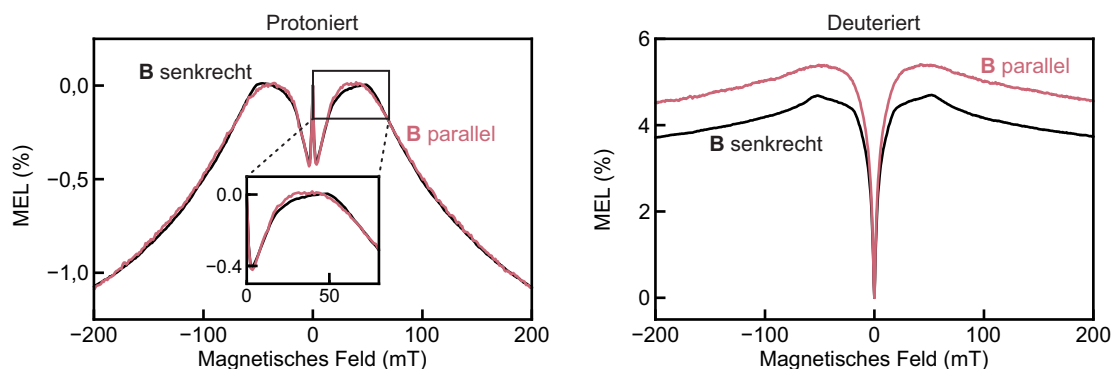


Abbildung 4.12: Winkelabhängigkeit der MEL von protoniertem (links) und deuteriertem (rechts) MEH-PPV bei einer Stromstärke von $100\ \mu\text{A}$ und einer Temperatur von $1,5\ \text{K}$. Die angegebene Magnetfeldorientierung bezieht sich auf den Winkel zur Probenoberfläche, wobei die Abbildung die Messungen für die senkrechte (schwarz) und parallele (rot) Konfiguration darstellt. Der vergrößerte Ausschnitt des linken Teils der Abbildung zeigt die Substruktur der Schulter in h-MEH-PPV.

Die Messung der MEL in senkrechter und paralleler Konfiguration für protoniertes und deuteriertes MEH-PPV ist in Abb. 4.12 gezeigt, wobei die verwendeten Proben die gleiche Struktur wie in Abb. 4.4 und Abb. 4.1 aufweisen. Die Abweichung der gezeigten Linienformen für die senkrechte Konfiguration von den bereits diskutierten Messungen ist durch die Verwendung einer unterschiedlichen Probe bedingt. In h-MEH-PPV ist eine schwache Anisotropie im Bereich der Substruktur der Schulter zu erkennen, die in der senkrechten Konfiguration ihr Maximum bei ca. $50\ \text{mT}$ und im parallelen Fall bei ca. $30\ \text{mT}$ besitzt. Die Struktur der Schulter in senkrechter Konfiguration ist durch eine eckigere Struktur gekennzeichnet, während diese in paralleler Konfiguration eher abgerundet erscheint. Dieser Unterschied in der Schulterform wird in d-MEH-PPV äußerst deutlich, in der eine Schulterstruktur in der parallelen Konfiguration vollständig fehlt, während die senkrechte Konfiguration eine ausgeprägte Substruktur ausbildet, die sich allerdings von der Form im vorigen Abschnitt unterscheidet. Der beobachtete Amplitudenunterschied des Niederfeldbereichs ist mit großer Wahrscheinlichkeit durch ein Messartefakt bedingt, das durch den in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Normierungsfehler durch die Magnetfeldhysterese hervorgerufen wird.

Die Veränderung der Schulterstruktur ist die wesentlichste Beobachtung der Magnetfeldanisotropie, wobei der Trend der schwächeren Substruktur in der parallelen Konfiguration robust gegenüber der vorhandenen Probe-zu-Probe-Variation der Linienform ist. Wie im vorigen Kapitel diskutiert, ist die Substruktur im TTA-Mechanismus mit Levelcrossings der TT-Paarzustände verbunden, die vom Intertriplettwinkel und dem Winkel zum externen Magnetfeld abhängen (siehe Abb. 4.10), wobei in einem komplett amorphen Material durch die fehlende Ordnung der Tripletzustände keine Anisotropie vorhanden ist. Die veränderte Form der Substruktur für verschiedene Magnetfeldrichtungen weist auf eine gewisse Ordnung der Moleküle in der Schicht hin, wobei die Anordnung der langkettigen Polymere entlang der Probenoberfläche im Gegensatz zu einer senkrechten Anordnung im Fall der dünnen Emitterschichten (ca. $60\ \text{nm}$) als plausibel erscheint. Eine genauere Untersuchung dieser Ordnung kann analog zu der Analyse der Intertriplettwinkel durch die Analyse der TT-Levelcrossings für eingeschränkte Magnetfeldwinkel erfolgen, die allerdings nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit ist. Des Weiteren schließt die hier

beobachtete Winkelabhängigkeit den TEP-Mechanismus, der mit einer erheblich stärkeren Anisotropie einhergeht (vgl. Abb. 4.7), als Ursprung des Schulterverhaltens in der MEL erneut aus.

4.1.6 Zusammenfassung und Diskussion

Die Erweiterung des Untersuchungsbereichs des Magnetfeldeffekts auf größere Magnetfelder sowie tiefe Temperaturen erlaubt die Beobachtung eines charakteristischen Schulterverhaltens im Bereich der Nullfeldaufspaltung der Triplettexzitonen, dessen Ausprägung von der Temperatur abhängt. Die Zunahme des Schulterverhaltens für tiefe Temperaturen sowie dessen Position auf der Magnetfeldachse legen eine Beteiligung angeregter Triplettzustände nahe, wobei zwei Mechanismen, die in der Literatur vielfach diskutiert wurden, von Bedeutung sind. Sowohl der Triplett-Polaron-Mechanismus (TEP) als auch die Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) sind durch die magnetfeldabhängige Vernichtung eines Triplettexzitons unter Erzeugung eines angeregten Singulettexzitons gekennzeichnet, wobei im TTA-Mechanismus kein direkter Einfluss auf die Leitfähigkeit zu erwarten ist. Damit deutet die experimentell beobachtete Abwesenheit des Schulterverhaltens auf den TTA-Mechanismus als Ursache des charakteristischen Schulterverhaltens hin. Der TEP-Mechanismus ist zudem durch eine starke Anisotropie des Schulterverhaltens gekennzeichnet, die im TTA-Mechanismus subtiler ausfällt, wobei das Auftauchen des Schulterverhaltens im TEP-Mechanismus nur durch eine beinahe kristalline Ordnung der Moleküle hervorgerufen wird, die einerseits aufgrund des Herstellungsprozesses unplausibel ist und durch winkelaufgelöste MEL-Messungen nicht bestätigt wurde. Im TTA-Modell ist das Schulterverhalten hingegen auch für amorphe Systeme sichtbar (siehe Abb. 4.7), weshalb der experimentell beobachtete Magnetfeldeffekt einer Überlagerung aus Polaronpaarmechanismus und TTA zugewiesen wird, was zudem durch Simulationen basierend auf dem Dichtematrixformalismus bestätigt wurde. Mit Hilfe einiger Parameter aus der Literatur, wie der Verteilung von Hyperfeinfeldern sowie der Nullfeldaufspaltung, konnten die experimentellen Daten beinahe perfekt reproduziert werden. Die Beobachtung der Schulterstruktur der MEL wurde dabei mit stark vom Winkel des externen Felds sowie des Intertriplett winkels abhängigen Levelcrossings der TT-Paarzustände verbunden, wodurch das System eine gewisse Ordnung aufweisen muss. Eine globale Ordnung der Moleküle ist indes nicht zu erwarten, wobei auch die Einschränkung des Intertriplett winkels eine ausreichende Bedingung für die Schulterstruktur ist. Es wird demnach die Hypothese aufgestellt, dass die TTA-Effizienz vom Winkel des TT-Paares abhängt, sodass somit eine Einschränkung des Intertriplett winkels ohne globale molekulare Ordnung entsteht. Die Idee der winkelabhängigen TTA-Effizienz wurde auch schon in der Literatur diskutiert [180].

Zudem ist das unterschiedliche Vorzeichen des Niederfeldbereichs von d- und h-MEH-PPV im Modell des PP-Mechanismus auf ein unterschiedliches Verhältnis der Rekombinationsraten von singulett- und triplettartigem Polaronpaar zurückzuführen, wobei das unveränderte Vorzeichen der MR mit dieser Betrachtung ebenfalls konsistent ist. Dabei ist es plausibel, dass der Unterschied des Rekombinationsratenverhältnisses durch die Deuterierung aufgrund des in der Literatur diskutierten deuterierungsabhängigen Hüpftransports hervorgerufen wird [179]. Zudem ist eine Änderung der Filmmorphologie durch die Deuterierung mit einhergehender Änderung der Rekombinationsraten denkbar. Die Änderung der Morphologie ist beispielsweise durch unterschiedliches Molekulargewicht der protonierten und deuterierten Polymere möglich.

Das zugunsten der TTA mit steigender Stromstärke zunehmende Verhältnis zwischen TTA- und PP-Anteil in der MEL ist durch die Abhängigkeit der TTA-Rate vom Quadrat der Triplettpopulation gegeben (siehe Gl. 2.118), die somit stärker von der Ladungsträgerdichte beeinflusst wird als der PP-Mechanismus.

4.2 Triplet-Triplett-Annihilation im fluoreszierenden Copolymer SY-PPV

Für ein allgemeingültiges Bild der magnetfeldabhängigen Triplet-Triplett-Annihilation ist die Untersuchung der MEL und MR in einem weiteren Material, das in diesem Fall das fluoreszierende Copolymer SY-PPV ist, nötig. Die Untersuchung dessen Magnetfeldeffekts bei Raumtemperatur im Regime bis zu 30 mT wurde ebenfalls schon in einigen Publikationen durchgeführt [157, 181], wobei auch der Magnetfeldeffekt bis 100 mT bei einer Temperatur von 100 K untersucht wurde [182]. Die thermische Spinpolarisation bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern ist ebenfalls in der EL einer SY-PPV-OLED dargestellt worden [143]. Analog zum vorangegangenen Kapitel wird zunächst die Temperatur- und Stromabhängigkeit der Magnetfeldeffekte untersucht, die auf den Messungen von Dr. Tobias Scharff [179] basieren, wobei zusätzlich eine erhebliche Anisotropie in der Winkelabhängigkeit der MEL beobachtet wird.

4.2.1 Temperatur- und Stromabhängigkeit der Magnetfeldeffekte

Zunächst werden die Temperatur- und Stromabhängigkeit der MEL und MR, die von Dr. Tobias Scharff untersucht wurden [172], überprüft und mit den Ergebnissen der Messungen an h/d-MEH-PPV verglichen.

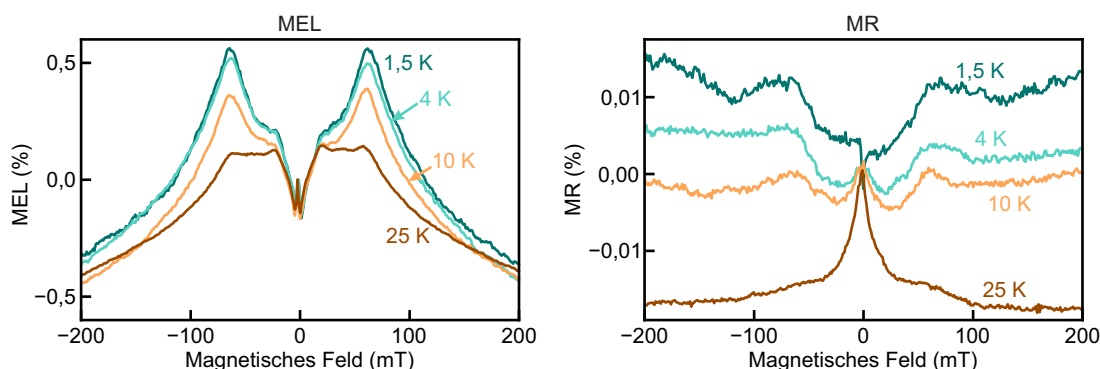


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der MEL (links) und der MR (rechts) einer SY-PPV-basierten OLED bei einer konstanten Stromstärke von 50 µA. Die Messungen wurden von Dr. Tobias Scharff durchgeführt und sind in [172] veröffentlicht.

Die temperaturabhängige MEL einer SY-PPV-basierten OLED bei einer konstanten Stromstärke von 50 µA ist in Abb. 4.13 gezeigt, wobei eine ähnliche Form des Niederfeldbereichs der MEL im Vergleich zu h-MEH-PPV mit relativ starker Steigung zu erkennen ist. Das Schulterverhalten der MEL in SY-PPV im Bereich von 20 mT bis 60 mT ist durch eine deutlich komplexere Form als in MEH-PPV charakterisiert, die durch zwei Peaks bei 20 mT und 60 mT bestimmt ist. Die starke Temperaturabhängigkeit der Schulterform ist durch eine Änderung des relativen Verhältnisses der beiden Peaks beschreibbar, wobei der Peak bei 60 mT für tiefere Temperaturen dominiert. Die Amplitude des Niederfeldbereichs bleibt dagegen innerhalb des vermessenen Temperaturbereichs beinahe konstant. Die MR zeigt abseits der Messung bei 25 K ein deutlich abweichendes Verhalten im Vergleich zu h/d-MEH-PPV, das mit einer Temperaturabhängigkeit des Vorzeichens des Niederfeldbereichs und einer deutlichen Schulterstruktur bei ca. 20 mT und 60 mT gekennzeichnet ist. In der 1,5 K-Messung ist zudem auch eine Schulter bei über 100 mT zu erkennen. Im Vergleich zur MEL ist die Amplitude der MR um ungefähr einen Faktor 50 schwächer und auch deutlich schwächer als die MR in h/d-MEH-PPV, sodass auch das Rauschniveau deutlich stärker ausgeprägt ist.

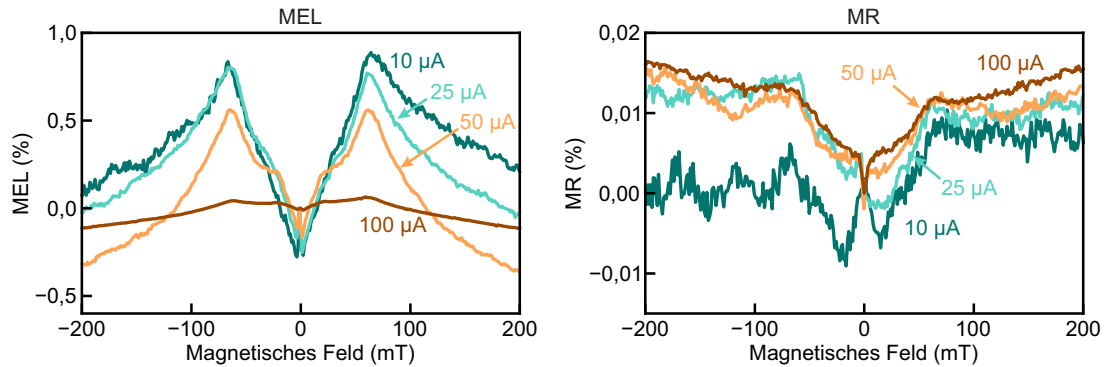


Abbildung 4.14: MEL (links) und der MR (rechts) einer SY-PPV-basierten OLED bei einer konstanten Temperatur von 1,5 K und variierender Stromstärke von 10 μA bis 100 μA , wobei die Messungen von Dr. Tobias Scharff durchgeführt wurden [172].

Die Stromabhängigkeit der MEL und MR bei einer konstanten Temperatur von 1,5 K in Abb. 4.14 ist wie in der Temperaturserie durch die Änderung der Schulterstruktur charakterisiert, die bei der Verkleinerung der Stromstärke durch die Zunahme des Peaks der Doppelpeakstruktur bei 60 mT gekennzeichnet ist, womit die Änderung der Linienform einem ähnlichen Trend wie bei der Erhöhung der Temperatur folgt. Zudem ist die Amplitude der MEL für die Messung bei 100 μA deutlich reduziert. Die Stromabhängigkeit der MR zeigt eine Änderung des Vorzeichens im Niederfeldbereich für 10 μA , während alle anderen vermessenen Stromstärken ein negatives Vorzeichen aufweisen. Eine fundamentale Änderung der Linienform für die Messungen von 25 μA bis 100 μA ist nicht zu beobachten, wobei das relativ schlechte Signal-Rausch-Verhältnis keine genaue Bestimmung zulässt.

4.2.2 Winkelabhängigkeit der Magnetfeldeffekte

Die MEL und MR einer SY-PPV-OLED bei einer konstanten Stromstärke von 100 μA und einer Temperatur von 1,5 K wurden für verschiedene Winkel α des Magnetfelds zur Probennormalen durchgeführt und sind in Abb. 4.15 gezeigt, wobei die bisher gezeigten Messungen mit dem Winkel $\alpha = 0^\circ$ durchgeführt wurden. Die gemessenen Daten der MR zeigen im Gegensatz zu den bisher präsentierten Daten ein deutlich unterschiedliches Verhalten mit einem ausgeprägten Niederfeldbereich, das einer Probe-zu-Probe-Variation zuzuschreiben ist, wobei die zu einem Spannungsanstieg führende Degradation der Probe einen Einfluss auf die Linienform hat (siehe Anhang F.1). Die winkelabhängige Messreihe wurde daher mit dem geringstmöglichen Zeitabstand durchgeführt und die Reihenfolge der vermessenen Winkel zufällig gewählt, um einen systematischen Fehler durch die Degradation zu vermeiden.

Bei Drehung von der senkrechten ($\alpha = 0^\circ$) in die parallele Konfiguration ($\alpha = 90^\circ$) des Magnetfelds ist eine deutliche Änderung der Schulterstruktur in der MEL erkennbar, die durch eine Abnahme der Substruktur von der 0° - zur 90° -Messung gekennzeichnet ist. Neben dem beinahe vollständigen Verschwinden der Substruktur für Winkel oberhalb von 45° ist im Niederfeldbereich keine deutliche Anisotropie erkennbar. Die in der Literatur beobachtete Ausprägung der Niederfeldanisotropie [25] ist im Vergleich zur beobachteten Anisotropie des Schulterverhaltens deutlich schwächer, um in der gezeigten Darstellung erkennbar zu sein. Auch in der MR ist ein Schulterverhalten zu erkennen, das allerdings keine fundamentale Magnetfeldabhängigkeit zeigt, wobei die Amplitude des Effekts eine nicht-monotone Änderung mit dem Magnetfeldwinkel erfährt.

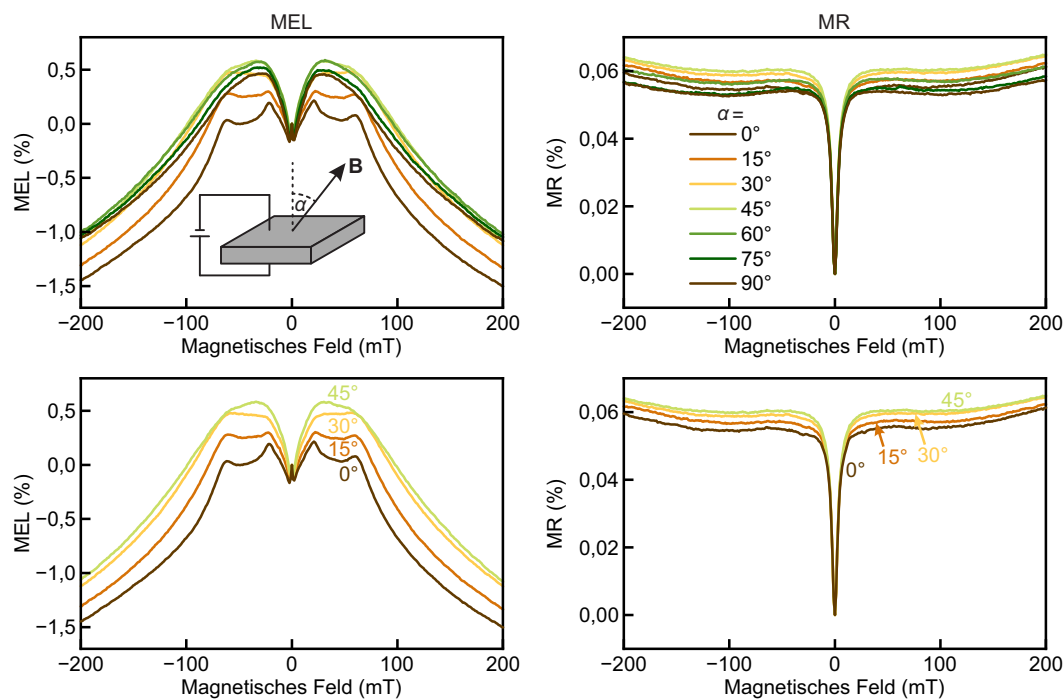


Abbildung 4.15: MEL und MR einer SY-PPV-OLED bei einer konstanten Stromstärke von $100 \mu\text{A}$ und einer Temperatur von $1,5 \text{ K}$ bei verschiedenen Winkeln α des Magnetfelds zur Probennormalen (siehe Skizze in der linken Abbildung). Zur übersichtlicheren Darstellung sind MEL und MR für Winkel bis $\alpha = 45^\circ$ in der unteren Abbildung gezeigt.

4.2.3 Diskussion

Das deutlich komplexere Verhalten der MEL und MR in SY-PPV bei tiefen Temperaturen und Magnetfeldern bis 200 mT im Vergleich zu h/d-MEH-PPV ist durch ein Schulterverhalten mit zwei Peaks bei ca. 20 mT und 60 mT geprägt, wobei die temperatur- und stromabhängige Linienform der MEL durch eine Amplitudenänderung dieser beiden Peaks beschreibbar ist. Die Hypothese in der Dissertation von Dr. Tobias Scharff [172] beschreibt die Ursache der Doppelpeakstruktur durch zwei unterschiedliche Tripletspezies mit unterschiedlichen Nullfeldaufspaltungsparametern, wobei diese durch Simulationen im Bild des TEP-Mechanismus unterstützt wurde. Allerdings schließen die in dieser Arbeit durchgeführten winkelabhängigen Messungen den TEP-Mechanismus als Ursache aus, denn die Form der Magnetfeldanisotropie ist deutlich abweichend von den theoretischen Erwartungen, wobei die schwächer ausgeprägte Schulterstruktur in der MR, die stark von TEP beeinflusst werden sollte (siehe Abb. 4.7), ein weiteres Indiz dafür ist. Aufgrund des endothermen Charakters der Aufkonversion innerhalb des TEP-Mechanismus im Gegensatz zur Löschung des Triplets ist ein stärkerer Einfluss von TEP auf die MR als auf die MEL zu erwarten.

Damit ist analog zu den Ergebnissen in h/d-MEH-PPV die Annahme von TTA als Ursache des Schulterverhaltens in der MEL von SY-PPV plausibel, wobei die starke Winkelabhängigkeit durch einen höheren Ordnungsgrad der Triplettzustände und somit der Moleküle in der SY-PPV-Schicht hervorgerufen werden könnte. Das Doppelpeakverhalten der Schulterstruktur könnte dabei als Resultat des Levelcrossings interpretiert werden, wonach die Schulterstruktur aus einem Peak mit einem durch das Levelcrossing hervorgerufenen Einbruch der TTA-Rate bei einem bestimmten Magnetfeld besteht (siehe Abb. 4.10). Die Anisotropie der MEL würde aus der Winkelabhängigkeit des Levelcrossings resultieren und die damit einhergehende Senke in der Linienform eine starke Anisotropie aufweisen. Die Interpretation als zwei unterschiedliche Tripletspezies wird allerdings sowohl durch die

Stromabhängigkeit als auch die Temperaturabhängigkeit der Linienform unterstützt, die eine deutliche Verschiebung des Peakverhältnisses erkennen lassen, wobei die Hypothese der unterschiedlichen Triplettspezies durch die Kopolymerstruktur des SY-PPV unterstützt wird. Die unterschiedlichen Monomere weisen mit großer Wahrscheinlichkeit andere Nullfeldaufspaltungsparameter auf, was zu zwei separaten Schulterstrukturen führt. Für eine genaue Untersuchung dieser Hypothese müssten Rechnungen der Nullfeldaufspaltung an den verschiedenen Monomeren durchgeführt werden oder Messungen an ausschließlich aus einer Art der Monomere bestehenden Polymeren, um die Position der Schulter zu verifizieren. Dabei würde ein Wechsel von der Doppelpeakstruktur zu einer simplen Schulterstruktur erwartet, wobei je nach Monomer die Position des Peaks entweder bei 20 mT oder bei 60 mT liegt.

Der Einfluss des TEP-Mechanismus abseits des Schulterverhaltens ist abschließend nicht vollständig ausschließbar, der in einer ersten, einfachen Überlegung die verbliebene Hochfeldstruktur der MR, die auf diese Weise auch die MEL beeinflusst, verursachen könnte. Vor allem in der Temperaturserie ist eine Ausbildung der Schulterstruktur in der MR erkennbar, die nicht durch den Polaronpaarmechanismus erklärt werden kann. Ein Effekt zweiter Ordnung durch den TTA-Mechanismus, wobei Tripletzustände auf den Molekülen Barrieren für die Bewegung der Ladungsträger darstellen [158], kann die Leitfähigkeit der Probe beeinflussen, die in der MR sichtbar wird.

Durch die von der Triplettpopulation quadratisch abhängige TTA-Rate ist eine Analyse der Frequenzantwort der Fluoreszenz unter Modulation der Triplettdichte von Interesse, um die magnetfeldabhängige Änderung der TTA-Rate von der TEP-Rate zu unterscheiden. Dieser Ansatz wurde in der Literatur bereits diskutiert [183] und wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterverfolgt, wobei vorläufige Ergebnisse im Anhang H zu finden sind. Für eine detaillierte Analyse sind allerdings noch einige weitere Schritte notwendig, die nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit bearbeitet wurden.

Kapitel 5

Spinaufgelöste Magnetfeldspektroskopie

Im vorangegangenen Kapitel wurde deutlich, dass die Magnetfeldspektroskopie in organischen Halbleitern ein mächtiges Werkzeug zur Untersuchung des Einflusses des Spins auf die optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Materialien ist. Dabei wurden, wie in vielen Arbeiten [23–25, 33, 128, 153], ausschließlich fluoreszierende organische Halbleiter in einer OLED-Struktur verwendet, womit die Elektrolumineszenz Zugriff auf die Singulettexzitonpopulation erlaubt. Darüber hinaus finden auch Materialien mit einer für organische Halbleiter relativ starken Spin-Bahn-Kopplung Anwendung, die zur Phosphoreszenz befähigt sind. Die damit einhergehende hohe Interkombinationsrate führt zu einer Umwandlung des Großteils der angeregten Singulettzustände in Triplettzustände, womit die Phosphoreszenz die Population der Triplettzustände und die Effizienz der Interkombination abbildet. Die Untersuchung von Materialien mit einer durch eine besonders kleine Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand hervorgerufenen reversen Interkombination von Triplett- in Singulettexzitonen bildet ein weiteres Forschungsfeld ab [69–71, 184], wobei die Fluoreszenz dieser Materialien zusätzlich die Population der Triplettzustände abbildet.

Der optische Zugriff auf die Exzitonpopulation beschränkt sich in den bisher beschriebenen Systemen somit entweder auf die Singulettpopulation oder auf eine Kombination aus Singulett- und Triplettpopulation. Dahingegen ist das in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem durch eine schwache Spin-Bahn-Wechselwirkung (SOC) gekennzeichnet, sodass die Effizienz der Interkombination nahezu vernachlässigbar ist, während dennoch Phosphoreszenz beobachtbar ist [40, 155, 167], wodurch die unabhängige Untersuchung der Singulett- und Triplettexzitonpopulation durch spektrale Separation der Elektrolumineszenz ermöglicht wird [22, 101, 155]. Diese Eigenschaft wurde durch erste experimentelle Untersuchungen von Dr. Wolfram Ratzke [155, 168] bestätigt, indem die betrachtete Magnetfeldabhängigkeit von Fluoreszenz und Phosphoreszenz durch bereits bestehende Modelle, wie den Polaronpaarmechanismus, rationalisiert werden konnte.

Das vorliegende Kapitel vertieft die Untersuchungen an dem aus dem dual-emittierenden Molekül 11,12-Dimethyldibenzo(a,c)phenazin (DMDB) in einer Matrix aus 4,4'-Bis(N-carbozyl)-1,1'-biphenyl (CBP) bestehenden Materialsystem, wobei die magnetfeldabhängige Fluoreszenz (Singulett-MEL), Phosphoreszenz (Triplett-MEL) sowie der elektrische Widerstand (Magnetowiderstand, MR) untersucht werden. Die Abhängigkeit der genannten Messgrößen von den molekularen Hyperfeinfeldern wird durch die Deuterierung des Emitter- und Matrixmaterials sichtbar gemacht, wobei die hierfür eingesetzten Moleküle in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sigurd Höger an der Universität Bonn synthetisiert wurden. Analog zu den Untersuchungen an rein fluoreszierenden Systemen [25, 181] wird die Magnetfeldanisotropie im Bereich kleiner Magnetfelder untersucht, wobei fundamentale

Unterschiede in der magnetfeldabhängigen Fluoreszenz und Phosphoreszenz beobachtet werden.

Um die zugehörigen magnetfeldabhängigen Mechanismen zu identifizieren, werden optisch und elektrisch detektierte Magnetresonanzspektren (ODMR und EDMR) untersucht, wobei zudem der Einfluss der Hyperfeinfelder anhand der Änderung der Linienbreite der Spektren bei Deuterierung des Matrix- bzw. Emittiermaterials analysiert wird [26, 37, 128, 157]. Durch die oben erwähnte spektrale Trennung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz ist eine Trennung der ODMR in Singulett- und Triplett-ODMR möglich, womit der Einfluss der resonanten Manipulation der Spins auf Singulett- und Triplettpopulation getrennt untersucht werden kann. Die Detektion der Spektren mit Hilfe eines phasensensitiven Detektors (Lock-in-Verstärker) zusammen mit einem Ratenmodell der Exzitonpopulationen erlaubt eine quantitative Analyse der Zeitdynamik unter resonanter Anregung.

5.1 Statische Magnetfeldeffekte in DMDB

Die Struktur der verwendeten Bauteile für die MEL- und MR-Messungen ist in Abbildung 3.3 dargestellt, wobei die Konzentration des Emittiermaterials in der Matrix, sofern nicht anders angegeben, 3% beträgt. Im ersten Schritt werden das Spektrum und die Lebenszeit der Elektrolumineszenz (EL) der OLED charakterisiert und anschließend MR- und MEL-Messungen durchgeführt und hinsichtlich ihrer Stromabhängigkeit untersucht. Durch Deuterierung des Matrix- bzw. Emittiermaterials wird schließlich der Einfluss der Hyperfeinfelder auf die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands und der Lumineszenz analysiert.

5.1.1 Charakterisierung der CBP:DMDB-OLEDs

Die Untersuchung des Elektrolumineszenzspektrums und der EL-Lebenszeit wurde bereits von Dr. Wolfram Ratzke durchgeführt [155, 168], wobei jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit und der vorangegangenen Masterarbeit [169] die Bauteilstrukturen hinsichtlich der Maximierung der Datenqualität der MEL/MR-Messungen sowie der Magnetresonanzmessungen angepasst wurden, weshalb innerhalb des folgenden Abschnitts die Bauteile mit der veränderten Struktur erneut charakterisiert werden.

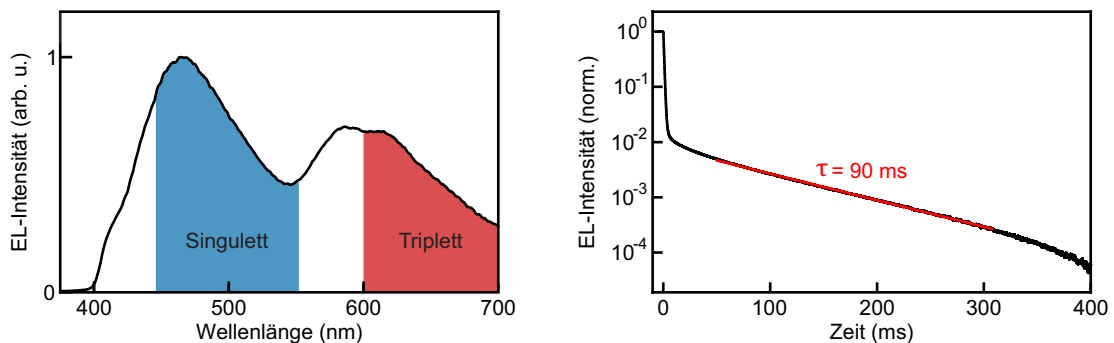


Abbildung 5.1: EL-Spektrum einer DMDB-basierten OLED bei einer konstanten Stromstärke von 500 μA (links). Die im weiteren Verlauf der Arbeit ausgewählten Bereiche für die Detektion der Singulett- und Triplett-MEL/ODMR sind rot bzw. blau markiert. Phosphoreszenzlebenszeit (rechts) nach dem Abschalten eines 10 V-Spannungspulses (entspricht 500 μA) der Dauer von 300 ms, wobei der lineare Fit (rote Linie) in der einfach logarithmischen Darstellung die Lebenszeit der langsam zerfallenden Komponente der Elektrolumineszenz bestimmt.

Das EL-Spektrum bei einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$ mit zwei dominanten Peaks bei 480 nm und 600 nm , die der Fluoreszenz und Phosphoreszenz des Emitters DMDB zuzuordnen sind [155, 168], ist auf der linken Seite von Abb. 5.1 dargestellt. Die weitere Schulter bei 420 nm resultiert von der Fluoreszenz des Matrixmaterials CBP und wird im Weiteren durch einen Langpassfilter unterdrückt (siehe Abb. 3.7). Die blau und rot markierten Bereiche in den gezeigten EL-Spektren bilden die im Verlauf der Arbeit als Singulett- und Triplettkanal bezeichneten Bereiche ab, die hinsichtlich der Minimierung des spektralen Überlapps ausgewählt wurden. Die Phosphoreszenzlebensdauer, detektiert durch den Phosphoreszenzabfall nach einem 300 ms -langen 10 V -Spannungspuls (entspricht $500 \mu\text{A}$) (siehe Aufbau in Anhang D.4), zeigt einen initialen kurzlebigen Abfall der Intensität, dem ein langlebiger exponentieller Abfall folgt. Dessen durch einen Fit bestimmte Lebenszeit beträgt ungefähr 90 ms , die in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Dr. Wolfram Ratzke ist [155, 168].

Die Lebenszeitmessung zeigt, dass ein Großteil der Phosphoreszenzintensität innerhalb des kurzlebigen Abfalls verloren geht, womit nach der Interpretation des langsamen Zerfalls als Lebenszeit der Triplettzustände [155, 168] die Frage verbleibt, welche Spezies den kurzlebigen Zerfall erzeugt. Dabei ist der Einfluss des spektralen Überlapps aus dem Singulettkanal aufgrund der optischen Filter auszuschließen, der somit höchstens einen kleinen Anteil zur Intensität beitragen kann. Auch die Zuweisung als Triplettzustand des Matrixmaterials CBP ist ausgeschlossen, denn dieser ist aufgrund des fehlenden SOC nicht in der Lage, strahlend zu rekombinieren [185]. Es stellt sich im Verlauf der Arbeit heraus, dass die Triplettzustände der Matrix mit hoher Wahrscheinlichkeit über einen Energietransferprozess auf den Emitter übertragen werden und so zu einer verzögerten Lumineszenz führen, wobei diese Hypothese durch die lange Triplettlebenszeit von CBP unterstützt wird, die laut Literatur über 1 s beträgt [185]. Die gemessene Lebenszeit des langlebigen Zerfalls ist damit nicht die Lebenszeit der Triplettzustände auf dem Emitter, sondern eine Kombination aus der Energietransferrate und der Lebenszeit der Triplettzustände des Emitters.

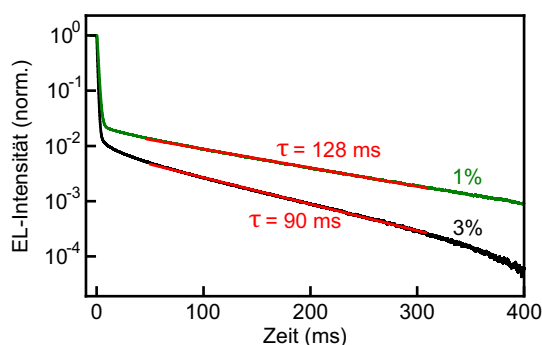


Abbildung 5.2: Normierte Phosphoreszenzlebenszeit für zwei verschiedene Emitterkonzentrationen, wobei die schwarze Kurve (3% Konzentration) mit der Messung aus Abbildung 5.1 identisch ist. Die Phosphoreszenzlebenszeit bei einer Konzentration von 1% ist in Blau dargestellt, während die roten Kurven die zugehörigen linearen Fits zur Bestimmung der Lebenszeit des langlebigen Zerfalls zeigen. Beide Messungen wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt.

Weitere Hinweise auf die Gültigkeit der Energietransferhypothese sind durch die Verringerung der Emitterkonzentration von 3% auf 1% zu erhalten, die im Rahmen einer Bachelorarbeit mit Maximilian Dollinger untersucht wurde [186]. Die Abnahme der Energietransferrate durch die Konzentrationsverringerng verursacht eine Verlängerung der Lebenszeit des langsamen Abfalls, wie in Abb. 5.2 zu erkennen ist. Die Lebenszeit ist

durch die geringere Emitterkonzentration um ungefähr 40 ms verlängert, wobei zusätzlich das Verhältnis zwischen Intensität des kurz- und langlebigen Zerfalls bei der niedrigeren Emitterkonzentration zugunsten des langlebigen Zerfalls verschoben ist. Der Vergleich der absoluten Intensitäten ist durch die Normierung der Daten nicht möglich und steht auch nicht im Vordergrund dieser Arbeit. Es sei angemerkt, dass die Dynamik eines durch Energietransfer populierte Zustands im Allgemeinen komplexer ist, als durch einen einzelnen exponentiellen Abfall beschreibbar. Dennoch ist im Fall einer deutlich längeren Lebenszeit des Donors (CBP) gegenüber dem Akzeptor (DMDB) die beobachtete Dynamik des Akzeptors annähernd exponentiell und folgt der Lebenszeit des Donors [187].

5.1.2 Statische Magnetfeldspektren

Die Magnetoelktrolumineszenz (MEL) und der Magnetowiderstand (MR) einer DMDB-basierten OLED bei einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$, separiert in Singulett- und Triplettkanal, sind in Abb. 5.3 gezeigt, wobei die Berechnung der MEL analog zum vorigen Kapitel anhand von Gl. 4.1 und 4.2 erfolgt.

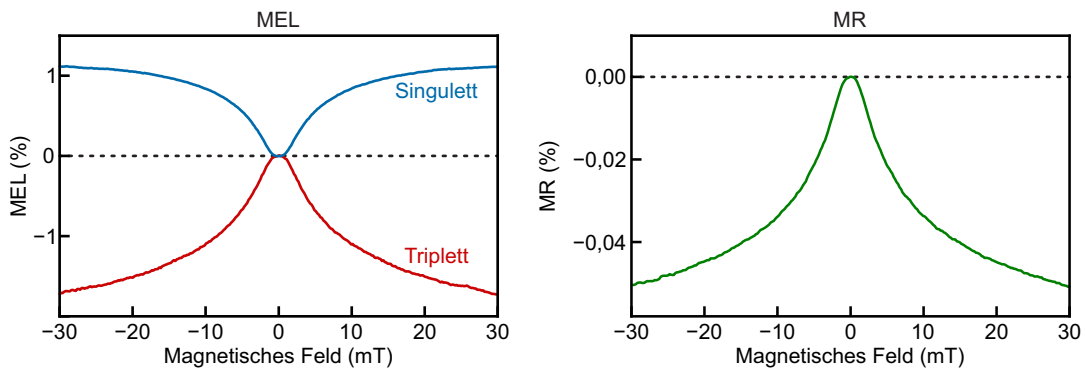


Abbildung 5.3: MEL (links) und MR (rechts) einer DMDB-basierten OLED bei einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$. Die Singulett- und Triplettkanäle sind durch optische Filter getrennt und stellen die in Abbildung 5.1 markierten Bereiche der Elektrolumineszenz dar.

Die Ergebnisse zeigen die Zunahme der Fluoreszenzintensität (Singulett-MEL) bei gleichzeitiger Abnahme der Phosphoreszenzintensität (Triplett-MEL) mit steigendem Magnetfeld, das einem vorerst monotonen Verhalten folgt (Änderungen finden sich im Bereich der sehr kleinen Magnetfelder, die später diskutiert werden). Die Amplituden der Singulett- und Triplett-MEL bei $\pm 30 \text{ mT}$ betragen dabei ungefähr 1,1 % und 1,7 %, während der Widerstand des Bauteils mit steigendem Magnetfeld um ungefähr 0,05 % abnimmt und die Amplitude damit zwei Größenordnungen kleiner ist als die der MEL. Bis auf Vorzeichen und Amplitude der Effekte sind der qualitative Verlauf der MEL und der MR ähnlich.

Die MEL und MR im hier betrachteten Magnetfeldbereich wurden in der Literatur bereits in einigen Arbeiten beschrieben [21, 23, 26, 155, 188, 189], wobei der Polaronpaarmechanismus als zugrunde liegend identifiziert wurde. Dieser ist durch einen Mischprozess aus singulett- und triplettartigen Polaronpaarzuständen gekennzeichnet, sodass der daraus resultierende Magnetfeldeffekt eine Verschiebung der Population zwischen Singulett- und Triplettexzitonen hervorruft. Die Antikorrelation von Singulett- und Triplett-MEL ist dabei die experimentelle Beobachtung dieser Populationsverschiebung. Die zentralen Parameter des Polaronpaarmechanismus sind neben der Stärke der Hyperfeinfelder auch die Rekombinations- bzw. Dissoziationsraten des Polaronpaars, die das Vorzeichen und die Amplitude der Magnetfeldeffekte (siehe Kapitel 2.4.1) bestimmen. Die MEL in Abb. 5.3

deutet auf eine höhere Depopulationsrate der Triplettzustände D_T (siehe Gl. 2.102) im Vergleich zu den Singulettzuständen D_S hin, wobei die negative MR auf einen größeren Unterschied der Rekombinationsraten $\Delta k = |k_S - k_T|$ im Vergleich zum Unterschied der Dissoziationsraten $\Delta d = |d_S - d_T|$ zurückzuführen ist. Unter der Annahme eines vernachlässigbar kleinen Unterschieds der Dissoziationsraten Δd weisen die Ergebnisse der MEL auf eine höhere Rekombinationsrate der triplettartigen Polaronpaare k_T im Vergleich zu den singulettartigen Polaronpaaren k_S hin, wobei diese Beobachtung bereits in einigen Materialsystemen angestellt wurde [21, 26, 125] und auch in den fluoreszierenden Systemen des vorigen Kapitels festgestellt wurde (siehe Kapitel 4.1.4). Die beobachtete Antikorrelation zwischen Singulett- und Triplett-MEL sowie die wesentlich kleinere Amplitude der MR im Vergleich zur MEL schließen außerdem den in der Literatur beschriebenen Bipolaronmechanismus [190] als Ursprung des Magnetfeldeffekts aus.

Die Amplitude des Magnetfeldeffekts wird anhand eines einfachen Ratenmodells im Anhang B mit dem Verhältnis der Rekombinationsraten sowie der Mischrate zwischen den triplettartigen Polaronpaaren in Verbindung gebracht, wobei jedoch die Amplitude des Magnetfeldeffekts im Singulettkanal stärker ausgeprägt ist als im Triplettkanal. Dieses Verhalten ist auf die zunächst magnetfeldunabhängige Kopplung der S_0 - und T_0 -artigen Polaronpaarzustände durch unterschiedliche Präzessionsfrequenzen, resultierend aus den leicht unterschiedlichen Magnetfeldamplituden am Ort der Paarkonstituenten, zurückzuführen. Das externe Magnetfeld ändert zwar die Orientierung der Präzessionsachsen, wodurch die Mischung zwischen T_+ und T_0 sowie T_- und T_0 unterdrückt wird, während der absolute Unterschied der Magnetfeldamplitude bestehen bleibt. Die resultierende Populationsabnahme der T_+ - und T_- -artigen Zustände mit konstanter Population des T_0 -artigen Zustands führt in der Summe über die Population aller triplettartigen Zustände zu einer geringeren Änderung der Intensität im Triplettkanal. Diese fundamentale Eigenschaft des Polaronpaarmechanismus ist allerdings nicht im Experiment zu erkennen, sodass der Einfluss von spektraler Leckage untersucht wird. Die unvollständige Entfernung der Phosphoreszenz aus dem Singulettkanal führt bei der Berechnung der relativen Änderung zu einer geringeren Amplitude der Singulett-MEL aufgrund der Normierung auf eine größere Intensität. Anhand des Spektrums in Abb. 5.1 ist allerdings eine stärkere spektrale Leckage der Fluoreszenz in den Triplettkanal als eine Leckage der Phosphoreszenz in den Singulettkanal zu erwarten und würde daher der Beobachtung widersprechen. Eine quantitative Analyse der Abhängigkeit der Leckage wurde ebenfalls anhand des oben erwähnten Ratenmodells im Anhang B.3 angestellt, wobei mehr als 50 % der Phosphoreszenzintensität im Singulettkanal detektiert werden müsste, um das im Experiment beobachtete Amplitudenverhältnis von Singulett- und Triplett-MEL hervorzurufen. Obwohl die spektrale Leckage nicht auszuschließen ist, wird das von der theoretischen Erwartung abweichende Amplitudenverhältnis nicht durch diese hervorgerufen. Die Diskussion der Beteiligung der Triplettzustände auf der Matrix zur Phosphoreszenz über den Energietransfer auf den Emitter im vorigen Kapitel (Kapitel 5.1.1) führt zu einer Beeinflussung der Triplett-MEL durch einen Polaronpaarprozess auf der Matrix, wodurch die Amplitude der Triplett-MEL verändert wird. Durch die kurze Lebenszeit der Singulettexzitonen auf der Matrix und den damit vernachlässigbaren Energietransfer dieser Anregungen auf den Emitter ist die Singulett-MEL nur vom Polaronpaarprozess mit Beteiligung des Emitters abhängig. Zudem ist der Einfluss der Fluoreszenz der Matrix aufgrund der optischen Filter auszuschließen. Eine weitere plausible Erklärung für den beobachteten Amplitudenunterschied ist die Beteiligung eines weiteren Mechanismus, wie zum Beispiel des Triplettexziton-Polaron-Mechanismus (siehe Kapitel 2.4.2). Zur Überprüfung der genannten Hypothesen werden der Einfluss der Emitterkonzentration, der Stromstärke und der Deuterierung auf die MEL und MR untersucht.

5.1.3 Einfluss der Emittkonzentration

Zur Überprüfung des Einflusses des Polaronpaarmechanismus auf der Matrix durch den Energietransfer auf die Triplett-MEL wird die Emittkonzentration von 3 % auf 1 % verringert, um die Wahrscheinlichkeit des Energietransfers zu senken (siehe auch Kapitel 5.1.1). Im Kontext von TADF-Materialien wurde bereits der Einfluss der Emittkonzentration auf die Magnetfeldeffekte in der Literatur beschrieben [191].

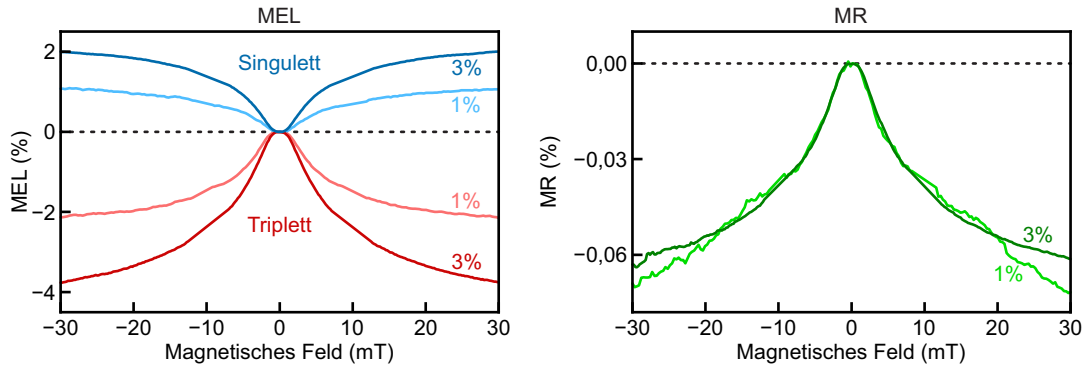


Abbildung 5.4: MEL (links) und MR (rechts) einer DMDB-basierten OLED bei einer konstanten Stromstärke von $100 \mu\text{A}$ mit einer Emittkonzentration von 1 % (hellere Farben) und 3 % (dunklere Farben) Emittkonzentration. Die Ergebnisse der Proben mit 3 % Emittkonzentration entsprechen denen aus Abb. 5.3.

Die in Abb. 5.4 abgebildeten MEL-Messungen bei Emittkonzentrationen von 1 % (hellere Farben) und 3 % (dunklere Farben) wurden im Unterschied zu Abb. 5.3 bei einer konstanten Stromstärke von $100 \mu\text{A}$ statt $500 \mu\text{A}$ aufgrund der Instabilität der OLEDs mit 1 % Emittkonzentration bei hohen Stromstärken durchgeführt. Bei Reduktion der Emittkonzentration ist eine Abnahme der Amplitude von Singulett- und Triplett-MEL bei annähernd gleichbleibendem Amplitudenverhältnis erkennbar, wobei das Amplitudenverhältnis bei der Emittkonzentration von 3 % ungefähr 1,9 und für 1 % ungefähr 2,0 beträgt. Der Einfluss der Emittkonzentration im Magnetowiderstand (rechte Seite der Abb. 5.4) ist ausschließlich für Felder größer als 20 mT erkennbar.

Der aus der Hypothese des Energietransfers erwartete Einfluss der Emittkonzentration auf das Amplitudenverhältnis der MEL ist nicht erkennbar, obwohl ein deutlicher Einfluss der Emittkonzentration auf die Triplettlebenszeit in Abb. 5.2 zu vermerken war. Die Bestätigung der Energietransferhypothese als Ursache für das vom Modell abweichende Amplitudenverhältnis von Singulett- und Triplett-MEL bleibt demnach aus, wobei ein Einfluss des Energietransfers auf die Triplett-MEL nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, da die Änderung der Emittkonzentration auch die elektrischen Eigenschaften des Bauteils beeinflusst und so zu einer Überlagerung mehrerer Effekte führen kann. Dabei ist die Betriebsspannung bei einer Stromstärke von $100 \mu\text{A}$ deutlich zwischen den Proben mit unterschiedlicher Emittkonzentration verschieden (6 V bei 3 % und 15 V bei 1 % Emittkonzentration), während die Form des Magnetowiderstands sich dennoch kaum verändert. Es scheint somit keinen Einfluss der Emittkonzentration auf die Rekombinations- und Dissoziationsraten der Polaronpaare zu geben, die die Amplitude des MR beeinflussen. Dies könnte auf einen dominanten Einfluss des Matrixmaterials auf die Leitfähigkeit hindeuten, das auch den Großteil der Moleküle in der organischen Schicht ausmacht.

5.1.4 Stromabhängigkeit der Magnetfeldeffekte

Die Untersuchung der Magnetfeldeffekte hinsichtlich des Einflusses der Ladungsträgerdichte durch Änderung der Stromstärke und Betriebsspannung stellt eine weitere Möglichkeit

der Analyse der zugrunde liegenden Mechanismen dar [21, 119, 123, 143, 184], wobei vor allem der Einfluss auf Prozesse unter Beteiligung der Auslöschung der Triplettzustände in der Literatur beschrieben wurde [119, 192], da diese von der Ladungsträgeranzahl beziehungsweise der Anzahl der angeregten Triplettzustände abhängig sind. Im Folgenden wird daher die Stromabhängigkeit der Magnetfeldeffekte untersucht.

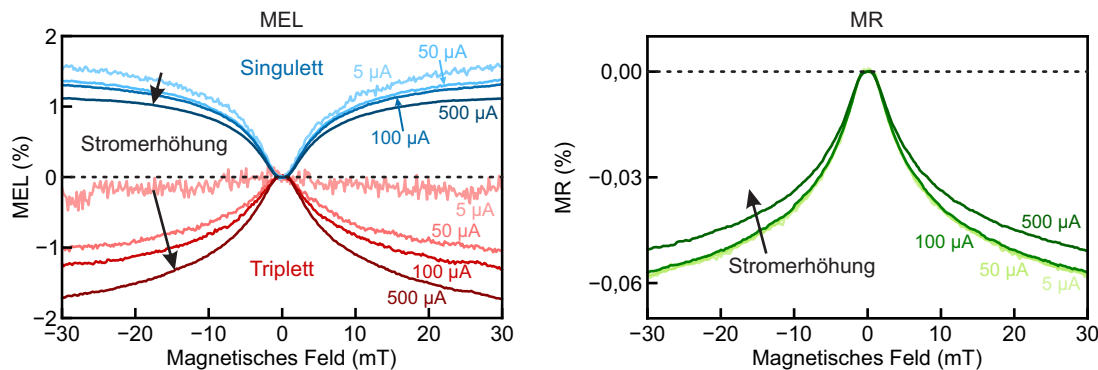


Abbildung 5.5: MEL (links) und MR (rechts) einer DMDB-basierten OLED im Konstantstrommodus bei verschiedenen Stromstärken, wobei die Messungen an derselben Probe durchgeführt wurden. Die MEL und MR bei Stromstärken von $5\ \mu\text{A}$, $50\ \mu\text{A}$, $100\ \mu\text{A}$ und $500\ \mu\text{A}$ sind als Farbverlauf von helleren zu dunkleren Farben dargestellt.

Die Ergebnisse der MEL und MR für Stromstärken von $5\ \mu\text{A}$ bis $500\ \mu\text{A}$ im Konstantstrommodus sind in Abb. 5.5 gezeigt, wobei die Ergebnisse für $500\ \mu\text{A}$ denen aus Abb. 5.3 entsprechen. Zu erkennen ist ein Unterschied der Auswirkung der Stromstärkenerhöhung im Singulett- und Triplettkanal der MEL, der sich in einer Abnahme der Singulett-MEL-Amplitude bei gleichzeitiger Zunahme der Triplett-MEL-Amplitude manifestiert. Beide stromabhängigen Amplitudenänderungen sind dabei monoton, wobei die Änderung der Triplett-MEL-Amplitude größer ausfällt. Gleichzeitig ist keine offensichtliche Änderung der Linienform erkennbar, die jedoch aufgrund der fehlenden Sättigung und der damit einhergehenden fehlenden Basislinie schwierig zu quantifizieren ist. Im Anhang G.3 sind die Messungen für Stromstärken von $2\ \mu\text{A}$ und $1\ \mu\text{A}$ abgebildet, deren Ergebnisse mit den bereits beobachteten Änderungen konsistent sind, während jedoch das Triplett-MEL-Signal im Rauschniveau verschwindet, wie bereits in der $5\ \mu\text{A}$ -Messung zu erahnen ist. Abseits der $500\ \mu\text{A}$ -Messung ist keine Amplitudenänderung bei identischer Linienform der MR zu vermerken.

Abseits der Änderung der Ladungsträgerdichte ist die Änderung der Stromstärke über die Betriebsspannung mit dem elektrischen Feld innerhalb des Bauteils verbunden. Die stark nichtlineare Abhängigkeit der Betriebsspannung von der Stromstärke ist durch die Strom-Spannungs-Kennlinie des Bauteils gegeben und zeigt, angegeben von der kleinsten zur größten vermessenen Stromstärke in Abb. 5.5, Betriebsspannungen von ungefähr $4,5\ \text{V}$, $5,5\ \text{V}$, $5,8\ \text{V}$ und $6,9\ \text{V}$ (siehe auch Abb. G.4 im Anhang), womit eine Betriebsspannungsänderung von ungefähr 50% zwischen der niedrigsten und höchsten Stromstärke zu verzeichnen ist.

Innerhalb des Polaronpaarmechanismus ist die Änderung der Amplituden von MEL und MR mit den beteiligten Rekombinations- und Dissoziationsraten verbunden, wobei eine Erhöhung der Dissoziationsraten durch die Erhöhung der Stromstärke und der damit einhergehenden Änderung des elektrischen Felds eine plausible Erklärung aufgrund der dadurch begünstigten Dissoziation der Polaronpaare [193] darstellt. Die dabei zu erwartende Änderung der Amplitude ist allerdings im Experiment nur in der MEL zu beobachten, wohingegen der Magnetowiderstand, ausgenommen der $500\ \mu\text{A}$ -Messung, unverändert bleibt. Möglicherweise ist der Einfluss der Stromstärken auf die Raten des Polaronpaarmechanismus unter Beteiligung der Emittermoleküle begrenzt, sodass die Raten des PP-Mechanismus

auf der Matrix erst für größere Stromstärken merklich verändert werden. Analog zu den Ergebnissen der Untersuchung der Emitterkonzentration wird der Widerstand des Bauteils möglicherweise von den Eigenschaften des Matrixmaterials dominiert, sodass ein unterschiedliches Verhalten der MR und MEL plausibel ist.

Die antikorrelierte Änderung der Singulett- und Triplett-MEL-Amplitude, also die Abnahme der Singulett-MEL bei Zunahme der Triplett-MEL unter Stromstärkenerhöhung, ist eine wesentliche Beobachtung der gezeigten Messergebnisse, denn im Rahmen des Polaronpaarmechanismus würde die Änderung der Rekombinations- und Dissoziationsraten die Amplituden beider Kanäle in die gleiche Richtung beeinflussen. Auch eine Änderung der effektiven Mischrate aufgrund des Einflusses der Stromstärke bzw. Spannung auf die Ladungsträrgeschwindigkeit [130] ist nicht in der Lage, die beobachtete Antikorrelation zu erklären. Wie der Betrachtung der Ratengleichung im Anhang B zu entnehmen ist, kann die Änderung der spektralen Leckage zu der beobachteten Antikorrelation der Amplitudenänderung führen, wenn der Anteil der Fluoreszenz im Triplettkanal mit steigender Stromstärke abnimmt. Dabei ist in den meisten Systemen zu beobachten, dass die Phosphoreszenzintensität aufgrund von Annihilationsprozessen mit steigender Stromstärke weniger stark zunimmt als die Fluoreszenzintensität [194–197], womit die Leckage der Fluoreszenz in den Triplettkanal mit steigender Stromstärke zunehmen sollte und damit der Hypothese entgegensteht. Abb. G.4 zeigt die stromabhängige Änderung der Triplett- und Singulett-EL im hier betrachteten System, wobei zu beobachten ist, dass die Intensitäten der beiden Kanäle mit ähnlicher Funktionalität abnehmen. Die geringe Intensität der EL bei niedrigen Stromstärken erschwert die Quantifizierung des Verhältnisses von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzintensität, da dieses stark von der Nullpunktbestimmung des Detektors abhängt (das vom Detektor ausgegebene Messsignal ist mit einem Offset versehen, der manuell angepasst wird). Des Weiteren ist eine eindeutige Trennung der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzintensität durch eine Messung der zeitaufgelösten Spektren nötig, sodass die unvollständige spektrale Trennung durch eine zusätzliche zeitliche Trennung verbessert werden kann [198, 199]. Abschließend kann aufgrund der schwachen Phosphoreszenzintensität bei niedrigen Stromstärken nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die stromabhängige Änderung der spektralen Leckage das beobachtete stromabhängige Amplitudenverhältnis verursacht.

Die mit der erhöhten Stromstärke einhergehende Populationserhöhung der Triplett-exzitonen sowie der Polaronen legt eine Beteiligung des TEP-Mechanismus an der stromabhängigen Änderung der Triplett-MEL nahe, wobei die Erhöhung des Einflusses des TEP-Mechanismus bei der Erhöhung der Stromstärke zu erwarten ist, was auch in der Literatur beschrieben wurde [200]. Die Magnetfeldabhängigkeit des TEP-Mechanismus manifestiert sich dabei als Abnahme der Auslöschungsrate mit steigendem Magnetfeld, was mit einer Reduktion der Triplett-MEL-Amplitude einhergeht und somit der Beobachtung entgegensteht.

5.1.5 Einfluss der Deuterierung

Zur Untersuchung des Polaronpaarmechanismus ist eine systematische Änderung der Hyperfeinfelder durch Deuterierung des Materials unerlässlich, sodass dieser Ansatz in der Literatur bereits mehrfach beschrieben [23, 24, 201, 202] und auch in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 4.1.3 angewendet wurde. Bisherige Untersuchungen der Magnetfeldeffekte unter Deuterierung betrachten eine vollständige Deuterierung der emittierenden Schicht, wobei meist Polymere verwendet werden, wohingegen das hier verwendete System die Möglichkeit der unabhängigen Deuterierung von Matrix und Emitter ermöglicht. Im Hinblick auf die in den vorigen Abschnitten diskutierte Hypothese der Überlagerung des Polaronpaarmechanismus auf Matrix und Emitter zur Erklärung des Magnetfeldeffekts ist eine getrennte Untersuchung der Hyperfeinfelder auf Matrix und Emitter von außeror-

dentlicher Relevanz. Im Idealfall ist es damit möglich, die Lokalisierung der Polaronen des Paares zu bestimmen, die den Magnetfeldeffekt verursachen.

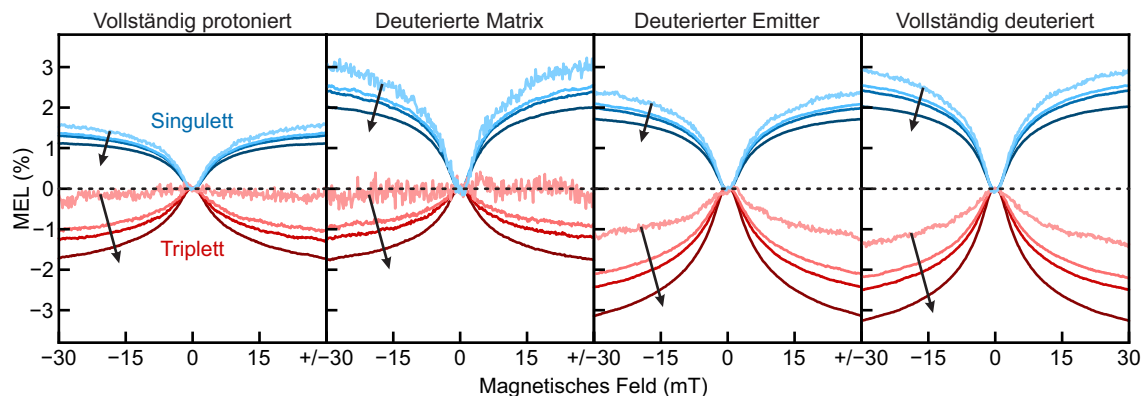


Abbildung 5.6: MEL von DMDB-basierten OLEDs bei verschiedenen Stromstärken. Von links nach rechts sind die Messungen einer vollständig protonierten Probe hCBP:hDMDB, einer Probe mit deuterierter Matrix dCBP:hDMDB, einer Probe mit deuteriertem Emitter hCBP:dDMDB und einer vollständig deuterierten Probe dCBP:dDMDB dargestellt. Die verwendeten Stromstärken betragen $5\ \mu\text{A}$, $50\ \mu\text{A}$, $100\ \mu\text{A}$ und $500\ \mu\text{A}$, wobei die Erhöhung der Stromstärke durch die Pfeile und die zunehmend dunkleren Farben dargestellt ist.

In Abb. 5.6 ist von links nach rechts die Messung einer vollständig protonierten Probe hCBP:hDMDB, einer Probe mit deuterierter Matrix dCBP:hDMDB, einer Probe mit deuteriertem Emitter hCBP:dDMDB und einer vollständig deuterierten Probe dCBP:dDMDB dargestellt, wobei der Einfluss unterschiedlicher Betriebsspannungen und Stromstärken durch Messungen bei unterschiedlichen konstanten Stromstärken von $5\ \mu\text{A}$, $50\ \mu\text{A}$, $100\ \mu\text{A}$ und $500\ \mu\text{A}$ untersucht wurde. Damit ist eine vollständigere Diskussion der Ergebnisse möglich, da aufgrund der unterschiedlichen Arbeitspunkte der Proben eine gewisse Ungenauigkeit in der Interpretation der Ergebnisse durch die leicht unterschiedlichen Betriebsspannungen entsteht. Die Ergebnisse der vollständig protonierten Probe sind mit denen in Abb. 5.3 identisch, während der Effekt der Stromstärke in allen anderen Proben dasselbe qualitative Verhalten zeigt, das durch die Abnahme der Singulett-MEL-Amplitude mit gleichzeitiger Zunahme der Triplett-MEL-Amplitude bei Erhöhung der Stromstärke charakterisiert ist. Bei Deuterierung der Matrix ist eine ungefähre Verdopplung der Singulett-MEL-Amplitude bei unveränderter Triplett-MEL-Amplitude zu erkennen, während die zusätzliche Deuterierung des Emitters eine Amplitudenerhöhung der Triplett-MEL ohne weitere Erhöhung der Singulett-MEL-Amplitude hervorruft. Bei ausschließlicher Deuterierung des Emitters ist die Amplitude der Triplett-MEL beinahe identisch mit dem Fall der vollständig deuterierten Probe, während die Singulett-MEL-Amplitude zwischen den Fällen vollständiger Deuterierung und Protonierung liegt. Im Fall des deuterierten Emitters ist im Gegensatz zu den Proben mit protoniertem Emitter ein deutliches Triplett-MEL-Signal für die geringste Stromstärke oberhalb des Rauschniveaus erkennbar.

Auch in der MR in Abb. 5.7 ist ein Einfluss der Deuterierung zu verzeichnen, wobei die Stromabhängigkeit in allen vier Proben qualitativ identisch ist und durch eine Amplitudenreduktion bei steigender Stromstärke charakterisiert ist. Die Proben mit deuteriertem Emitter zeigen im Vergleich zu den Proben mit protoniertem Emitter auch eine stromabhängige Amplitudenänderung für Stromstärken unterhalb von $500\ \mu\text{A}$, wobei diese immer noch schwach ausgeprägt ist. Die Deuterierung der Matrix verursacht die stärkste Amplitudenänderung der MR mit einer ungefähren Verdopplung der Amplitude im Vergleich zur vollständig protonierten Probe, die auch bei der zusätzlichen Emitter-

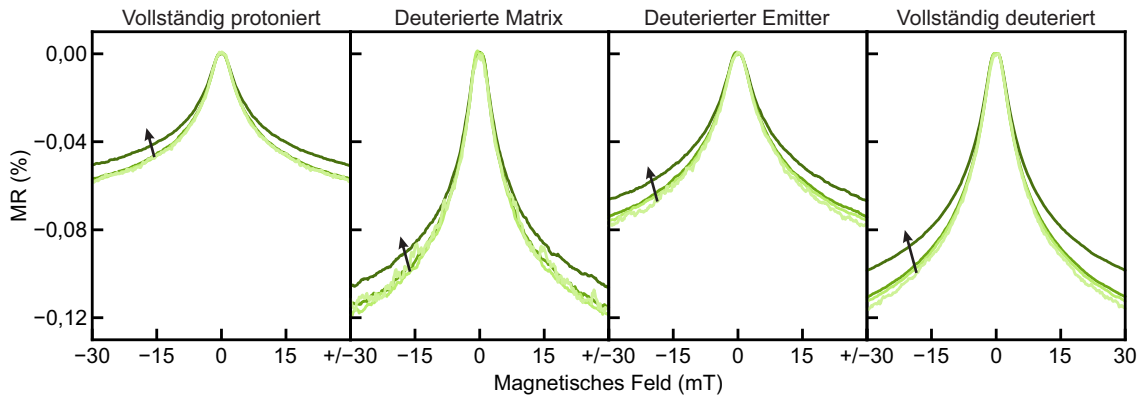


Abbildung 5.7: MR von DMDB-basierten OLEDs bei verschiedenen Stromstärken und Deuterierung. Von links nach rechts sind die Messungen einer vollständig protonierten Probe hCBP:hDMDB, einer Probe mit deuterierter Matrix dCBP:hDMDB, einer Probe mit deuteriertem Emitter hCBP:dDMDB und einer vollständig deuterierten Probe dCBP:dDMDB dargestellt. Die Messungen wurden außerdem bei unterschiedlichen konstanten Stromstärken von $5\ \mu\text{A}$, $50\ \mu\text{A}$, $100\ \mu\text{A}$ und $500\ \mu\text{A}$ durchgeführt. Die Erhöhung der Stromstärke ist dabei in der Abbildung durch die Pfeile und die zunehmend dunkleren Farben dargestellt.

deuterierung bestehen bleibt. Hingegen ist bei ausschließlicher Emitterdeuterierung nur eine geringfügige Amplitudenerhöhung zu vermerken, womit das Verhalten der MR unter Deuterierung qualitativ identisch zu dem Verhalten der Singulett-MEL ist.

Die in der Literatur vor allem in polymerbasierten OLEDs beobachtete Verschmälerung der Linienform unter Deuterierung ist im vorliegenden System nicht zu beobachten [23, 25], wobei diese aufgrund der ausbleibenden Sättigung des Effekts innerhalb des untersuchten Magnetfeldbereichs auch schwierig zu quantifizieren ist. Damit ist eine Analyse der Linienform durch Anpassung an eine Lorentzkurve, wie sie in der Literatur zu finden ist [190, 203], nicht aussagekräftig und somit wird in der vorliegenden Arbeit auf eine solche Anpassung verzichtet. Der dominante Effekt der Deuterierung ist durch die Änderung der MEL- und MR-Amplitude gegeben, wobei die Matrixdeuterierung ausschließlich die Amplitude der Singulett-MEL und der MR beeinflusst, während die Triplett-MEL nur durch die Deuterierung des Emitters beeinflusst wird. Die Emitterdeuterierung manifestiert sich ebenfalls in einer Amplitudenänderung der Singulett-MEL und der MR, jedoch in einem geringeren Maß als die Matrixdeuterierung. Innerhalb des PP-Mechanismus ist der selektive Einfluss der Deuterierung auf Singulett- und Triplett-MEL auf eine unterschiedliche Lokalisierung der Konstituenten des Polaronpaares vor Bildung des jeweiligen Exzitons zurückzuführen. Bei vorerst ausschließlicher Betrachtung der Singulett-MEL und der MR ist die Manifestation des Deuterierungseinflusses auf eine stärkere Reduktion der Hyperfeinfelder durch Deuterierung in der Matrix als auf dem Emitter zurückzuführen, wobei diese Beobachtung konsistent mit der Beteiligung der Stickstoffatome an den Hyperfeinfeldern der Polaronen des Emittermoleküls ist. Der deutliche Einfluss der Emitterdeuterierung auf die Triplett-MEL ist mit dieser Erklärung allerdings inkonsistent, wobei aufgrund des offensichtlichen Einflusses des Emitters auch die Energietransferhypothese für die beobachtete Diskrepanz ausgeschlossen werden kann. Innerhalb des bisher diskutierten PP-Mechanismus ist der Einfluss der Deuterierung somit nicht zu verstehen. Unter Beteiligung des TEP-Mechanismus, der in dem betrachteten Magnetfeldbereich eine Erhöhung der Phosphoreszenz mit steigendem Magnetfeld voraussagt, ist ein möglicher Erklärungsansatz zu finden. Unter Annahme einer Überlagerung von TEP- und PP-Mechanismus in der Linienform der Triplett-MEL führt eine Reduktion des Anteils von TEP zu einer Erhöhung

der Triplett-MEL-Amplitude. Ist die Deuterierung des Emitters mit einer Reduktion des TEP-Anteils verbunden, was in der Literatur angedeutet wird [204], so ist der beobachtete Deuterierungseinfluss auf die Triplett-MEL erklärbar.

5.1.6 Magnetfeldeffekt im Bereich sehr kleiner Felder

Im Bereich sehr kleiner Magnetfelder ($B < 2$ mT) ist ein in der Literatur dargestellter, nicht-monotoner Verlauf der MEL und MR beschrieben [25, 188], der als *ultra-small magnetic-field effect* (USMFE) bezeichnet wird und unter anderem mit einem Levelcrossing der singulett- und triplettartigen Polaronpaarzustände verbunden ist. Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden im Rahmen der Masterarbeit von Timo Dollinger erarbeitet [205].

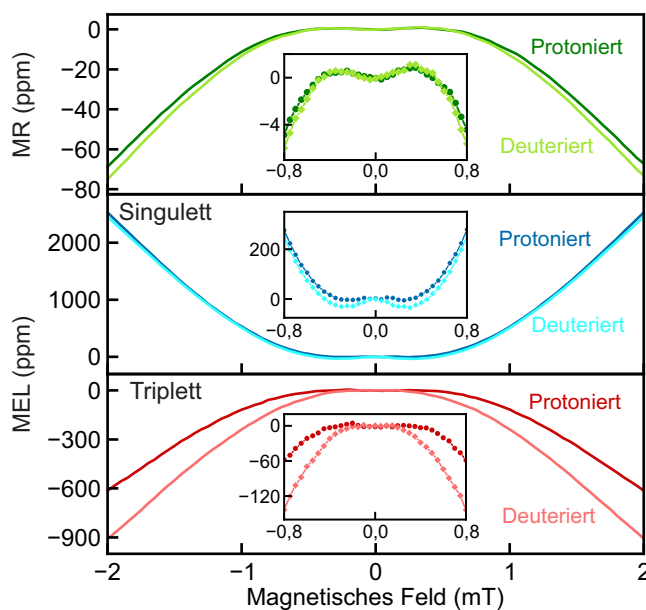


Abbildung 5.8: MEL und MR der DMDB-basierten OLEDs im Bereich kleinster Magnetfelder und bei einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$. Die Abbildung zeigt die Messung an einer vollständig protonierten Probe hCBP:hDMDB (dunklere Farben) und an einer vollständig deuterierten Probe dCBP:dDMDB (hellere Farben) mit vergrößerter Darstellung im Bereich des USMFE als Einschub.

Die MEL und MR einer DMDB-basierten OLED im Magnetfeldbereich unterhalb von 2 mT sind in Abb. 5.8 dargestellt, wobei diese bei einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$ gemessen wurden. Zur Untersuchung des Einflusses der Hyperfeinfelder sind die Ergebnisse der vollständig protonierten Probe hCBP:hDMDB (dunklere Farben) und die der vollständig deuterierten Probe dCBP:dDMDB (hellere Farben) dargestellt, wobei die protonierte Probe im Bereich kleinster Magnetfelder in allen Detektionskanälen ein nicht-monotones Verhalten zeigt, das ähnlich der in der Literatur beobachteten „W“-Form des USMFE ist [25, 188]. Die Form des USMFE ist dabei in der Singulett-MEL stärker als in der Triplett-MEL ausgeprägt, wobei in der vollständig deuterierten Probe eine Verstärkung des USMFE in der Singulett-MEL bei gleichzeitigem Verschwinden des Effekts in der Triplett-MEL zu beobachten ist. Die MR bleibt im Bereich des USMFE beinahe unverändert. Der stärkste Einfluss der Deuterierung ist im untersuchten Magnetfeldbereich in der Triplett-MEL zu erkennen, der sich durch eine Amplitudenänderung bei 2 mT von ungefähr 300 ppm manifestiert, während die Amplitudenänderungen der Singulett-MEL und der MR nur ungefähr 80 ppm bzw. 7 ppm betragen.

Zur Untersuchung des Ursprungs des USMFE im Polaronpaarmechanismus wurden Simulationen im Dichtematrixformalismus durchgeführt (siehe Kapitel 2.5), wobei deren

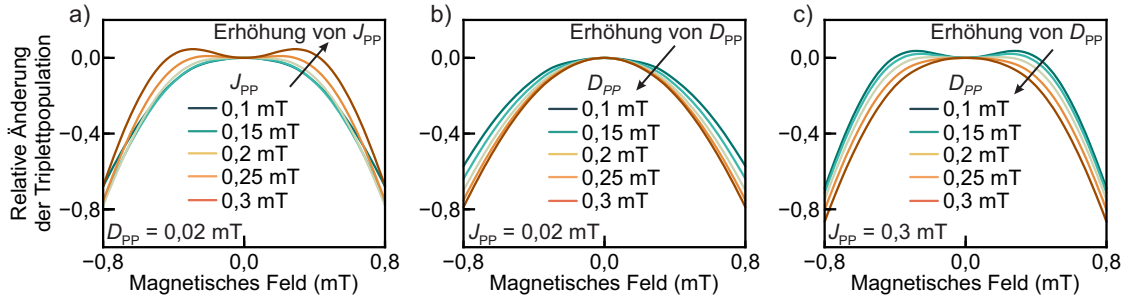


Abbildung 5.9: Auf dem Polaronpaarmechanismus basierende Simulationen der Triplet-MEL, die die relative Populationsänderung der Triplettexzitonen in Abhängigkeit des Magnetfelds darstellen, die proportional zur Triplet-MEL ist. Gezeigt ist die Abhängigkeit des USMFE von der Größe der Austauschwechselwirkung J_{PP} und der dipolaren Wechselwirkung D_{PP} innerhalb des Polaronpaares. a) Emergenz des USMFE für $J_{PP} \neq 0$ mit zunehmender Ausprägung bei Erhöhung von J_{PP} . b) Ausschließliche Erhöhung der dipolaren Wechselwirkung D_{PP} erzeugt keinen USMFE. c) Erhöhung von D_{PP} führt zur Reduktion bis zum Verschwinden des USMFE. Der vollständige Parametersatz ist im Anhang E.2 zu finden.

Ergebnisse die relative Änderung der Triplettopulation beschreiben, die wiederum proportional zur Triplet-MEL ist. Aufgrund der fundamentalen Eigenschaft des Mischprozesses im PP-Mechanismus ist die qualitative Form der Singulett-MEL dazu identisch. Das für den USMFE relevante Levelcrossing wird durch die Entartung der Energien der Polaronpaarzustände durch die Austauschwechselwirkung J_{PP} und die dipolare Wechselwirkung D_{PP} innerhalb des Polaronpaares hervorgerufen, wobei in der Literatur der Einfluss der dipolaren Wechselwirkung bisher nicht diskutiert wurde [156, 189]. In Abb. 5.9 sind die Ergebnisse der MEL-Simulation in Abhängigkeit von J_{PP} und D_{PP} dargestellt, wobei die Emergenz des USMFE für $J_{PP} \neq 0$ und dessen Verstärkung mit zunehmendem J_{PP} in Abb. 5.9a gezeigt sind. Obwohl die dipolare Wechselwirkung auch eine Entartung der Nullfeldenergien hervorruft, führt die Erhöhung von $D_{PP} \neq 0$ nur zu einer Änderung der MEL-„Linienbreite“ in Abb. 5.9b, wobei eine Erhöhung von D_{PP} auch einen zunächst erkennbaren USMFE abschwächt und schließlich komplett verschwinden lässt (siehe Abb. 5.9c). Die in Kapitel 2.2.2 diskutierte starke Abhängigkeit der dipolaren Wechselwirkung vom Winkel zwischen Magnetfeld und Tripletzustand führt bei einer amorphen Struktur mit Mittelung über alle Orientierungen zu einer Verteilung des Levelcrossings über einen breiten Magnetfeldbereich und damit zu einem Verschwinden des nicht-monotonen Verlaufs [181]. Dahingegen wird die Austauschwechselwirkung J_{PP} isotrop und unabhängig von der Ausrichtung des äußeren Magnetfelds betrachtet [181], wodurch der Levelcrossingeffekt immer bei der gleichen Magnetfeldstärke auftritt. Es sei zusätzlich angemerkt, dass in der Literatur außerdem auch Erklärungen für den USMFE diskutiert wurden, die zum einen die Mischung von Elektron- und Kernspinwellenfunktionen betrachten, wodurch der Unterraum der möglichen Zustände erweitert wird [23]. Zudem existiert auch ein Einfluss der Polaronhoppingrate [123] sowie des Anstiegs der mittleren Präzessionsfrequenz der Spins [21]. Diese Mechanismen können ebenfalls zum Auftreten eines USMFE führen, wobei das in dieser Arbeit diskutierte Modell einen einfachen Erklärungsansatz ohne Erweiterung des bereits bestehenden Modells für den beobachteten USMFE darstellt. Zudem ist durch die oben genannten Mechanismen, die auf einem Mischen der Spinzustände basieren, ebenfalls kein Unterschied zwischen Singulett- und Triplet-MEL darstellbar.

Der durch den TEP-Mechanismus hervorrufbare Unterschied zwischen Singulett- und Triplet-MEL verlangt nach der Untersuchung dessen USMFE, sodass ebenfalls Simulationen im Dichtematrixformalismus durchgeführt wurden (siehe Kapitel 2.5), wobei der

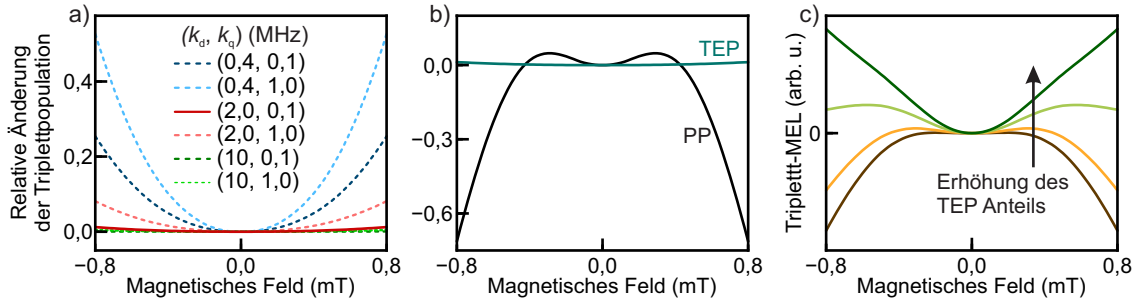


Abbildung 5.10: a) Simulation der relativen Änderung der Triplettpopulation im TEP-Mechanismus in Abhängigkeit von der Dissoziationsrate k_d und der Quenchingrate k_q des TEP-Paares. b) Vergleich der Änderung der Quenchingrate der Triplettexzitonen im TEP-Mechanismus und der Generationsrate der Singulettexzitonen im Polaronpaarmechanismus für $k_d = 2,0$ MHz und $k_q = 0,1$ MHz sowie der Austauschwechselwirkung $J_{PP} = 0,3$ mT. c) Erwartete Form der Triplet-MEL unter Einfluss des TEP-Mechanismus und des PP-Mechanismus für einen steigenden TEP-Einfluss. Die Simulationen wurden im Dichtematrixformalismus durchgeführt (siehe Kapitel 2.5) und der komplette Parametersatz ist im Anhang E.2 zu finden.

Einfluss der Austauschwechselwirkung J_{TEP} und der dipolaren Wechselwirkung D_{TEP} zwischen Polaron und Triplettexziton hinsichtlich des Auftretens des USMFE untersucht wurde. Die Ergebnisse der Simulationen stellen die relative Änderung der Triplettpopulation in Abhängigkeit des Magnetfelds dar und sind in Abb. 5.10 gezeigt, wobei im Gegensatz zum PP-Mechanismus keine Emergenz des USMFE durch Erhöhung von J_{TEP} auftritt. Auch ist für $J < 10$ mT keine Änderung der Linienform zu vermerken, weshalb die Ergebnisse nicht dargestellt sind. Die untersuchte Abhängigkeit der Linienform von der dipolaren Wechselwirkung führt ebenfalls nicht zum Auftreten des USMFE, wonach innerhalb des TEP-Mechanismus generell kein USMFE zu beobachten ist. Der in Abb. 5.10b gezeigte Vergleich der Effektamplitude von PP- und TEP-Mechanismus zeigt den wesentlich schwächeren Einfluss von TEP in dem untersuchten Magnetfeldregime, wobei die Effektamplituden strenggenommen von den Ratenparametern im Modell abhängig sind. Deren Einfluss ist in Abb. 5.10a dargestellt und zeigt in einem breiten Parameterregime die schwächere Ausprägung des TEP- im Vergleich zum PP-Mechanismus, wobei eine große TEP-Effektamplitude nur für unplausible Ratenparameter darstellbar ist. Die durch Anpassung der Magnetresonanzspektren in der Publikation [101] erhaltenen Parameter sind dabei als durchgezogene Linie dargestellt. Der vernachlässigbar geringe Einfluss von TEP im untersuchten Magnetfeldregime ist somit eine robuste Eigenschaft, während zudem der Einfluss von TEP aufgrund des Vorzeichens der Effektamplitude nicht das im Experiment beobachtete Verhalten verursachen kann, wie in Abb. 5.10c gezeigt ist, in der eine Erhöhung des TEP-Anteils zu einer Verstärkung des nicht-monotonen Verhaltens führt. Aufgrund der vorangegangenen Überlegungen ist der TEP-Mechanismus als Ursache für den Unterschied zwischen Singulett- und Triplet-MEL in Abb. 5.8 auszuschließen, womit die naheliegendste Ursache im PP-Mechanismus unter Beteiligung der Matrix mit anschließendem Energietransfer auf den Emitter liegt. Die Ergebnisse der Simulation in Abb. 5.9 stellen die starke Abhängigkeit des USMFE von der Intrapaarwechselwirkung des Polaronpaares dar, womit durch eine schwächere Austauschwechselwirkung beziehungsweise eine stärkere dipolare Wechselwirkung innerhalb des Polaronpaares auf der Matrix kein USMFE beobachtet werden kann. Durch den ausschließlichen Einfluss des Energietransfers auf die Triplet-MEL führt die Superposition der Magnetfeldabhängigkeit des PP-Mechanismus auf der Matrix und unter Beteiligung des Emitters zu einem Abschwächen bis Verschwinden des USMFE im Triplettkanal. Allerdings wird durch die Ähnlichkeit der Singulett-MEL und

der MR im Bereich des USMFE eine Dominanz des PP-Mechanismus unter Beteiligung des Emittermaterials zur MR suggeriert. Aufgrund der zu erwartenden Dominanz des Einflusses der Matrix auf den Ladungstransport erscheint diese Beobachtung vorerst widersprüchlich, doch ist der räumliche Abstand von Emittermolekülen bei einer Konzentration von 3 % innerhalb eines Volumens verhältnismäßig gering und somit ist deren Einfluss auf das elektrische Verhalten der Probe plausibel [206, 207], wie auch an der U-I-Kennlinie einer OLED mit ausschließlich Matrixmaterial zu erkennen ist (siehe Anhang G.2).

Der stärkere Deuterierungseinfluss auf die Triplett-MEL als auf MR und Singulett-MEL im Bereich des USMFE deutet auf einen stärkeren Deuterierungseinfluss auf die Hyperfeinfelder der Matrix hin, was aufgrund der Beteiligung der Stickstoffatome in DMDB plausibel ist, die zum Hyperfeinfeld beitragen und nicht durch die Deuterierung verändert werden. Der Einfluss der Stickstoffatome in DMDB im Vergleich zu CBP ist aufgrund der Beteiligung der nichtbindenden Orbitale der Stickstoffatome am Phosphoreszenzmechanismus verstärkt zu erwarten [40, 155, 167]. Zusätzlich ist eine Verschiebung der Beteiligung an der Superposition von Matrix- und Emitter-PP-Mechanismus durch die Deuterierung denkbar, womit abseits der Hyperfeinkopplung eine Veränderung der Form der Triplett-MEL einhergeht. Die Superposition der beiden PP-Mechanismen in der Triplett-MEL führt somit zu einer reduzierten Interpretierbarkeit der Ergebnisse der Deuterierungsstudie, sodass der Deuterierungseinfluss an späterer Stelle mit Hilfe von Magnetresonanzexperimenten noch einmal genauer analysiert wird (siehe Kapitel 5.3).

5.1.7 Anisotropie der Magnetfeldeffekte im Bereich kleiner Felder

Die in polymerbasierten OLEDs deutlich ausgeprägte Anisotropie der MEL und MR im Bereich kleiner Magnetfelder [25, 181, 208], deren Ursprung mit Hilfe des Dichtematrixformalismus als anisotrope Hyperfeinwechselwirkung identifiziert wurde [25], motiviert die Untersuchung der anisotropen Magnetfeldeffekte in dem in dieser Arbeit betrachteten System. Die in der Literatur beobachtete Anisotropie verlangt dabei einen gewissen Ordnungsgrad der Moleküle, sodass das Gesamtsystem einen Grad der anisotropen Hyperfeinwechselwirkung einzelner Moleküle erhält. Im vorliegenden Kapitel folgt die Untersuchung der Anisotropie der Magnetfeldeffekte in DMDB-basierten OLEDs, wobei im Vergleich zu vorigen Experimenten die Anisotropie der Triplett-MEL als Messgröße zur Verfügung steht. Das betrachtete System unterscheidet sich aufgrund der kleinen Molekülgröße und der Matrix-Emitter-Struktur deutlich von den polymerbasierten OLEDs.

Die MEL und MR bei einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$ für zwei zueinander senkrechte Konfigurationen des Magnetfelds, $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$, sind in der oberen Teilabbildung der Abb. 5.11 dargestellt, wobei für eine ausreichende Signalqualität und die Reduktion des systematischen Fehlers aufgrund des zeitlichen Drifts alle Ergebnisse aus einer Mittelung über 1600 Einzelmessungen berechnet wurden. Die Ergebnisse zeigen eine beinahe identische Linienform der Singulett- und Triplett-MEL sowie der MR für beide Magnetfeldrichtungen, sodass für die Untersuchung der Anisotropie in den unteren Teilabbildungen jeweils die Differenz der $\alpha = 0^\circ$ - und $\alpha = 90^\circ$ -Messung berechnet wurde. Die beobachtbare Amplitudendifferenz der Singulett- und Triplett-MEL beträgt ungefähr 10 ppm, während die Amplitudendifferenz der MR ungefähr 1 ppm beträgt, wobei sich die Amplitude der MEL und MR in der oberen Teilabbildung auch um einen Faktor 10 unterscheiden, sodass die relative Anisotropie der Magnetfeldeffekte in allen Kanälen in der gleichen Größenordnung liegt. Dabei ist die Amplitude des Magnetfeldeffekts in der parallelen Konfiguration (in der Ebene der Molekülschicht) größer als in der senkrechten Konfiguration (senkrecht zur Ebene der Molekülschicht). Dieselbe Untersuchung an einer vollständig deuterierten Probe ist in Abb. G.5 im Anhang G.4 dargestellt, wobei eine ähnlich starke Anisotropie der Singulett-MEL und MR beobachtbar ist. Dahingegen ist eine

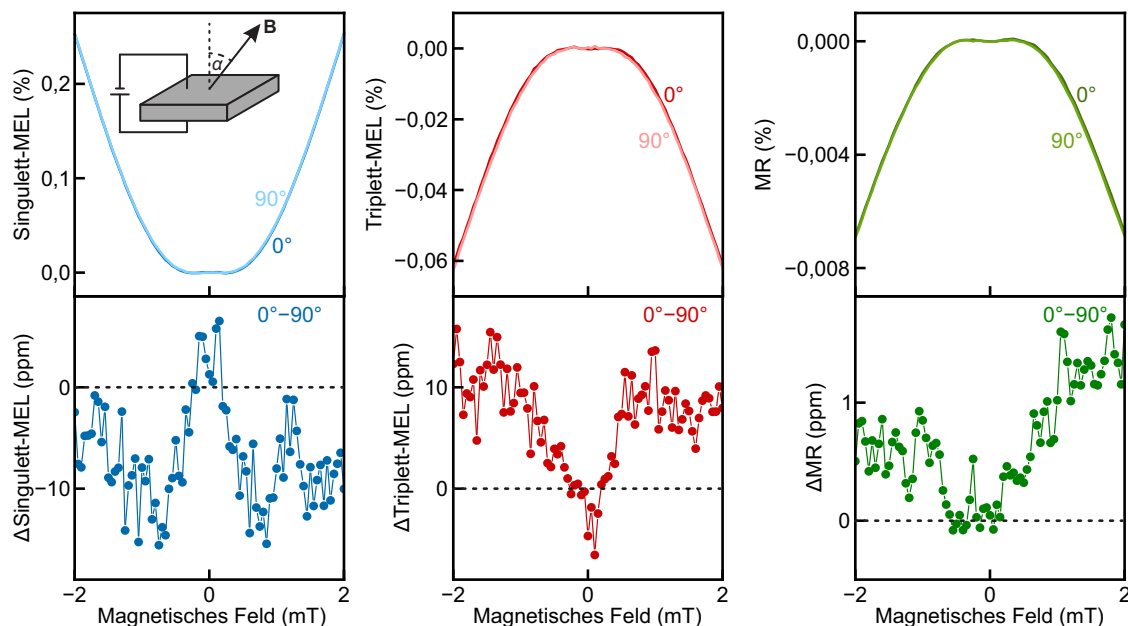


Abbildung 5.11: MEL und MR einer DMDB-basierten OLED für ein paralleles ($\alpha = 90^\circ$) und senkrecht magnetisches Feld ($\alpha = 0^\circ$) in Bezug zur Ebene der Molekülschicht (siehe Skizze in der linken oberen Teilabbildung). Gezeigt sind die Singulett-, Triplett-MEL und MR für beide Magnetfeldrichtungen (obere Teilabbildungen) sowie die Differenz der MEL und MR für die beiden vermessenen Magnetfeldrichtungen (untere Teilabbildungen). Gemessene Werte sind als Punkte dargestellt, während Verbindungslinien zur Übersichtlichkeit hinzugefügt wurden. Die Messungen wurden bei einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$ durchgeführt.

Amplitudendifferenz von ungefähr 20 ppm und damit eine deutlich stärkere Anisotropie in der Triplett-MEL zu erkennen.

Zur präziseren Untersuchung der Anisotropie wird der Winkel von 0° bis 360° bei konstantem Gesamtmagnetfeld in Schritten von 6° variiert und über 2000 Einzelmessungen gemittelt, wobei die Messung für verschiedene Werte des Gesamtmagnetfelds in Abb. 5.12 gezeigt ist. Dabei wurde die Untersuchung an einer vollständig protonierten Probe hCBP:hDMDB (linke Seite) und einer vollständig deuterierten Probe dCBP:dDMDB (rechte Seite) durchgeführt, wobei im Fall der protonierten Probe die Singulett- und Triplett-MEL ein Kosinusquadratverhalten mit einer Periodizität von 180° unter Änderung des Winkels α ausbildet. Die Amplitudenerhöhung der Singulett-MEL unter Drehung des Winkels von der senkrechten Konfiguration ($0^\circ, 180^\circ, 360^\circ$) in die parallele Konfiguration ($90^\circ, 270^\circ$) ist antikorreliert mit der Amplitudenabsenkung der Triplett-MEL, wobei dieses Verhalten bis zur niedrigsten vermessenen Magnetfeldstärke von $200 \mu\text{T}$ erkennbar ist. Allerdings folgt aus einer detaillierteren Analyse der Winkelabhängigkeit ein unterschiedliches Verhalten der Anisotropieamplitudenänderung in Singulett- und Triplett-MEL bei Änderung des Gesamtmagnetfelds. Dabei ist die Anisotropie der Singulett-MEL durch eine schrittweise Abnahme der Anisotropieamplitude mit abnehmendem Gesamtmagnetfeld charakterisiert, während die Anisotropieamplitude der Triplett-MEL annähernd konstant bleibt, bis sie bei einem Gesamtmagnetfeld von $200 \mu\text{T}$ sprunghaft abfällt.

Die winkelabhängige MEL der vollständig deuterierten Probe ist im rechten Teil der Abb. 5.12 dargestellt, wobei im Unterschied zur protonierten Probe eine qualitativ unterschiedliche Anisotropie der Singulett-MEL zu erkennen ist, die durch ein „halbiertes“ \cos^2 -Verhalten für Magnetfeldamplituden größer als $400 \mu\text{T}$ charakterisiert ist. Unter $400 \mu\text{T}$ entspricht die Funktionalität der Anisotropie wieder einem Kosinusquadratverhalten, während keine Anisotropie für $200 \mu\text{T}$ erkennbar ist. Die Abhängigkeit der Anisotropieam-

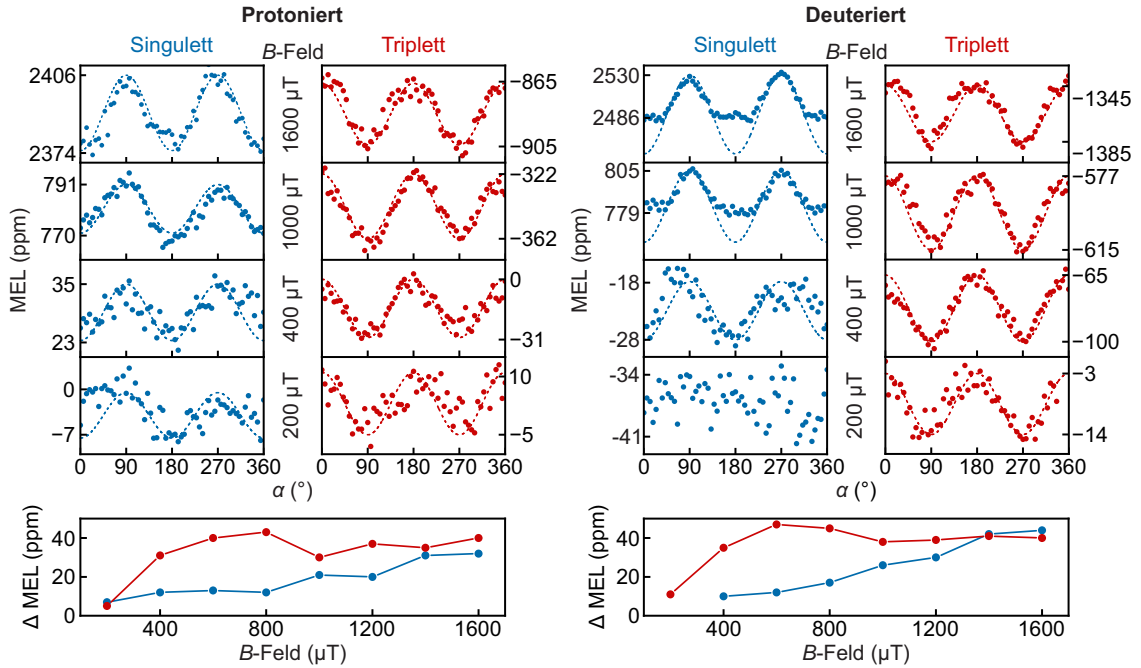


Abbildung 5.12: Winkelabhängigkeit der Singulett- und Triplet-MEL in vollständig protonierten (links) und vollständig deuterierten (rechts) DMDB-basierten OLEDs bei einer konstanten Stromstärke von 500 μ A. Die gestrichelten Linien deuten eine \cos^2 -Funktion zur Verdeutlichung der Anisotropie an. Im unteren Teil der Abbildung ist die Amplitude der MEL-Anisotropie für verschiedene Magnetfelder dargestellt, wobei die zugehörigen Anisotropiemessungen, die nicht im oberen Teil der Abbildung dargestellt sind, im Anhang G.4 zu finden sind.

plitude von der Magnetfeldamplitude ist analog zur protonierten Probe für Singulett- und Triplet-MEL unterschiedlich, wobei eine kontinuierliche Reduktion der Singulett-MEL mit abnehmender Magnetfeldamplitude bei gleichzeitig konstanter Anisotropieamplitude der Triplet-MEL bis 400 μ T mit folgendem sprunghaftem Abfall beobachtbar ist. Dabei sind die Anisotropieamplituden der Triplet-MEL annähernd identisch zwischen deuterierter und protonierter Probe, während die Anisotropieamplitude der Singulett-MEL bei der deuterierten Probe etwas höher ist als bei der protonierten Probe.

Die beobachtbare Antikorrelation der Singulett- und Triplet-MEL-Anisotropie ist mit dem Polaronpaarmechanismus als Ursache für den Magnetfeldeffekt konsistent, wobei im Vergleich zur MEL-Amplitude deren Winkelmodulation vor allem für Gesamtmagnetfelder kleiner als 400 μ T eine signifikante Stärke aufweist. Während sich die Triplet-MEL-Amplitude für Magnetfelder unter 500 μ T beinahe zu null reduziert, weist die Anisotropieamplitude eine ähnliche Größe auf wie bei einem Magnetfeld von 1,6 mT, was mit der Existenz der Magnetfeldanisotropie bei gleichzeitiger Abwesenheit des Magnetfeldeffekts bei einem spezifischen Magnetfeldwinkel gleichbedeutend ist. Dahingegen zeigt die Singulett-MEL eine gleichzeitige Abnahme der Anisotropieamplitude und der MEL, womit diese Beobachtungen konsistent mit der obigen Hypothese von zwei verschiedenen Triplettpezies sind, deren kombinierter Magnetfeldeffekt die Triplet-MEL für bestimmte Magnetfeldstärken zu null reduziert, während die Anisotropie der Triplet-MEL erhalten bleibt, wenn diese vor allem von einer der beiden Triplettpezies dominiert wird. Die funktionale Form der Anisotropie wurde, wie in einer vorigen Untersuchung an polymerbasierten OLEDs durch Simulationen gezeigt [25], mit der Art der Anisotropie als entweder anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder anisotrope Hyperfeinwechselwirkung verbunden, wobei Letztere ein komplexeres Verhalten, ähnlich der in der Singulett-MEL des

deutierten Materials beobachteten Form, hervorruft. Der Ursprung der Anisotropie in Singulett- und Triplett-MEL des hier betrachteten Materials scheint daher aufgrund der fundamental unterschiedlichen Form der Anisotropie unterschiedlich zu sein, wobei eine plausible Folgerung den TEP-Mechanismus als Ursprung der Anisotropie in der Triplett-MEL festlegt. Allerdings folgt aus der Analyse des USMFE, dass TEP bei den untersuchten Magnetfeldstärken eine vernachlässigbare Rolle spielt, sodass stattdessen die Unterschiede in der Anisotropie der Singulett- und Triplett-MEL analog zum USMFE aus der Superposition zwischen Matrix- und Emitter-Polaronpaarmechanismus resultieren. Andererseits ist durch die einfache \cos^2 -Abhängigkeit der Triplett-MEL nicht offensichtlich, dass diese von zwei verschiedenen Triplettspesies beeinflusst wird. Weiter ist die in der Literatur gezeigte \cos^4 -Abhängigkeit der Hyperfeinfeldanisotropie [25] nicht beobachtbar, obwohl ein Auftreten bei höheren Magnetfeldamplituden nicht auszuschließen ist. Diese sind allerdings nicht durch den verwendeten Messaufbau realisierbar. Somit ist die genaue Ursache der Anisotropie in der Triplett-MEL nicht abschließend klärbar, wobei die Ergebnisse auf eine komplexe Superposition verschiedener Mechanismen hindeuten.

5.2 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Ladungen und Triplett-Exzitonen mittels Magnetresonanz

Ein mächtiges Werkzeug zur Untersuchung spinabhängiger Prozesse in organischen Halbleitern ist die Elektronenspinresonanz (ESR) [104, 107, 209], wobei durch konventionelle ESR die Identifikation der beteiligten Spinspezies sowie die Untersuchung von deren Wechselwirkung mit der Umgebung (z. B. Kopplung an die Kernspins oder an weitere Elektronenspins) möglich ist [104, 107, 209]. Durch den direkten Einfluss des Elektronenspins auf die optischen und elektrischen Eigenschaften in organischen Halbleitern ist die Detektion der Elektronenspinresonanz in Widerstand und Lumineszenz des Bauteils möglich, wobei diese Methode als elektrisch bzw. optisch detektierte Magnetresonanz (EDMR bzw. ODMR) bezeichnet wird und in der Vergangenheit bereits erfolgreich zur Untersuchung von Spinprozessen in organischen Halbleitern eingesetzt wurde [33–37]. Die Untersuchungen bezogen sich beispielsweise auf die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Elektronenspin und Kernspins der umgebenden Atomkerne [24, 34, 36] und auf den Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf den g -Faktor des Elektronenspins [127, 128, 135]. Die bisherigen ODMR-Experimente in organischen Halbleitern betrachten entweder ausschließlich fluoreszierende Materialien ohne direkten experimentellen Zugriff auf die Triplettexzitonpopulation oder Materialien mit relativ starker Spin-Bahn-Kopplung [210–212] oder niedriger Singulett-Triplett-Energielücke [213, 214] ohne Trennung der Singulett- und Triplettexzitonpopulation in der optischen Detektion (siehe Kapitel 2.1.1). Das in dieser Arbeit untersuchte Molekül DMDB ermöglicht die getrennte optische Detektion der Singulett- und Triplettexzitonpopulation aufgrund der Eigenschaft der simultanen Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Die Analyse der Singulett- und Triplett-ODMR von OLEDs basierend auf diesem Molekül mit anschließender Analyse der Linienform mit Fokus auf die Unterschiede in den beiden Detektionskanälen ist Gegenstand des vorliegenden Kapitels. Mit Hilfe der Lock-in-Detektion ist der Zugriff auf die Zeitdynamik der Signale möglich, sodass die beteiligten Mechanismen in Singulett- und Triplett-ODMR differenziert werden können. Zusätzlich wird die Deuterierung der Materialien verwendet, um Rückschlüsse auf den Einfluss der Hyperfeinfelder auf die Magnetresonanzspektren zu ziehen. Simulationen im Dichtematrixformalismus ergänzen die Diskussion der Ergebnisse, wobei die beobachteten Unterschiede in den Magnetresonanzspektren der Singulett- und Triplett-ODMR rationalisiert werden können. Teile der vorgestellten Ergebnisse wurden außerdem in einer Publikation [101] veröffentlicht.

5.2.1 Optisch detektierte Magnetresonanzspektren

Die Messung der ODMR-Spektren erfolgt durch Durchfahren des statischen Magnetfelds B_0 in einem Bereich von $B_0 = \pm 20$ mT bei gleichzeitigem Einstrahlen eines hochfrequenten Magnetfelds B_1 , das in der vorliegenden Arbeit bei einer Frequenz von $f_{\text{RF}} = 280$ MHz oszilliert, sodass für eine $g = 2$ -Spinspezies die EPR-Resonanzbedingung bei einem Magnetfeld von $B_{\text{res}} = \pm 10$ mT erfüllt ist (siehe Kapitel 2.3). Im linken Teil der Abb 5.13 ist eine beispielhafte Messung an einer DMDB-basierten OLED mit einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$ bei einer 10 W-Ausgangsleistung am RF-Verstärker (siehe Erläuterung des Messaufbaus in Abschnitt 3.2.2) gezeigt, wobei die gestrichelten Linien die EPR-Resonanzbedingung anzeigen. Bis auf diesen markierten Bereich um ± 10 mT ist das Verhalten der MEL qualitativ mit dem aus Kapitel 5.1.2 identisch, während im Bereich des Resonanzfeldes eine Abweichung in Form einer Abnahme der Fluoreszenzintensität mit gleichzeitiger Zunahme der Phosphoreszenzintensität auftritt. Zur besseren Untersuchung des Effekts der resonanten Anregung ist eine Hintergrundkorrektur erforderlich, sodass eine Messung mit und ohne RF-Anregung durchgeführt und die Differenz dargestellt wird. Das zugehörige Ergebnis ist im rechten Teil der Abb. 5.13 dargestellt und zeigt eine resonante Änderung der Fluoreszenzintensität und Phosphoreszenzintensität im Bereich des Resonanzfeldes, wobei dieser Effekt die optisch detektierte Magnetresonanz (ODMR) darstellt, die in der Literatur bereits für organische Halbleiter beschrieben wurde [33–37].

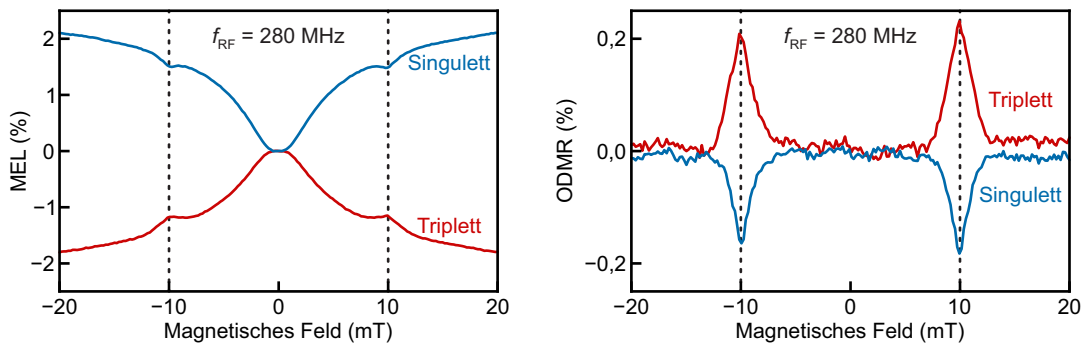


Abbildung 5.13: MEL-Messung einer DMDB-basierten OLED bei einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$ mit zusätzlicher RF-Anregung einer Frequenz von $f_{\text{RF}} = 280$ MHz und einer Leistung von 10 W (links), sodass für eine $g = 2$ -Spinspezies die Resonanzbedingung bei einem Magnetfeld von $B_{\text{res}} = \pm 10$ mT erfüllt ist (gestrichelte Linie). Die rechte Abbildung zeigt die Differenz der MEL mit und ohne RF-Anregung.

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird im Weiteren die Lock-in-Detektion eingesetzt (siehe Kapitel 3.3), weshalb die Amplitude der RF-Anregung mit einer rechteckförmigen Amplitudenmodulation der Frequenz von 93 Hz versehen wurde. Die zugehörigen Ergebnisse der Singulett- und Triplett-ODMR sind in Abb. 5.14 gezeigt, wobei zusätzlich eine Hintergrundkorrektur der Messdaten durchgeführt wurde (siehe Kapitel D.2). Des Weiteren ermöglicht die Lock-in-Detektion eine Analyse der Phasenlage der ODMR-Signale, was durch die Auftragung der zugehörigen In- und Außer-Phase-Komponenten geschieht. Bei Betrachtung der In-Phase-Komponenten (hellere Kurven) sind ein negatives Singulett- sowie positives Triplett-ODMR-Signal zu erkennen, was mit einer Verringerung der Fluoreszenzintensität bei gleichzeitiger Erhöhung der Phosphoreszenzintensität mit der RF-Anregung verbunden ist, sodass der resonante Einfluss der RF-Anregung genau invers zum Effekt des statischen Magnetfelds ist. Ein deutlicher Unterschied beider Kanäle ist in der Form der Resonanzkurven zu identifizieren. Im Vergleich der Außer-Phase-Komponenten (dunklere Kurven) ist neben dem verschwindend geringen Singulett-ODMR-Signal ein deutlich ausgeprägtes Triplett-ODMR-Signal zu erkennen,

wobei die Form der Außer-Phase-Komponenten der ODMR-Signale in Singulett- und Triplettkanal durch die verschwindend geringe Singulett-ODMR-Amplitude nicht genau identifizierbar ist. Deutlich erkennbar ist jedoch der Unterschied in der Linienform der In- und Außer-Phase-Komponenten des Triplett-ODMR-Signals.

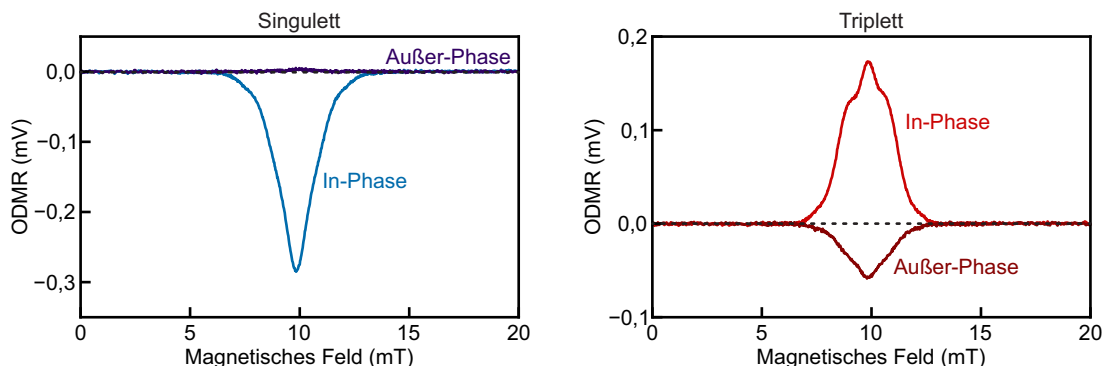


Abbildung 5.14: ODMR-Signale einer DMDB-basierten OLED bei einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$. Die linke Abbildung zeigt die Änderung der Fluoreszenzintensität (Singulett-ODMR) und die rechte Abbildung die Änderung der Phosphoreszenzintensität (Triplett-ODMR). Die Detektion der ODMR-Signale wurde mit Hilfe der Lock-in-Detektion durchgeführt, wobei die Amplitude der RF-Anregung ($f_{\text{RF}} = 280 \text{ MHz}$ bei 10 W) mit einer Frequenz von 93 Hz moduliert wurde. Die Abbildung zeigt außerdem die In- und Außer-Phase-Komponenten der ODMR-Signale, die durch die Lock-in-Detektion erhalten wurden.

Die im Experiment beobachtete Resonanzposition und das untersuchte Magnetfeldregime deuten darauf hin, dass ausschließlich die Kopplung zu Spin-1/2-Spezies das beobachtete ODMR-Signal hervorruft, da die Nullfeldaufspaltung der Spin-1-Triplettspezies im Vergleich zum untersuchten Magnetfeldbereich zu groß für die Erfüllung der Resonanzbedingung ist (siehe Anhang C.1). Zusätzlich wären die Triplettresonanzen durch die amorphe Anordnung der Moleküle in der OLED mit einer starken Verbreiterung versehen [104], sodass mögliche Triplettresonanzen über einen großen Bereich des Magnetfelds hinweg ausgedehnt sind und daher nur als breites Hintergrundsignal in den ODMR-Spektren auftreten (siehe Anhang C.1). Die beobachtete ODMR-Signatur ist demnach Mechanismen zuzuordnen, die eine Änderung der Exzitonpopulation durch eine Kopplung der RF-Anregung an eine Spin-1/2-Spezies beschreiben, sodass der bereits diskutierte TTA-Mechanismus als Ursprung für die beobachteten ODMR-Signale entfällt und der Polaronpaarmechanismus (PP-Mechanismus) und der Triplettexziton-Polaron-Mechanismus (TEP-Mechanismus) als Ursache verbleiben. In der Literatur wurde bereits gezeigt, dass der PP-Mechanismus in organischen Halbleitern für die E-/ODMR-Signale verantwortlich ist [24, 26, 37, 102, 153, 155], wobei sowohl der Einfluss der Hyperfeinfelder durch Deuterierung der beteiligten Materialien [23, 24, 166, 202] als auch der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung durch Multifrequenz-ODMR bei hohen Magnetfeldern und RF-Frequenzen [127, 128, 135] untersucht wurde. Die Kopplung an die lokalen Hyperfeinfelder ist in erster Näherung durch eine gaußförmige Verbreiterung der Resonanzkurve beschreibbar (siehe Kapitel 2.3.2 und Kapitel 5.2.3), was in der Literatur zur Analyse der ODMR-Spektren mittels Gaußfits sowie deren Standardabweichung als Maß für die Hyperfeinfeldwechselwirkung verwendet wurde [26, 127, 129, 157]. Die Linienverbreiterung durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung kann durch ein erweitertes Modell beschrieben werden, das durch eine globale Anpassung die frequenzunabhängige Verbreiterung durch die Hyperfeinwechselwirkung und die frequenzabhängige Verbreiterung durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt [127, 128, 135]. Eine fundamentale Änderung der Linienform ist im Regime starker RF-Anregungen

zu erwarten, die eingehend in einer Publikation untersucht wurde [125], wobei die in dieser Arbeit verwendeten RF-Anregungsleistungen jedoch für die Beobachtung solcher Effekte zu niedrig sind.

Eine charakteristische Eigenschaft der E/ODMR-Signale aufgrund des PP-Mechanismus resultiert aus der Beteiligung zweier verschiedener Spin-1/2-Spezies, die als negatives und positives Polaron identifiziert werden. Innerhalb des PP-Mechanismus ist der Einfluss auf die Exzitonpopulation auf eine Änderung des Spinzustands des PP-*Paars* zurückzuführen, so dass sowohl die Resonanz des positiven als auch des negativen Polarons im E/ODMR-Signal auftritt. Die unterschiedlich starke Kopplung der beiden Polaronen an die Hyperfeinfelder führt zu einer abweichenden Verbreiterung der Resonanzlinien, sodass aufgrund der nahezu identischen g -Faktoren eine Überlagerung der Resonanzkurven beider Ladungsträger zu beobachten ist, was in der Literatur häufig durch die Superposition zweier Gaußkurven beschrieben wird [26, 127, 129, 157]. Diese Beschreibung wird im Verlauf des Kapitels näher analysiert und deren Grenzen werden dargestellt, wobei sich diese im Parameterregime der vorliegenden Arbeit als gute Näherung des PP-Mechanismus herausstellt. Eine weitere charakteristische Eigenschaft des PP-Mechanismus ist die Antikorrelation der magnetfeldabhängigen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzintensität, die bereits im vorigen Kapitel diskutiert wurde. In Bezug auf die ODMR ist eine identische Linienform des Singulett- und Triplett-ODMR-Signals zu erwarten, wobei nur wenige Untersuchungen der ODMR-Signale in organischen Halbleitern bisher diesen Vergleich angestellt haben [22]. Die fehlende Antikorrelation der ODMR-Signale in DMDB-basierten OLEDs ist in Abb. 5.14 deutlich zu erkennen, wobei auch das charakteristische Superpositionsverhalten zweier Gaußkurven in der Triplett-ODMR fehlt. Eine ausschließliche Beschreibung des Magnetfeldeffekts durch den PP-Mechanismus ist demnach nicht möglich, was angesichts der bisher diskutierten experimentellen Ergebnisse konsistent ist. In der Literatur wurde der TEP-Mechanismus bereits als Ursache für EDMR-Signale [37] und ODMR-Signale in phosphoreszierenden Systemen [34] identifiziert. Obwohl auch hier die Möglichkeit der Aufkonversion des gelöschten Triplettzustands in den Singulettzustand existiert, ist im Unterschied zum PP-Mechanismus die Bedingung der Antikorrelation zwischen Singulett- und Triplett-ODMR-Signal aufgeweicht, da durch den endothermen Charakter der Aufkonversion diese im Vergleich zur ausschließlichen Löschung unwahrscheinlicher ist. Demnach ist die abweichende Linienform der Triplett-ODMR auf den TEP-Mechanismus zurückzuführen, während die Singulett-ODMR nur durch den PP-Mechanismus beeinflusst wird. Diese Hypothese wird in Kapitel 5.2.4 anhand von Simulationen im Dichtematrixformalismus untersucht.

Die abweichenden Phasenlagen der Singulett- und Triplett-ODMR deuten eine unterschiedliche Zeitdynamik der Fluoreszenz und Phosphoreszenz an, wobei dieser Unterschied natürlicherweise in der Lebenszeit der beteiligten Zustände zu finden ist, die für die Singulettexzitonon wesentlich geringer als für die Triplettexzitonon ist [65, 185]. Die größere Außer-Phase-Komponente der Triplett-ODMR im Vergleich zur Singulett-ODMR ist damit konsistent, wohingegen die unterschiedliche Linienform der Triplett-ODMR in In- und Außer-Phase-Komponente auf eine magnetfeldabhängige Änderung der Dynamik der Phosphoreszenz hindeutet, die im folgenden Kapitel durch den Energietransferprozess zwischen Matrix- und Emitter-Triplettzuständen rationalisiert wird. Für die Diskussion der Phasenlage der ODMR-Signale ist eine präzise Beschreibung des Systems anhand eines Ratenvergleichsmodells nötig, das im folgenden Kapitel eingeführt wird. Die daran angeordnete Analyse der ODMR-Phasenlage wurde in enger Zusammenarbeit mit Dr. Vagharsh Mkhitarian durchgeführt.

5.2.2 Phasenlage der ODMR-Signale

Durch die Analyse der ODMR-Phasenlage anhand eines Ratenmodells ist ein indirekter Zugriff auf die zeitliche Dynamik der beobachteten Prozesse möglich. Abb. 3.7 stellt den

schematischen Aufbau der Lock-in-Detektion dar, die eine periodische Modulation der RF-Anregung mit einer Funktion $F(t)$ verlangt

$$B_1(t) = F(t)B_1 \sin(\omega_0 t), \quad (5.1)$$

wobei B_1 die Amplitude des hochfrequenten Magnetfelds und ω_0 die Frequenz der RF-Anregung ist. Die Modulation $F(t)$ wurde als Rechtecksfunktion mit der Periode $T = \frac{1}{2f_{\text{mod}}}$ und der Modulationsfrequenz f_{mod} der Form

$$\begin{aligned} F(t) &= 1, & 0 \leq t < T, \\ F(t) &= 0, & T \leq t < 2T, \end{aligned} \quad (5.2)$$

realisiert. Die Demodulation der zeitabhängigen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzintensitäten durch zwei separate Lock-in-Verstärker ergibt schließlich die In- (U) und Außer-Phase- (V)-Komponenten der ODMR-Signale.

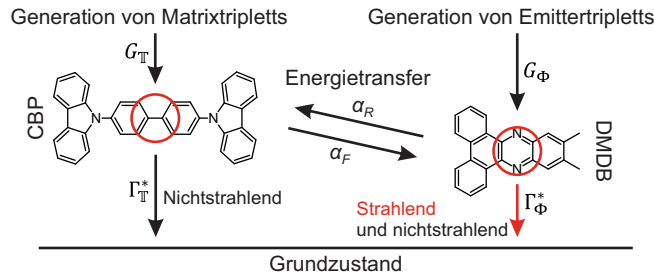


Abbildung 5.15: Dynamik der Tripletzustände in DMDB-basierten OLEDs in der Matrix-Emitter-Struktur mit den Parametern der Ratengleichung 5.3. Die Abbildung beschreibt die Generation der Matrix- und Emittetripletts $G_{\mathbb{T}}$ und G_{Φ} sowie deren Rekombinationsraten $\Gamma_{\mathbb{T}}^*$ und Γ_{Φ}^* in den Grundzustand. Zudem sind die Energietransferraten α_R und α_F zwischen den Matrix- und Emittetripletts dargestellt.

Der im vorigen Teil des Kapitels beschriebene Energietransfer zwischen Matrix- und Emittetripletts stellt einen essenziellen Prozess dar, der die zeitliche Dynamik und die Magnetfeldabhängigkeit der angeregten Zustände beeinflusst. Durch dessen Kopplung der Matrix- (\mathbb{T}) und Emittetriplettpopulationen (Φ) ist die zeitabhängige Entwicklung der Populationen durch die Ratengleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbb{T}}{dt} &= G_{\mathbb{T}} + \alpha_R \Phi - \Gamma_{\mathbb{T}} \mathbb{T} \\ \frac{d\Phi}{dt} &= G_{\Phi} + \alpha_F \mathbb{T} - \Gamma_{\Phi} \Phi \end{aligned} \quad (5.3)$$

gegeben, wobei $G_{\mathbb{T}}$ und G_{Φ} die Generationsraten der Matrix- und Emittetripletts notieren. $\Gamma_{\mathbb{T}}$ und Γ_{Φ} stellen die Entvölkerungsraten dar, die die Energietransferraten α_R und α_F zwischen den Matrix- und Emittetripletts enthalten. Eine schematische Darstellung der Ratengleichung ist in Abb. 5.15 gezeigt, wobei die zusätzlichen Größen $\Gamma_{\mathbb{T}} = \Gamma_{\mathbb{T}}^* + \alpha_F$ und $\Gamma_{\Phi} = \Gamma_{\Phi}^* + \alpha_R$ definiert sind. Die Phosphoreszenzintensität als im Experiment messbare Größe ist proportional zur Emittetriplettpopulation $\Phi(t)$, und deren Magnetfeldabhängigkeit ist durch die magnetfeldabhängigen Raten $G_{\Phi}(t)$, $G_{\mathbb{T}}(t)$ und $\Gamma_{\Phi}(t)$ gegeben. Die Generationsraten erhalten ihre Magnetfeldabhängigkeit durch den Polaronpaarmechanismus auf Matrix und Emitt, während die magnetfeldabhängige Entvölkerungsraten durch den TEP-Mechanismus auf dem Emitt beschrieben wird. Aufgrund der hohen RF-Anregungsfrequenz von 280 MHz wird die Magnetfeldabhängigkeit von $G_{\Phi}(t)$, $G_{\mathbb{T}}(t)$ und $\Gamma_{\Phi}(t)$ als Mittelwert über mehrere Perioden der RF-Anregung

betrachtet, sodass die zeitliche Dynamik der Raten demnach nur durch die Modulation der RF-Anregung $F(t)$ gegeben ist. Aufgrund der im Vergleich zur Modulation schnellen zeitlichen Dynamik der Raten folgen diese der Rechtecksfunktion der Modulation, sodass die Zeitabhängigkeit in der Form

$$\begin{aligned} G_{\Phi}(t) &= G_{\Phi}(B_0) + \delta G_{\Phi}(B_0, B_1)F(t) \\ G_{\mathbb{T}}(t) &= G_{\mathbb{T}}(B_0) + \delta G_{\mathbb{T}}(B_0, B_1)F(t) \\ \Gamma_{\Phi}(t) &= \Gamma_{\Phi}(B_0) + \delta \Gamma_{\Phi}(B_0, B_1)F(t) \end{aligned} \quad (5.4)$$

dargestellt werden kann. Die Raten δG_{Φ} , $\delta G_{\mathbb{T}}$ und $\delta \Gamma_{\Phi}$ sind dabei die Änderung der Raten durch die RF-Anregung, welche im Vergleich zu den Raten G_{Φ} , $G_{\mathbb{T}}$ und Γ_{Φ} nur eine kleine Korrektur darstellen.

Das Ergebnis der phasensensitiven Lock-in-Detektion ist die komplexwertige Größe \mathcal{I} , die durch

$$\mathcal{I} = \frac{2\pi}{\tau} \int_0^{\tau} dt \Phi(t) \exp(i\omega t) \quad (5.5)$$

gegeben ist, wobei τ die Integrationszeit und $\omega = 2\pi f_{\text{mod}}$ die Modulationsfrequenz notiert. Die Berechnung des Real- ($U = \text{Re}(\mathcal{I})$) und Imaginärteils ($V = \text{Im}(\mathcal{I})$) von \mathcal{I} ergibt schließlich die In- (U) und Außer-Phase-Komponenten (V) des Messsignals. Die Berechnung der Real- und Imaginärteile als Funktion der Raten ergibt im Fall des Parameterregimes der vorliegenden Arbeit

$$\begin{aligned} U &= \frac{\alpha_F(\Gamma_{\Phi}\Gamma_{\mathbb{T}} - \omega^2)}{(\omega^2 + \Gamma_{\Phi}^2)(\omega^2 + \Gamma_{\mathbb{T}}^2)} \delta G_{\mathbb{T}} + \frac{\Gamma_{\Phi}}{\omega^2 + \Gamma_{\Phi}^2} (\delta G_{\Phi} - \Phi_0 \delta \Gamma_{\Phi}), \\ V &= -\frac{\alpha_F \omega (\Gamma_{\Phi} + \Gamma_{\mathbb{T}})}{(\omega^2 + \Gamma_{\Phi}^2)(\omega^2 + \Gamma_{\mathbb{T}}^2)} \delta G_{\mathbb{T}} - \frac{\omega}{\omega^2 + \Gamma_{\Phi}^2} (\delta G_{\Phi} - \Phi_0 \delta \Gamma_{\Phi}) \end{aligned} \quad (5.6)$$

wobei Φ_0 die Gleichgewichtspopulation der Emittertripletts ist, die wiederum folgende Form besitzt:

$$\Phi_0 = \frac{G_{\Phi}\Gamma_{\mathbb{T}} + \alpha_F G_{\mathbb{T}}}{\Gamma_{\Phi}\Gamma_{\mathbb{T}} - \alpha_F \alpha_R}. \quad (5.7)$$

Eine ausführliche Herleitung der In- und Außer-Phase-Komponenten des Lock-in-Signals ist im Anhang der zugehörigen Publikation zu finden [101] und wurde von Dr. Vagharsh Mkhitarian durchgeführt. Zum Aufbau von Intuition für die Phasenlage der Signale wird zuerst der Fall ohne Energietransfer betrachtet ($\alpha_F = \alpha_R = 0$). Gl. 5.6 wird demnach zu

$$\begin{aligned} U &= G_{\Phi} \left(\frac{\Gamma_{\Phi}^2}{\omega^2 + \Gamma_{\Phi}^2} \frac{\delta G_{\Phi}}{G_{\Phi}} - \frac{\Gamma_{\Phi}^2}{\omega^2 + \Gamma_{\Phi}^2} \frac{\delta \Gamma_{\Phi}}{\Gamma_{\Phi}} \right) \\ V &= -G_{\Phi} \left(\frac{\omega}{\omega^2 + \Gamma_{\Phi}^2} \frac{\delta G_{\Phi}}{G_{\Phi}} - \frac{\omega}{\omega^2 + \Gamma_{\Phi}^2} \frac{\delta \Gamma_{\Phi}}{\Gamma_{\Phi}} \right), \end{aligned} \quad (5.8)$$

reduziert, wobei $\delta G_{\Phi}/G_{\Phi}$ und $\delta \Gamma_{\Phi}/\Gamma_{\Phi}$ die relativen Änderungen der Raten durch den PP- und den TEP-Mechanismus darstellen. In- und Außer-Phase-Komponenten der ODMR-Signale sind mit einem Vorfaktor skaliert, der durch das Verhältnis der Modulationsfrequenz zur Entvölkerungsrate der Emittertripletts gegeben ist. Die Darstellung dieser Abhängigkeit in Abb. 5.16a zeigt die Abnahme der In-Phase-Komponente für größere Modulationsfrequenzen, während die Außer-Phase-Komponente zuerst zunimmt und ab ungefähr $\omega = \Gamma_{\Phi}$ wieder abnimmt, wobei In- und Außer-Phase-Komponenten durch ein negatives Vorzeichen getrennt sind. Der hier analysierte Vorfaktor besitzt allerdings keine Magnetfeldabhängigkeit, sodass dadurch keine Linienformabweichung in der In- und Außer-Phase-Komponente der ODMR-Signale darstellbar ist. Die im Experiment beobachtete Abweichung weist demnach

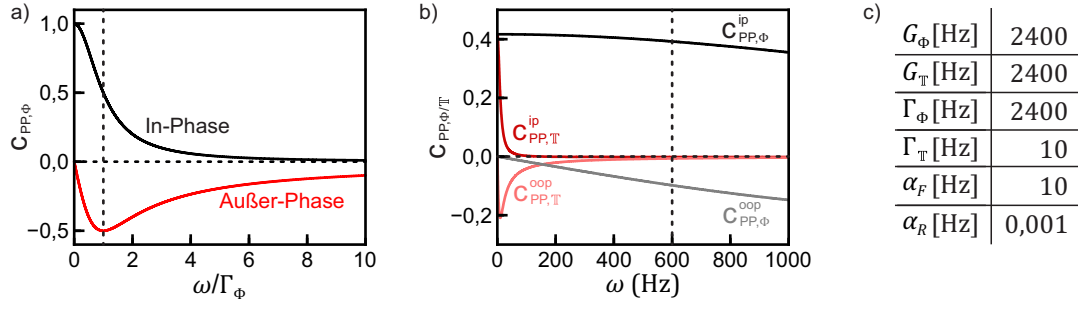


Abbildung 5.16: Berechnete phasensensitive Skalierungsfaktoren der Lock-in-Signale in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz ω anhand des Ratengleichungsmodells in Abb. 5.15. a) Skalierungsfaktor der In- und Außer-Phase-Komponenten anhand von Gl. 5.8 in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz ω in Einheiten der Entvölkerungsrate der Emittertripletts Γ_Φ . Die gestrichelte vertikale Linie zeigt den Fall für $\omega = \Gamma_\Phi$. b) Skalierungsfaktoren für δG_Φ ($c_{PP,\Phi}^{ip/oop}$) und $\delta G_\mathbb{T}$ ($c_{PP,\mathbb{T}}^{ip/oop}$) anhand von Gl. 5.6 in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz ω mit den Parametern in c). Die gestrichelte vertikale Linie zeigt die im Experiment verwendete Modulationsfrequenz.

auf einen zusätzlichen Prozess hin, der durch den Energietransfer zwischen Matrix- und Emittertripletts hervorgerufen wird.

Dieser zusätzliche Prozess des PP-Mechanismus auf der Matrix ist in Gl. 5.6 enthalten. Zur Darstellung der Abhängigkeit der Phasenlage von der Modulationsfrequenz wird Gl. 5.6 zu

$$\begin{aligned} U &= c_{PP,\mathbb{T}}^{ip} \cdot \delta G_\mathbb{T} + c_{PP,\Phi}^{ip} \cdot \delta G_\Phi + c_{TEP}^{ip} \cdot \delta \Gamma_\Phi \\ V &= c_{PP,\mathbb{T}}^{oop} \cdot \delta G_\mathbb{T} + c_{PP,\Phi}^{oop} \cdot \delta G_\Phi + c_{TEP}^{oop} \cdot \delta \Gamma_\Phi \end{aligned} \quad (5.9)$$

transformiert, wobei die Skalierungsfaktoren durch

$$\begin{aligned} c_{PP,\mathbb{T}}^{ip} &= \frac{\alpha_F (\Gamma_\Phi \Gamma_\mathbb{T} - \omega^2)}{(\omega^2 + \Gamma_\Phi^2)(\omega^2 + \Gamma_\mathbb{T}^2)}, & c_{PP,\mathbb{T}}^{oop} &= -\frac{\alpha_F \omega (\Gamma_\Phi + \Gamma_\mathbb{T})}{(\omega^2 + \Gamma_\Phi^2)(\omega^2 + \Gamma_\mathbb{T}^2)} \\ c_{PP,\Phi}^{ip} &= \frac{\Gamma_\Phi}{\omega^2 + \Gamma_\Phi^2}, & c_{PP,\Phi}^{oop} &= -\frac{\omega}{\omega^2 + \Gamma_\Phi^2} \\ c_{TEP}^{ip} &= c_{PP,\Phi}^{ip} \cdot \Phi_0, & c_{TEP}^{oop} &= c_{PP,\Phi}^{oop} \cdot \Phi_0 \end{aligned} \quad (5.10)$$

gegeben sind. Die identische Modulationsfrequenzabhängigkeit der Skalierungsfaktoren für TEP- ($c_{TEP}^{ip/oop}$) und PP-Mechanismus auf dem Emitter ($c_{PP,\Phi}^{ip/oop}$) ist direkt erkennbar, während die Skalierungsfaktoren für den PP-Mechanismus auf der Matrix ($c_{PP,\mathbb{T}}^{ip/oop}$) eine davon abweichende Abhängigkeit aufweisen. Die Darstellung der modulationsfrequenzabhängigen Skalierungsfaktoren für den PP-Mechanismus auf der Matrix und dem Emitter unter Verwendung des Parametersatzes in Abb. 5.16c ist in Abb. 5.16b zu sehen, wobei die Generationsraten G_Φ und $G_\mathbb{T}$ die qualitative Form der modulationsfrequenzabhängigen Skalierungsfaktoren nicht beeinflussen, sodass die verwendeten Werte keine ausschlaggebende Rolle spielen. Die Triplettxitonlebenszeit in der CBP-Matrix ist in der Literatur mit > 1 s angegeben [185], während in der EL-Lebenszeitmessung in Abb. 5.1 eine Lebenszeit von ungefähr 100 ms resultiert. Diese Verkürzung der Lebenszeit aufgrund des Energietransfers wurde bereits in Kapitel 5.1 diskutiert, sodass eine Entvölkerungsrate der Matrixtripletts von ungefähr $\Gamma_\mathbb{T} = 10$ Hz, die vor allem durch die Energietransferrate α_F bestimmt ist, angenommen wird. Zusätzlich führt die höhere Triplettenenergie der Matrix im Vergleich zum Emitter, die anhand des Photolumineszenzspektrums erkennbar ist [155], zur Annahme einer vernachlässigbar kleinen Energietransferrate von Emitter auf Matrix

α_R . Im Bereich der Modulationsfrequenz in Abb. 5.16b (eingezeichnet bei $\omega = 584$ Hz) ist der verschwindend kleine Einfluss des PP-Mechanismus auf der Matrix $c_{\text{PP},\text{T}}^{\text{ip/ooP}}$ im Vergleich zum PP-Mechanismus auf dem Emitter $c_{\text{PP},\Phi}^{\text{ip/ooP}}$ erkennbar, sodass weiter nur ein Beitrag im Außer-Phase-Signal zu erkennen ist. Dies bestätigt die Annahme, dass die EL-Lebenszeit aus Abb. 5.1 nicht die Lebenszeit der Emittertripletts beschreibt, denn sonst wäre das Triplet-ODMR-Signal in Abb. 5.14 im Vergleich zur Singulett-ODMR verschwindend gering und stärker im Außer-Phase-Signal ausgeprägt. Durch Anpassung der Skalierungsfaktoren an die experimentellen Daten erlaubt die Phasenlage des ODMR-Signals die Lebenszeitbestimmung der Emittertripletts. Die Skalierungsfaktoren des TEP-Mechanismus sind aufgrund der identischen Modulationsfrequenzabhängigkeit zum PP-Mechanismus auf dem Emitter nicht gezeigt.

5.2.3 Modellierung der ODMR im Dichtematrixformalismus

Die Beschreibung der Signalamplituden in In- und Außer-Phase-Komponente der ODMR gelingt mit Hilfe des Ratengleichungsmodells im vorigen Kapitel, wohingegen die Linienform der Signale durch die Magnetfeldabhängigkeit der Raten δG_{T} , δG_{Φ} und $\delta \Gamma_{\Phi}$ bestimmt wird, die durch den PP-Mechanismus auf der Matrix, dem Emitter und den TEP-Mechanismus hervorgerufen wird. Die bereits in Kapitel 2.5 diskutierte Magnetfeldabhängigkeit der Raten kann aus der Dichtematrix für das PP- und das TEP-Paar abgeleitet werden, wobei die Dichtematrix durch die stochastische Liouvillegleichung bestimmt wird. Die relevanten Wechselwirkungen sind in den Hamiltonoperatoren $\mathcal{H}_{\text{PP},\mu}$ für den PP-Mechanismus auf der Matrix ($\mu = \text{h}$) und dem Emitter ($\mu = \text{g}$) sowie für den TEP-Mechanismus \mathcal{H}_{TEP} enthalten. Die mathematische Analyse der stochastischen Liouvillegleichung und deren numerische Lösung wurden durch Dr. Vagharsh Mkhitarian durchgeführt und die Ergebnisse sind in der Publikation [101] veröffentlicht.

Die Generationsraten der Matrix- und Emittertripletts werden aus der Dichtematrix ρ_{μ} abgeleitet

$$\begin{aligned} G_{\text{T}} &= r_{\text{T,h}} \cdot \text{Tr}(\rho_{\text{h}} \Pi_{\text{T,h}}) \\ G_{\Phi} &= r_{\text{T,g}} \cdot \text{Tr}(\rho_{\text{g}} \Pi_{\text{T,g}}), \end{aligned} \quad (5.11)$$

wobei $\Pi_{\text{T},\mu}$ die Projektionsoperatoren auf den Tripletunterraum darstellen und $r_{\text{T},\mu}$ materialspezifische, den feldunabhängigen Anteil beschreibende Parameter sind. Analog ergibt sich die Entvölkerungsrate der Emittertripletts aus der Dichtematrix für die TEP-Zustände als

$$\Gamma_{\Phi} \Phi = r_{\text{D}} \cdot \text{Tr}(\varrho \Pi_{\text{D}}) + \Gamma'_{\Phi} \Phi \quad (5.12)$$

wobei r_{D} die Rekombinationsrate der Dublettzustände und Π_{D} den Projektionsoperator auf den Dublettunterraum darstellt, während der feldunabhängige Teil der Entvölkerungsrate durch Γ'_{Φ} beschrieben wird. Die Zeitabhängigkeit der Dichtematrizen ρ_{μ} und ϱ ist durch die stochastischen Liouvillegleichungen gegeben als

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\mu}}{dt} &= \Lambda_{\mu} \mathbb{1}_{4 \times 4} + i[\rho_{\mu}, \mathcal{H}_{\text{PP},\mu}] + \mathcal{R}_{\text{dr}}(\rho_{\mu}) + \mathcal{R}_{\text{sl}}(\rho_{\mu}) \\ \frac{d\varrho}{dt} &= \Lambda_{\text{TEP}} \mathbb{1}_{6 \times 6} + i[\varrho, \mathcal{H}_{\text{TEP}}] + \mathcal{R}_{\text{dr}}(\varrho) + \mathcal{R}_{\text{sl}}(\varrho), \end{aligned} \quad (5.13)$$

mit den 4×4 - und 6×6 -Einheitsoperatoren $\mathbb{1}_{4 \times 4}$ und $\mathbb{1}_{6 \times 6}$, die zusammen mit den Raten Λ_{μ} und Λ_{TEP} die Generation der PP- und TEP-Paare beschreiben. Die kohärente Spindynamik aufgrund der Wechselwirkungen, die in den Hamiltonoperatoren enthalten sind, wird durch die Kommutatoren beschrieben, während die Terme \mathcal{R}_{dr} und \mathcal{R}_{sl} die Dissoziation und Rekombination der PP- beziehungsweise TEP-Paare sowie die Spin-Gitter-Relaxation

darstellen. Eine ausführliche Analyse der stochastischen Liouvillegleichung wurde in der Publikation [101] durchgeführt und wird an dieser Stelle nicht weiter behandelt. Die numerische Lösung geschieht anhand von Lösungen der stochastischen Liouvillegleichung im Rahmen des Floquet-Theorems, wobei dieser Ansatz bereits in vorigen Publikationen erfolgreich angewendet wurde [101, 125].

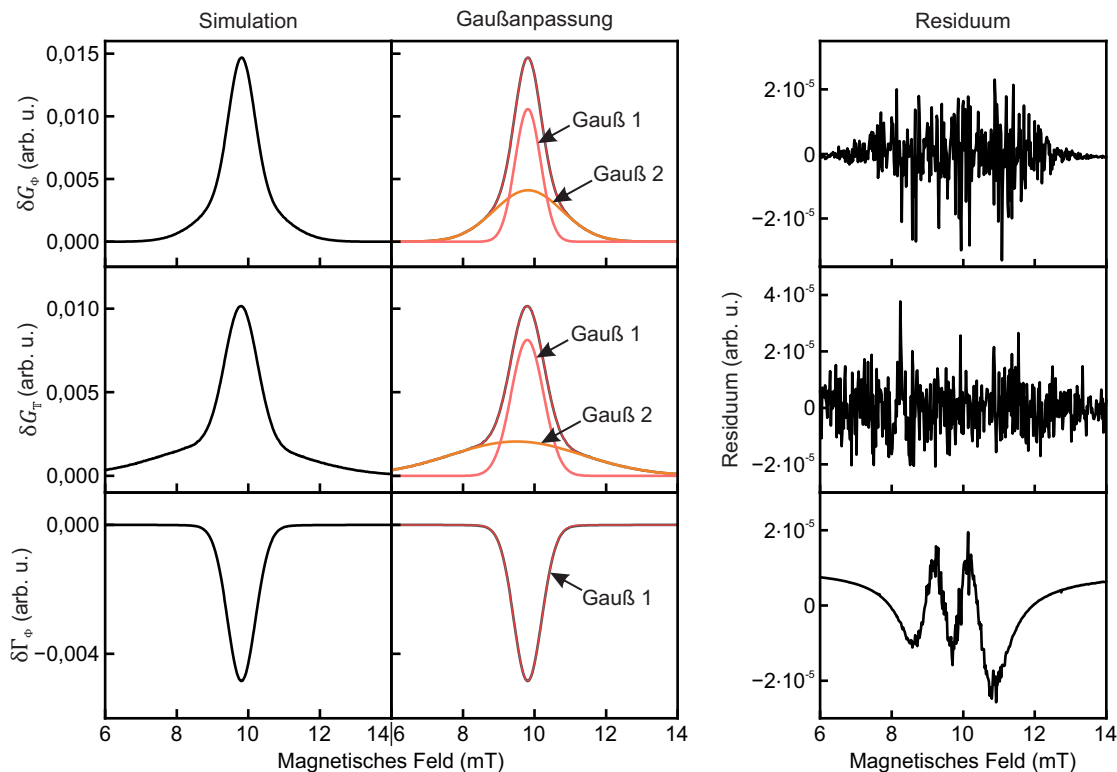


Abbildung 5.17: Simulation der magnetfeldabhängigen Generationsraten der Matrix- ($\delta G_{\mathbb{T}}$) und Emittertripletts (δG_{Φ}) sowie der Entvölkerungsrate der Emittertripletts ($\delta \Gamma_{\Phi}$). Die magnetfeldabhängigen Generationsraten sind dabei durch den PP-Mechanismus und die magnetfeldabhängige Entvölkerungsrate durch den TEP-Mechanismus bestimmt. Die Verdeutlichung der Linienform gelingt durch Anpassung der Simulationsergebnisse durch Gaußfunktionen, wobei die zugehörigen Residuen die Abweichung der Simulationsergebnisse von der Gaußanpassung verdeutlichen. Der vollständige Parametersatz der Simulation und der Gaußanpassung ist in Abb. 5.18 dargestellt.

Die Simulationsergebnisse der magnetfeldabhängigen Generationsrate der Matrix ($\delta G_{\mathbb{T}}$) und Emittertripletts (δG_{Φ}) durch den PP-Mechanismus sowie der magnetfeldabhängigen Entvölkerungsrate ($\delta \Gamma_{\Phi}$) durch den TEP-Mechanismus sind in Abb. 5.17 dargestellt, wobei die verwendeten Simulationsparameter in Abb. 5.18a aufgeschlüsselt sind. Dabei wurden die Parameter hinsichtlich der besten Reproduktion der experimentellen Ergebnisse angepasst, wobei auf diese Anpassung erst in Kapitel 5.2.4 näher eingegangen wird, denn an dieser Stelle ist nur das Parameterregime, nicht aber die genauen Parameter von Bedeutung. Die Simulationsparameter des PP-Mechanismus enthalten die Hyperfeinfelder des Elektron- $B_{\text{hf},e}$ und des Lochpolarons $B_{\text{hf},h}$ sowie deren g -Faktoren g_e und g_h , während weiter auch die Dipol-Dipol- D_d und die Austauschwechselwirkung J innerhalb des PP-Paares berücksichtigt werden. Aufgrund der bereits diskutierten ausschließlichen Berücksichtigung des Lochpolarons im TEP-Mechanismus werden nur das Hyperfeinfeld $B_{\text{hf},h}$ und der g -Faktor g_h des Lochpolarons in der Simulation des TEP-Mechanismus betrachtet, wobei zusätzlich die Größe des Hyperfeinfelds des Triplettezzitons $B_{\text{hf},\mathbb{T}}$ sowie dessen g -Faktor $g_{\mathbb{T}}$ berücksichtigt werden. Weitere Simulationsparameter sind neben der

Nullfeldaufspaltung des Triplettexzitons (D_{zfs} , E_{zfs}) die Dipol-Dipol-Wechselwirkung D_{TEP} und die Austauschwechselwirkung J_{TEP} innerhalb des TEP-Paares. Zusätzliche Simulationsparameter beider Mechanismen sind die Amplitude und Frequenz der RF-Anregung, wobei die Frequenz ein experimenteller Parameter ist und auf 280 MHz festgelegt wird, während die Größe der RF-Amplitude außerhalb des Regimes der Leistungsverbreiterung kein kritischer Parameter der Simulation ist und auf 20 μ T festgelegt wird, was im Bereich der abgeschätzten \mathbf{B}_1 -Amplitude des Messaufbaus liegt. Für Emittiermaterialien auf Basis von Phenazin mit ähnlicher Struktur wie das in der Arbeit verwendete DMDB sind Nullfeldaufspaltungsparameter von $D_{zfs} = 72$ mT und $E_{zfs} = 9,4$ mT durch zeitaufgelöste EPR bestimmt worden [215], weshalb diese Werte auch als Startpunkt der Parameterbestimmung in der Simulation verwendet werden, obwohl den Nullfeldaufspaltungsparametern aufgrund der ausbleibenden Triplettexzitonresonanz nur eine untergeordnete Rolle zukommt (siehe Kapitel 2.3.3). Aufgrund der imperfekten Kalibrierung des Magnetfelds im Experiment ist ein Magnetfeldoffset als Simulationsparameter zur Kompensation des Fehlers nötig, wobei dieser ebenfalls eine Bestimmung der absoluten Werte der g -Faktoren verhindert, sodass nur der Unterschied zwischen den g -Faktoren eine relevante Größe darstellt.

a)	$B_{hf,e}$	$B_{hf,h}$	$B_{hf,T}$	D_d	J	g_e	g_h	g_T	D_{zfs}	E_{zfs}	b)	σ_1	σ_2	A_2/A_1
δG_Φ	0,94	0,35	-	0,20	0,02	2,01902	2,03553	-	-	-	δG_Φ	0,95	0,36	1,03
δG_T	1,82	0,44	-	0,22	0,02	2,03719	2,03719	-	-	-	δG_T	1,85	0,45	1,04
$\delta \Gamma_\Phi$	-	0,355	0,60	0,26	0,05	-	2,0403	2,0403	75	9,75	$\delta \Gamma_\Phi$	0,39	-	-

Abbildung 5.18: a) Simulationsparameter der magnetfeldabhängigen Generationsraten der Matrix- (δG_T) und Emittertripletts (δG_Φ) sowie deren Entvölkerungsrate ($\delta \Gamma_\Phi$). Bis auf die g -Faktoren sind alle Parameter in Einheiten von Millitesla angegeben. b) Extrahierte Standardabweichungen σ_1 und σ_2 in Millitesla sowie das Flächenverhältnis A_2/A_1 der Gaußanpassung aus Abb. 5.17.

Um die Linienform der Simulationsergebnisse zu verdeutlichen, sind jeweils Anpassungen an Gaußkurven gezeigt, die durch eine nichtlineare Anpassung mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate realisiert wurden. Dabei stellen die Standardabweichungen σ_1 und σ_2 der Gaußfunktionen sowie deren Flächenverhältnis A_2/A_1 die relevanten Parameter dar. Die Simulation der magnetfeldabhängigen Generationsraten ist dabei durch eine Superposition zweier Gaußkurven beschreibbar, wobei das Flächenverhältnis der beiden Gaußkurven nahezu eins ergibt (siehe Abb. 5.18b), was auf den Einfluss der Magnetresonanz auf das PP-Paar zurückzuführen ist, bei dem die Konstituenten aufgrund des nahezu identischen g -Faktors nicht selektiv adressiert werden können. Durch Wechselwirkung zwischen den Paarkonstituenten wird die Linienform auch durch die Dipol-Dipol- und Austauschwechselwirkung beeinflusst, womit eine Modellierung anhand einer Superposition zweier Gaußkurven unzureichend ist. Im typischen Parameterregime des PP-Mechanismus ($B_{hf,\mu} \approx 1$ mT und $D_d, J \lesssim 0,5$ mT) ist dieser Einfluss allerdings gering, sodass sich die Linienform näherungsweise durch die Superposition zweier Gaußkurven mit gleicher Fläche beschreiben lässt. Somit stellen die extrahierten Standardabweichungen der Gaußfunktionen die Größe der Hyperfeinfelder dar, die als Simulationsparameter eingegeben wurden. Weiter ist aufgrund des kleinen, strukturlosen Residuums deutlich, dass die Simulationsergebnisse durch eine Superposition zweier Gaußkurven modelliert werden können. Für die Simulationsergebnisse von δG_T ist ein deutlicher Unterschied der Resonanzpositionen der beiden Gaußfunktionen zu identifizieren, der auf den Einfluss der transversalen Hyperfeinfelder (siehe Kapitel 2.3.2) zurückzuführen ist, wobei die Verschiebung für δG_T aufgrund der stark unterschiedlichen Hyperfeinfelder von Elektron- und Lochpolaron deutlich größer als im Fall von δG_Φ ist.

Das Residuum in Abb. 5.17 zeigt die deutlich von einer gaußförmigen Funktionalität abweichende, durch den TEP-Mechanismus hervorgerufene Resonanzkurve, sodass auch die extrahierte Standardabweichung am stärksten vom Parameter der Simulation abweicht. Diese Abweichung ist auf die in der Gaußanpassung nicht berücksichtigte Resonanz des Triplettexzitons zurückzuführen, die obgleich der scheinbar vernachlässigbaren Größe (siehe Kapitel 2.3.3) die Anpassungsergebnisse modifiziert. Abhängig von den elektrischen Eigenschaften des Bauteils ist das beteiligte Polaron im TEP-Mechanismus entweder das Elektron- oder das Lochpolaron, wobei im Fall des hier betrachteten Bauteils CBP:DMDB davon auszugehen ist, dass aufgrund der primär lochleitenden Eigenschaft des CBP das Lochpolaron die Resonanz hervorruft [185].

5.2.4 Anpassung der Simulation an die experimentellen Daten

Die Analyse der Phasenlage und der Magnetfeldabhängigkeit der Raten der vorigen beiden Abschnitte erlaubt die Datenanalyse der experimentell bestimmten ODMR-Signale, wobei die Parameter des PP- und TEP-Mechanismus hinsichtlich der Übereinstimmung von theoretischen Simulationsergebnissen und den experimentellen Daten angepasst werden. Dabei werden auch die beteiligten Rekombinationsraten Γ_Φ und Γ_\top sowie die Energietransferrate α_F bestimmt, die das Verhältnis der In- und Außer-Phase-Komponenten der ODMR-Signale festlegen.

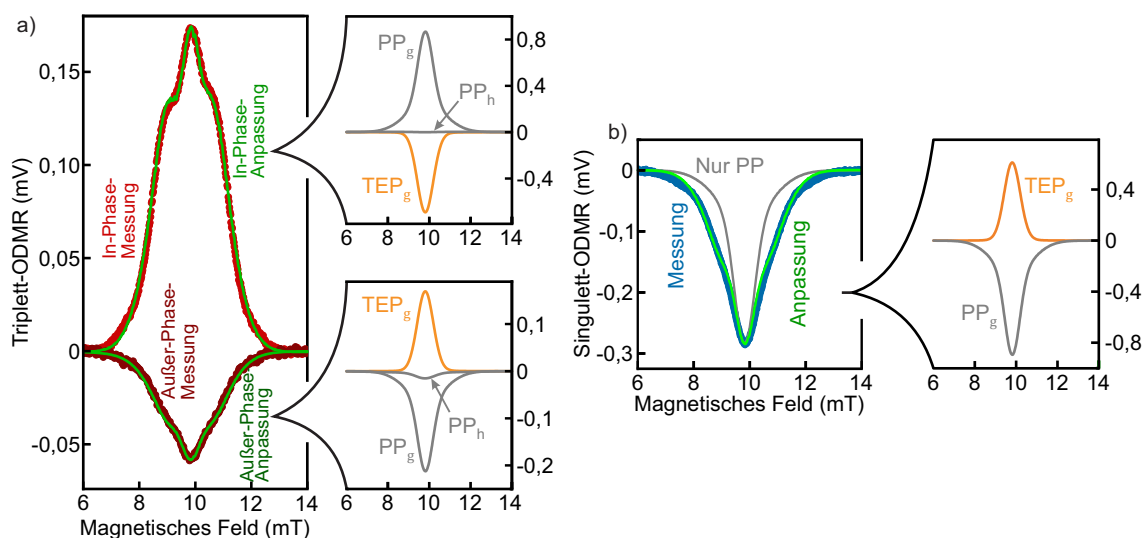


Abbildung 5.19: a) Experimentell bestimmtes Triplett-ODMR-Signal aus Abb. 5.14 mit Anpassung an die Simulationsergebnisse aus Abb. 5.17 unter Bestimmung der Skalierungsfaktoren aus Gl. 5.6. Die roten Kurven stellen die In- und Außer-Phase-Komponenten der Messung dar, während die grünen Linien die Anpassung darstellen. Daneben sind die einzelnen Beiträge durch den PP-Mechanismus auf der Matrix ($PP_h \propto \delta G_\top$), dem Emitter ($PP_g \propto \delta G_\Phi$) und durch den TEP-Mechanismus ($TEP_g \propto \delta \Gamma_\Phi$) dargestellt. b) Anpassung an die experimentellen Daten des Singulett-ODMR-Signals mit Beiträgen des PP-Mechanismus auf dem Emitter und des TEP-Mechanismus, wobei sich im Vergleich zu a) die Beiträge nur in ihren Skalierungsfaktoren unterscheiden. Zusätzlich ist die Liniennform durch den PP-Mechanismus in Grau dargestellt, der die gemessenen Daten nicht reproduzieren kann.

Die in Abb. 5.19a gezeigte beste Übereinstimmung zwischen Modell und experimentellen Daten der Triplett-ODMR-Signale wurde durch die Parameter der PP- und TEP-Komponenten in Abb. 5.18a erreicht. Dabei ergeben die Anpassungen leicht unterschiedliche g -Faktoren für den PP-Mechanismus auf dem Emitter, die durch unterschiedliche elektro-

nische Strukturen der beiden polaronischen Zustände, die damit leicht unterschiedliche SOC-Korrekturen erfahren, hervorgerufen werden können. Dieser g -Faktorunterschied wurde bereits in der Literatur an polymerbasierten OLEDs beobachtet [129], wobei im Fall des phosphoreszierenden DMDBs der Einfluss des SOC noch stärker hervortreten sollte. Die spezifische Struktur des Triplett-ODMR-Signals verursacht eine starke Einschränkung des Parameterbereichs für die TEP- und PP-Komponenten, sodass die Parameter eindeutig bestimmt werden können, wobei die Skalierungsfaktoren der In- und Außer-Phase-Komponenten aus Gl. 5.6 numerisch während des Anpassungsverfahrens bestimmt wurden. Die ausschließliche Kopplung des TEP-Mechanismus an die Rekombinationsrate des Emittertripletts Γ_Φ erlaubt die Bestimmung der bisher unbekanntenen Lebenszeit des Emittertripletts τ_Φ , die

$$\tau_\Phi = \frac{1}{\Gamma_\Phi} = \frac{1}{2,4 \text{ kHz}} = 416 \text{ } \mu\text{s} \quad (5.14)$$

beträgt und damit deutlich kürzer als die durch die EL-Lebenszeitmessung in Abb. 5.1 gemessene Lebenszeit von ca. 100 ms ist. Aufgrund des verschwindend geringen Beitrags des PP-Mechanismus auf der Matrix ist die Bestimmung von Γ_\top anhand der ODMR-Spektren nicht eindeutig möglich, sodass nur die wesentlich kleinere Größe von Γ_\top im Vergleich zur Modulationsfrequenz $\omega = 584 \text{ Hz}$ darstellbar ist. Aufgrund der Beteiligung der Energietransferrate α_F zwischen Matrix- und Emittertripletts stellt Γ_\top nicht die Lebenszeit der Matrixtripletts in Isolation dar, sodass das erhaltene Ergebnis konsistent mit der in der Literatur angegebenen Lebenszeit der Matrixtripletts von $> 1 \text{ s}$ [185] ist. Obgleich des geringen Einflusses des PP-Mechanismus auf der Matrix ist dieser aufgrund der abweichenden zeitlichen Dynamik für den Unterschied der Linienform des Triplett-ODMR-Signals in In- und Außer-Phase-Komponente verantwortlich, sodass ohne diese Komponente die Linienform der In- und Außer-Phase-Komponenten im Regime der im Experiment verwendeten Modulationsfrequenz identisch wäre. Weiter ist der relative Einfluss des PP-Mechanismus auf der Matrix im Vergleich zum PP-Mechanismus auf dem Emitter nicht auf die Ergebnisse der MEL-Messungen in Kapitel 5.1 übertragbar, da aufgrund der fehlenden Lock-in-Detektion die Rekombinationsraten Γ_Φ und Γ_\top nicht auf dieselbe Weise in die Skalierung der MEL-Signale eingehen.

Aufgrund der verschwindend geringen Außer-Phase-Komponente des Singulett-ODMR-Signals, die der kurzen Lebenszeit der Singulettexzitonen geschuldet ist, kann die Anpassung nur an die In-Phase-Komponente (siehe Abb. 5.19b) erfolgen, sodass kein direkter Zugriff auf die beteiligten Rekombinationsraten möglich ist. Durch die zusätzlich kurze Lebenszeit des Singulettexzitons auf der Matrix [65, 185] kann der Energietransfer von Matrix auf Emitter vernachlässigt werden. Somit besteht die Singulett-ODMR nur aus der PP-Komponente auf dem Emitter, während diese dennoch keine ausreichende Beschreibung der Singulett-ODMR darstellt, was im Vergleich der grauen zur blauen Kurve in Abb. 5.19b dargestellt ist. Dies resultiert nicht aus der spezifischen Parameterwahl des PP-Mechanismus, sondern spiegelt die Nichtbeschreibbarkeit der Singulett-ODMR durch eine Superposition zweier Gaußkurven mit Flächenverhältnis gleich eins wider (siehe Diskussion in Kapitel 5.2.3). Dahingegen ist die Linienform der Singulett-ODMR durch eine Überlagerung der PP- und TEP-Komponente beschreibbar, wobei Letztere einen signifikanten Beitrag zum Signal darstellt. Der zugrunde liegende Mechanismus ist auf die in Kapitel 2.4.2 diskutierte TEP-Aufkonversion zurückführbar, wobei sich die Magnetfeldabhängigkeit bis auf einen Skalierungsfaktor identisch zur TEP-Komponente des Triplett-ODMR-Signals verhält. Hervorzuheben ist dabei der *identische* Parametersatz der PP- und TEP-Komponenten für die Anpassung der Singulett- und Triplett-ODMR-Signale, die sich ausschließlich durch die Skalierungsfaktoren unterscheiden. Die Unterschiede in den Linienformen resultieren daher aus der unterschiedlichen Effizienz des Aufkonversionsprozesses im Vergleich zum Quenchingprozess, die aus der unterschiedlichen energetischen Lage der Singulett- und

Triplettzustände resultiert. Während die Aufkonversion einen endothermen Prozess darstellt, führt der Quenchingprozess zu einem Energieübertrag auf das beteiligte Polaron.

5.2.5 Elektrisch detektierte Magnetresonanzspektren

Parallel zur Detektion der ODMR wurde die Änderung des Widerstands aufgrund der RF-Anregung untersucht, wobei diese als elektrisch detektierte Magnetresonanz (EDMR) bezeichnet wird und im Fall des im Experiment verwendeten Konstantstrombetriebs durch die Aufnahme der Betriebsspannung realisiert wurde.

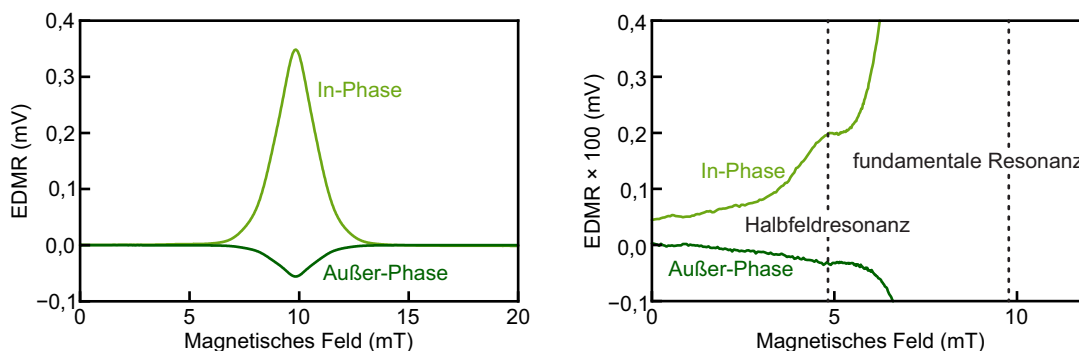


Abbildung 5.20: In- und Außer-Phase-Komponente des EDMR-Signals einer DMDB-basierten OLED bei einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$. Die linke Abbildung zeigt die Änderung der Betriebsspannung und die somit dazu proportionale Änderung des Widerstands der OLED in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Analog zu den ODMR-Signalen gelingt die Detektion des EDMR-Signals durch Lock-in-Detektion mit identischen experimentellen Parametern. Die rechte Abbildung zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des EDMR-Signals, wobei eine Resonanz bei halbem Feld der fundamentalen Resonanz zu erkennen ist.

Bei Betrachtung der In-Phase-Komponente des EDMR-Signals in Abb. 5.20 ist eine resonante Erhöhung des Widerstands erkennbar, während die Außer-Phase-Komponente eine ungefähr um einen Faktor vier reduzierte, negative Amplitude aufweist. Der vergrößerte Bereich auf der rechten Seite der Abbildung zeigt eine Resonanz bei halbem Feld der fundamentalen Resonanz mit einer dazu ungefähr 200-fach reduzierten Amplitude, wobei dieses Signal auch in der Außer-Phase-Komponente schwach ausgeprägt erscheint. Eine Einschätzung der Phasenlage dieser Halbfeldresonanz im Vergleich zur fundamentalen Resonanz ist daher nicht möglich, wobei dies auch dem signifikanten Beitrag der fundamentalen Resonanz im Bereich der Halbfeldresonanz geschuldet ist.

Analog zur Situation der ODMR ist das Vorzeichen der In-Phase-Komponente des EDMR-Signals im Vergleich zum Effekt des Magnetowiderstands (siehe Abb. 5.3) invertiert, was wiederum auf die Erhöhung der Mischrate zwischen den PP-Zuständen zurückzuführen ist, die im Fall des EDMR-Signals zu einer Erhöhung des Widerstands führt. Die erhöhte Rekombination zu Exzitonen aufgrund der höheren Mischrate verringert die Anzahl der dissoziierenden PP-Zustände, wodurch eine Verringerung der Ladungsträgerdichte im Bauteil und damit eine Erhöhung des Widerstands resultiert. Analog zur Diskussion der statischen Magnetfeldeffekte (siehe Kapitel 5.1) weist das Vorzeichen des EDMR-Signals auf einen größeren Unterschied der Rekombinationsraten im Gegensatz zu den Dissoziationsraten von singulett- und triplettartigen PP-Zuständen hin. Im Gegensatz zur ODMR ist neben der fundamentalen Resonanz durch eine $g = 2$ -Spinspezies bei 10 mT auch eine Resonanz bei 5 mT zu identifizieren, die im Weiteren als Halbfeldresonanz bezeichnet wird. In der Literatur wurden bereits einige Halbfeldresonanzen in EDMR- und ODMR-Signalen in organischen Halbleitern beobachtet [37, 125, 216, 217]. Dabei werden diese in der Regel

mit einer Resonanz des Triplettexzitons in Verbindung gebracht [37, 104]. Diese Art der Halbfeldresonanz entsteht dabei durch einen Übergang zwischen T_+ - und T_- -Zustand des Triplettexzitons, der durch eine Änderung der magnetischen Quantenzahl $\Delta m_S = \pm 2$ charakterisiert ist. Dabei wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung die Auswahlregel des magnetischen Übergangs von $\Delta m_S = \pm 1$ aufgeweicht, da m_S keine gute Quantenzahl des Systems darstellt [104]. Allerdings ist im Fall einer im Vergleich zur Nullfeldaufspaltung kleineren RF-Anregungsenergie $h f_{\text{rf}}$ die Resonanz des Triplettexzitons nicht auflösbar (siehe Kapitel 2.3.3) [104, 132], sodass eine Beteiligung des Triplettexzitons an der beobachteten Halbfeldresonanz auszuschließen ist. Die hier im Experiment beobachtete Halbfeldresonanz muss demnach durch eine schwach dipol-dipol-gekoppelte Spezies hervorgerufen werden, sodass die Halbfeldresonanz im Regime der hier verwendeten Anregungsfrequenz auflösbar ist, während die Auswahlregel von $\Delta m_S = \pm 2$ aufgeweicht ist [218, 219]. In d-MEH-PPV wurde in einem ähnlichen Parameterregime bereits eine Halbfeldresonanz beobachtet [125], die auf einen Übergang zwischen dem schwach gekoppelten, triplettartigen T_+ - und T_- -Zustand des PP-Paares zurückgeführt wurde, wobei der damit einhergehende Einfluss auf den Widerstand allerdings unklar ist, denn in den bisherigen Betrachtungen des PP-Prozesses ist der Übergang zwischen den T_+ - und T_- -Zuständen mit keiner Änderung der PP-Populationen und somit auch mit keiner Änderung des Widerstands verbunden. Weiter sind die T_+ - und T_- -Zustände des PP-Paares aufgrund der fehlenden Spinpolarisation gleichbesetzt, sodass eine Populationsänderung ausschließlich durch unterschiedliche Rekombinations- oder Dissoziationsraten dieser beiden Zustände hervorgerufen werden kann. Dieses Argument wurde in [125] ausführlich diskutiert und kann durch die unterschiedlichen Triplettwellenfunktionen plausibel gemacht werden. Es sei weiterhin angemerkt, dass die Halbfeldresonanz in der Literatur oft als Hinweis auf die Beteiligung von Triplettexzitonen an den Bauteileigenschaften, wie durch den TEP- und den TTA-Mechanismus, interpretiert wird [34, 37], während die hier beobachtete Halbfeldresonanz diese Interpretation allerdings nicht zulässt, obwohl die Beteiligung des TEP-Mechanismus in der fundamentalen Resonanz dies nahelegen würde.

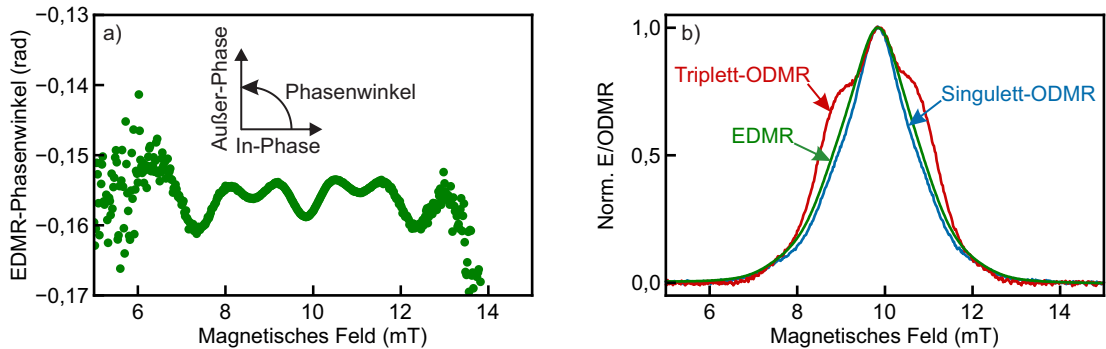


Abbildung 5.21: a) Phasenlage des EDMR-Signals aus Abb. 5.20 in Abhängigkeit des angelegten Magnetfelds. Die Definition der Phasenlage, wie sie aus den In- und Außer-Phase-Komponenten der EDMR-Signale extrahiert wurde, ist im Einschub gezeigt. b) Normiertes EDMR-Signal im Vergleich zu den normierten Singulett- und Triplett-ODMR-Signalen aus Abb. 5.14, wobei die gezeigten Daten jeweils die In-Phase-Komponenten der Signale darstellen.

Zur Analyse des Unterschieds zwischen In- und Außer-Phase-Komponente wird die Phasenlage des EDMR-Signals berechnet und in Abb. 5.21a dargestellt, wobei die Phasenlage bei identischer Magnetfeldabhängigkeit konstant wäre und das Verhältnis der Amplituden der In- und Außer-Phase-Komponenten quantifiziert. Die deutliche Magnetfeldabhängigkeit der Phasenlage in der Abbildung weist allerdings auf eine Beteiligung von unterschiedlichen Prozessen hin, wobei im Rahmen der Diskussion der Triplett-ODMR diese

Unterschiede durch die Beteiligung von Matrix- und Emitter-PP-Prozessen rationalisiert wurden. Eine quantitative Interpretation der Phasenlage ist allerdings schwierig, da die Zeitdynamik der Widerstandsänderung auch von makroskopischen Bauteilparametern und der experimentellen Realisierung der Spannungsmessung abhängig ist.

Eine erste Analyse der EDMR-Linienform ist anhand des Vergleichs der Linienformen zwischen ODMR und EDMR durchführbar, weshalb Abb. 5.21b das normierte In-Phase-EDMR-Signal zusammen mit den normierten Singulett- und Triplett-ODMR-Signalen aus Abb. 5.14 darstellt. Dabei ist der deutliche Unterschied der Linienformen der drei Signale zu identifizieren, wobei die Unterschiede der ODMR-Linienformen bereits in Kapitel 5.2.4 ausführlich diskutiert wurden und durch den Einfluss des Matrix-TEP-Mechanismus und des Matrix-PP-Mechanismus begründet wurden. Der TEP-Mechanismus ist dabei in der Literatur schon häufig zur Erklärung der Linienform der EDMR-Signale herangezogen worden [34, 37, 102, 158], während zudem auch ein Einfluss des PP-Mechanismus auf der Matrix zu erwarten ist, dessen Beteiligung sowohl durch die Phasenlage des EDMR-Signals als auch die Betrachtung des Magnetowiderstands in Kapitel 5.1 motiviert ist. Für die quantitative Analyse des EDMR-Signals ist ein Modell des Ladungstransports im Bauteil nötig, das die aus dem PP-Mechanismus und dem TEP-Mechanismus resultierenden Änderungen der Populationen der Exzitonen und Polaronen mit der Leitfähigkeit des Bauteils verknüpft [220, 221]. Diese Betrachtung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, weshalb die Diskussion der EDMR-Linienform nicht weiter vertieft wird.

5.3 Einfluss der Hyperfeinfelder auf Magnetresonanzspektren

Die E- und ODMR-Messungen in organischen Halbleitern eröffnen die Möglichkeit zur Bestimmung der Hyperfeinfeldkopplung, die als Linienverbreiterungsmechanismus in die Form der Magnetresonanzspektren eingeht, wobei in der Literatur gezeigt wurde, dass die Breite der Resonanzlinien durch die Deuterierung des Materials beeinflusst werden kann [23, 24, 166]. Bereits in Kapitel 5.1.5 wurde der Einfluss der Deuterierung auf die Linienform der Magnetowiderstands- und -elektrolumineszenzspektren diskutiert und es wurde ein unterschiedlicher Einfluss der Matrix- bzw. Emitterdeuterierung auf die Linienform der Spektren gezeigt. Im Vergleich zu den oben erwähnten Arbeiten ist die deuterierungsabhängige Änderung der Linienform deutlich schwächer ausgeprägt, was möglicherweise auf die Beteiligung von Stickstoffatomen an der Hyperfeinkopplung zurückzuführen ist. In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Deuterierung direkt durch die Untersuchung der Linienform der E- und ODMR-Spektren dargestellt werden, wobei erste Untersuchungen bereits im Rahmen der Masterarbeit des Autors durchgeführt wurden [169]. Die darin angestellte Interpretation der Ergebnisse ist aufgrund der zu diesem Zeitpunkt fehlenden Simulationsergebnisse fehlerhaft und wird daher mit dem Hintergrund der bisher diskutierten Ergebnisse erneut durchgeführt.

5.3.1 Probe-zu-Probe Variation und zeitlicher Drift

Eine der großen Herausforderungen bei der Analyse der Linienformen der E- und ODMR-Signale ist die Variation ihrer Linienform in Abhängigkeit von der verstrichenen Betriebszeit sowie die Probe-zu-Probe-Variation baugleicher Proben. Die in Kapitel 5.2.4 angestellte Analyse stellt die ODMR-Linienform als Überlagerung des TEP- und PP-Mechanismus dar, wobei das Verhältnis der beiden Mechanismen einen durch die Anpassung definierten freien Parameter darstellt. Im Folgenden wird die Zeit- bzw. Probe-zu-Probe-Variation der Linienform der E- und ODMR-Signale mit einer Änderung dieses Verhältnisses in Verbindung gebracht, sodass keine Änderung der Simulationsparameter nötig ist. Die somit scheinbare

Änderung der Resonanzlinienbreite ist damit abseits einer Änderung der zugrundeliegenden Hyperfeinfelder darstellbar, sodass die weitere Analyse des Deuterierungseinflusses ermöglicht wird.

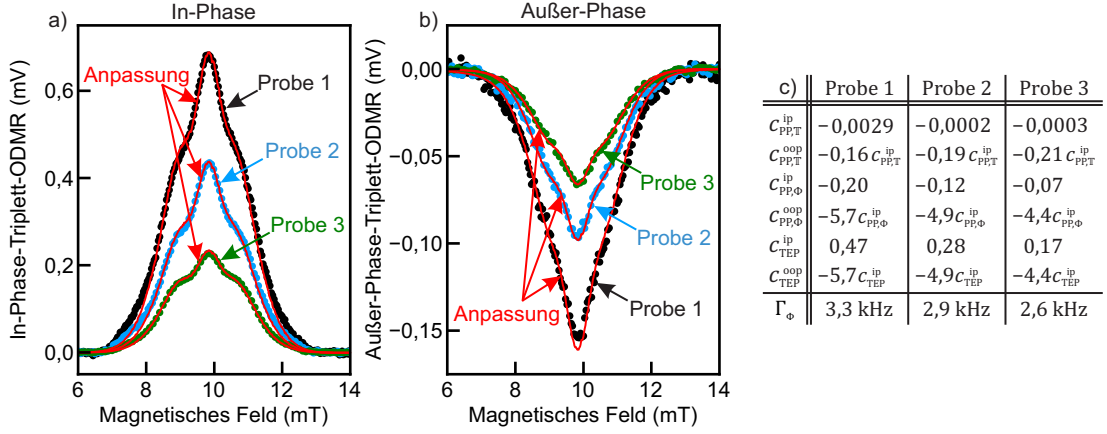


Abbildung 5.22: Probe-zu-Probe-Variation der Triplet-ODMR-Linienform. a) In-Phase-Signal für drei verschiedene Proben (Punkte) zusammen mit der Anpassung an die Simulationsergebnisse (Linien). b) Zugehörige Außer-Phase-Signale (Punkte) mit Anpassung (Linien). c) Für die Anpassung verwendete Skalierungsfaktoren mit Definition wie in Gl. 5.9, mit zusätzlich aus dem Verhältnis der Skalierungsfaktoren berechneter Rekombinationsrate des Emittetripletts Γ_Φ .

Die relative Beteiligung des PP-Mechanismus auf dem Emittter δG_Φ und auf der Matrix δG_T sowie des TEP-Mechanismus $\delta \Gamma_\Phi$ ist anhand von Gl. 5.9 quantifizierbar. Obwohl diese Beiträge direkt mit den Rekombinationsraten der Exzitonen und der Modulationsfrequenz verbunden sind (siehe Kapitel 5.2.3), sind die Beiträge δG_Φ , δG_T und $\delta \Gamma_\Phi$ nur bis auf einen zusätzlichen magnetfeldunabhängigen Faktor bestimmbar, wonach nur das Verhältnis der Skalierungsfaktoren

$$\begin{aligned}
 \frac{c_{PP,T}^{ip}}{c_{PP,T}^{oop}} &= -\frac{\Gamma_\Phi \Gamma_T - \omega^2}{\omega(\Gamma_\Phi + \Gamma_T)} \\
 \frac{c_{PP,\Phi}^{ip}}{c_{PP,\Phi}^{oop}} &= -\frac{\Gamma_\Phi}{\omega} \\
 \frac{c_{TEP,\Phi}^{ip}}{c_{TEP,\Phi}^{oop}} &= -\frac{\Gamma_\Phi}{\omega}
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

direkt mit den Rekombinationsraten Γ_Φ und Γ_T sowie der Modulationsfrequenz ω in Verbindung gebracht werden kann. Abb. 5.22a zeigt die In-Phase-Triplet-ODMR-Signale für drei verschiedene Proben zusammen mit der Anpassung an die Simulationsergebnisse, wobei im Vergleich zur Anpassung der ODMR in Abb. 5.19 ausschließlich die Skalierungsfaktoren der beteiligten Mechanismen variiert wurden, während die Parameter für die Berechnung von δG_Φ , δG_T und $\delta \Gamma_\Phi$ unverändert bleiben. Zudem ist das Verhältnis der In- und Außer-Phase-Komponenten der Skalierungsfaktoren über Gl. 5.15 fest mit der Rekombinationsrate des Emittetripletts Γ_Φ und der Modulationsfrequenz ω verknüpft. Dabei ist vor allem das konstante Verhältnis der In- und Außer-Phase-Komponente des TEP- und des PP-Mechanismus auf dem Emittter für die jeweilige Probe hervorzuheben. Die verwendeten Skalierungsfaktoren sind in Abb. 5.22c dargestellt und zeigen unterschiedliche Werte für Γ_Φ zum Erreichen der besten Anpassung an die experimentellen Daten. Dabei nimmt die Rekombinationsrate für die Proben mit geringerer Amplitude der Triplet-ODMR ab.

Die Variation der Linienform in Abhängigkeit von der Betriebszeit der Probe zeigt dasselbe qualitative Verhalten, weshalb dieses nicht weiter analysiert wird. Auch die Variation der Singulett-ODMR-Linienform ist anhand der Änderung der Skalierungsfaktoren erklärbar. Zusammenfassend ist die Variation der Linienformen der ODMR-Signale mit einer Änderung der relativen Beiträge von TEP- und PP-Mechanismus sowie einer Änderung der radiativen Rekombinationsrate des Emittetripletts Γ_{Φ} verbunden. Diese Änderung ist möglicherweise auf eine Änderung der Defektdichte im Bauteil zurückzuführen, die sowohl die Rekombinationsrate des Emittetripletts als auch die Effizienz des TEP-Mechanismus beeinflussen kann.

5.3.2 E- und ODMR nach Matrix und/oder Emittendeuterierung

Kapitel 5.1.5 zeigt den unterschiedlichen Einfluss der Deuterierung von Matrix oder Emittter auf die MEL-Spektren, wobei eine quantitative Analyse der Linienform aufgrund des eingeschränkten Magnetfeldbereichs der Messung nicht möglich war. Daher soll im Folgenden der Einfluss der Hyperfeinfelder auf die Magnetfeldeffekte anhand der Linienform der E- und ODMR-Signale untersucht werden. Aufgrund der Analyse der Linienform der Magnetresonanzsignale in den vorigen Abschnitten kann der Einfluss der Hyperfeinfelder quantifiziert werden.

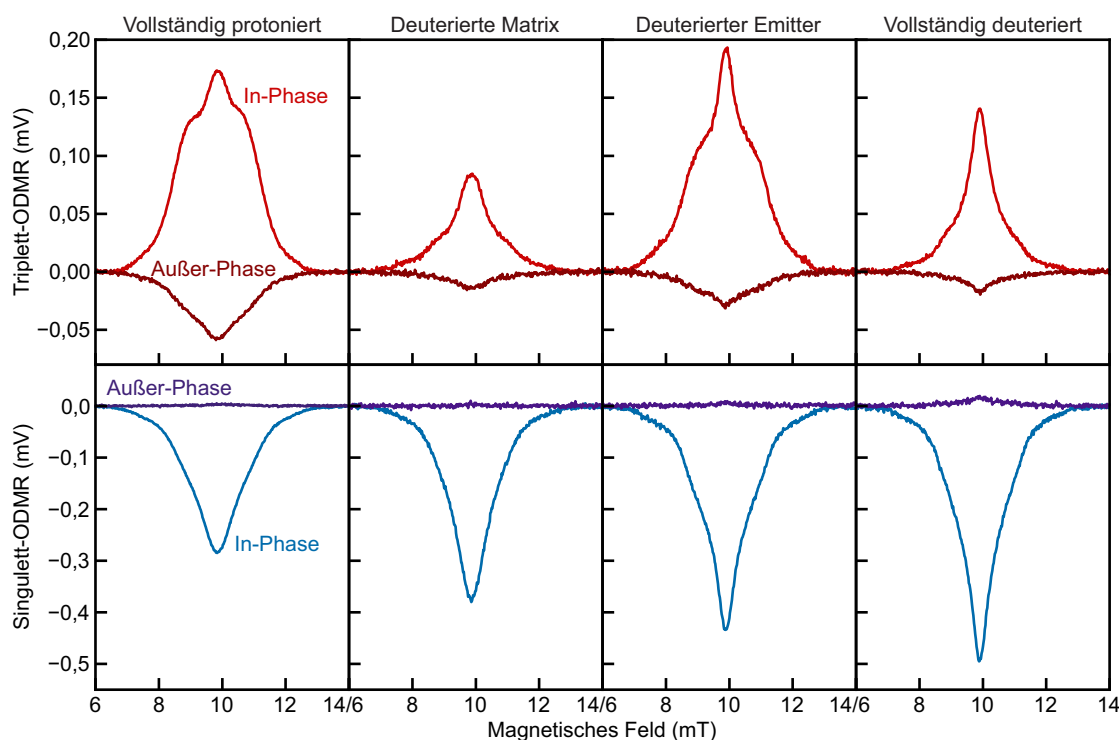


Abbildung 5.23: ODMR-Signale von DMDB-basierten OLEDs unter Deuterierung der Matrix und/oder des Emitters, wobei alle Messungen bei identischen Messparametern wie in Abb. 5.14 durchgeführt wurden. Von links nach rechts sind die Messungen einer vollständig protonierten Probe hCBP:hDMDB, einer Probe mit deuterierter Matrix dCBP:hDMDB, einer Probe mit deuteriertem Emittter hCBP:dDMDB und einer vollständig deuterierten Probe dCBP:dDMDB dargestellt. Die oberen Teilabbildungen zeigen die Triplett-ODMR-Signale, während die unteren die Singulett-ODMR-Signale darstellen.

Der Einfluss der Deuterierung auf die Singulett- und Triplett-ODMR-Signale ist in Abb. 5.23 dargestellt, wobei der kombinierte Einfluss der Hyperfeinfelder mit gleichzeitiger Änderung der relativen Beiträge der beteiligten Mechanismen (siehe Kapitel 5.2.4)

den direkten Vergleich zwischen den verschiedenen Deuterierungsgraden verkompliziert, weshalb ein Vergleich anhand der normierten Spektren, wie er in anderen Publikationen durchgeführt wird [23, 202], nicht möglich ist. Die Deuterierung führt zu einer Änderung der Signalamplitude der Triplet-ODMR, die für alle vier Signale unterschiedlich ist, wobei bei der Betrachtung des Zentrums der Resonanzkurve eine deutliche Verschmälerung der Resonanzkurve unter Deuterierung des Emitters zu erkennen ist. Eine ähnliche Beobachtung ist in der Singulett-ODMR anstellbar, wohingegen die Triplet-ODMR eine wesentlich stärkere Änderung der Linienform unter Deuterierung zeigt, was vor allem an der Schulterstruktur bei 9 mT und 11 mT zu identifizieren ist. Dabei ist diese Schulterstruktur auf die Beteiligung des TEP-Mechanismus zurückzuführen (siehe Kapitel 5.2.4) und deren Änderung ist mit einer Modifikation der relativen Beiträge des TEP-Mechanismus im Vergleich zum PP-Mechanismus verbunden (siehe Abb. 5.22).

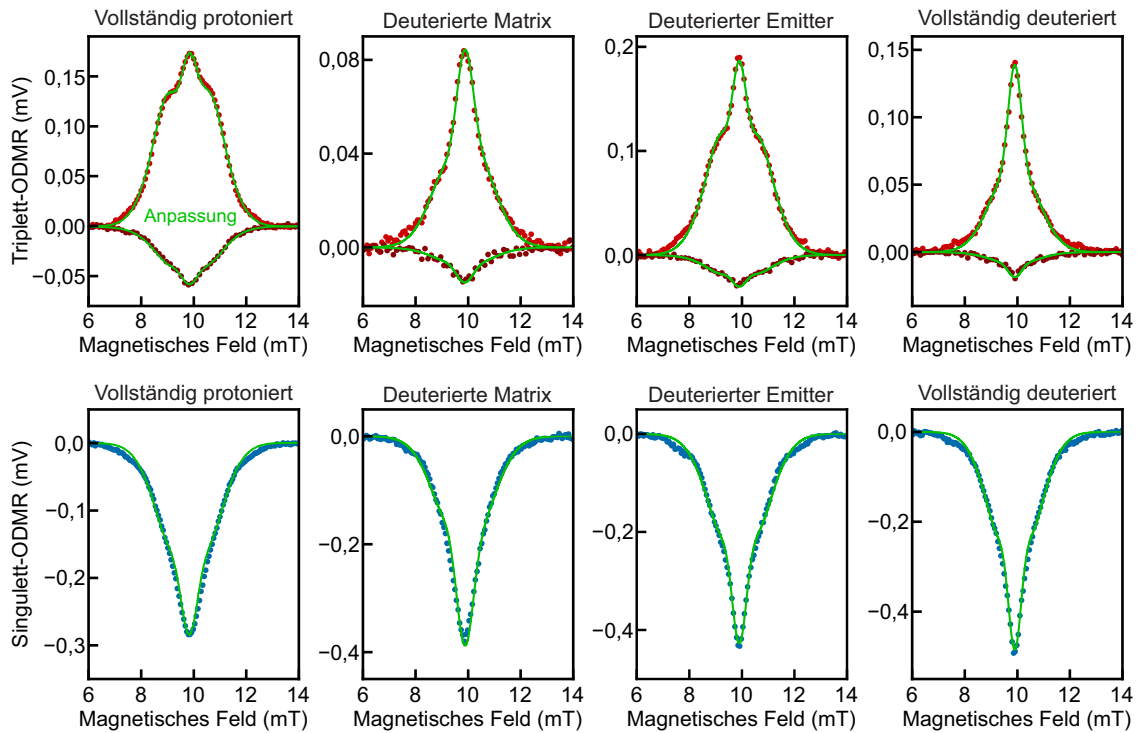


Abbildung 5.24: ODMR-Signale der DMDB-basierten OLEDs aus Abb. 5.23 (Punkte) zusammen mit der Anpassung an die Simulationsergebnisse beziehungsweise der Modellierung anhand der Gaußfunktionen (Linien). Die Parameter der Anpassung sind in Abb. 5.25 zusammengefasst. Für die jeweilige Deuterierung unterscheiden sich die Linienformen der In- und Außer-Phase-Triplet-ODMR sowie der Singulett-ODMR ausschließlich durch die Änderung der Skalierungsfaktoren.

Der quantitative Zugriff auf die Hyperfeinfelder gelingt durch die Analyse der Linienform anhand der Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.2.4. Aufgrund des erheblichen Zeitaufwands der Parameterbestimmung in der Simulation der PP- und TEP-Komponenten wird auf die Näherung in Abb. 5.18 zurückgegriffen, die die Ergebnisse der Simulation im hier vorliegenden Parameterregime mit Gaußfunktionen beschreibt. Die die Hyperfeinfeldverteilung darstellenden Standardabweichungen der Gaußfunktionen werden dabei hinsichtlich der Reproduktion der Messergebnisse angepasst, wobei ein konstantes Amplitudenverhältnis der beiden Gaußkurven der PP-Komponente angenommen wird (siehe Diskussion in Kapitel 5.2.3). An die ebenfalls anzupassenden Skalierungsfaktoren ist die Bedingung der identischen Phasenlage von TEP- und PP-Mechanismus (siehe Kapitel 5.2.2) geknüpft, sodass das Verhältnis der In- und Außer-Phase-Komponenten für die PP-Komponente

auf dem Emitter und die TEP-Komponente identisch ist. Weiter muss das jeweils zugehörige Singulett-ODMR-Signal durch den gleichen Parametersatz unter ausschließlicher Änderung der Skalierungsfaktoren beschreibbar sein. Diese Bedingungen schränken den vorerst groß wirkenden Parametersatz stark ein, sodass die erhaltenen Parameter eindeutig bestimmt werden können. Abb. 5.24 zeigt die Ergebnisse der Anpassung der ODMR-Signale aus Abb. 5.23 mit den in Abb. 5.25 zusammengefassten Parametern. Analog zu den Betrachtungen in Kapitel 5.2.4 ist der Beitrag der PP-Komponente auf der Matrix vor allem im In-Phase-Signal vernachlässigbar gering, sodass nur die Anpassung an die Außer-Phase-Komponente verbleibt, um die Parameter der PP-Komponente auf der Matrix zu bestimmen. Dabei wurde während des Anpassungsprozesses festgestellt, dass die schwache Signalintensität zu einer nicht eindeutig bestimmbarer Komponente des PP-Mechanismus auf der Matrix führt, sodass ausschließlich die Emitter-PP und die TEP-Komponente in der Tabelle in Abb. 5.25 dargestellt sind.

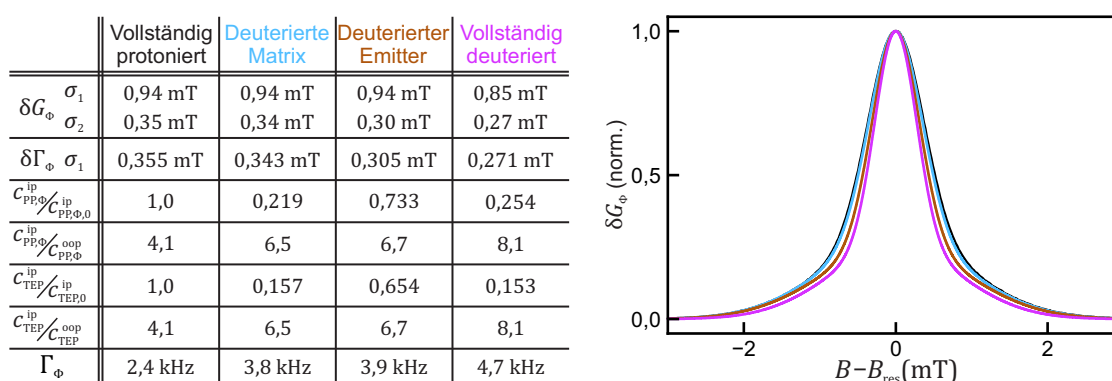


Abbildung 5.25: Anpassungsparameter der ODMR-Signale für verschiedene Deuterierungsgrade aus Abb. 5.24. Die Tabelle zeigt die Hyperfeinfeldverteilungen der PP-Komponente auf dem Emitter und der TEP-Komponente, die für die Anpassung der ODMR-Signale verwendet wurden. Zudem sind die Skalierungsfaktoren der In-Phase-Komponenten $c_{PP,\Phi}^{ip}$ und c_{TEP}^{ip} in Einheiten der Skalierungsfaktoren der vollständig protonierten Probe $c_{PP,\Phi,0}^{ip}$ und $c_{TEP,0}^{ip}$ angegeben. Weiter sind die Skalierungsfaktoren der Außer-Phase-Komponenten $c_{PP,\Phi}^{oop}$ und c_{TEP}^{oop} als Verhältnis zu den In-Phase-Komponenten gezeigt. Aus diesen wurde wiederum die Rekombinationsrate des Emittertripletts Γ_Φ extrahiert, die in der letzten Zeile dargestellt ist. Die rechte Abbildung zeigt die normierte Resonanzlinie der PP-Komponente auf dem Emitter für die verschiedenen Deuterierungen.

Die gute Reproduktion der Linienform der ODMR-Signale durch die Anpassung ist in Abb. 5.24 zu erkennen, wobei sowohl In- als auch Außer-Phase-Komponente der Triplet-ODMR sowie die Signale der Singulett-ODMR mit der Anpassung übereinstimmen. Anhand der Anpassungsparameter in der Tabelle in Abb. 5.25 ist der vernachlässigbare Einfluss der Matrixdeuterierung auf die Hyperfeinfelder der PP- und TEP-Komponente erkennbar, während die Emitterdeuterierung zu einer Reduktion des Hyperfeinfelds der dem Lochpolaron zugeschriebenen Komponente um etwa 14 % führt. Die Deuterierung von Matrix und Emitter resultiert in einer weiteren Reduktion des Hyperfeinfelds des Lochpolarons um etwa 24 %, während das Hyperfeinfeld des Elektronpolarons nun auch um ca. 10 % verringert wird. Um den Deuterierungseinfluss auf die Hyperfeinfeldverteilung der PP-Komponente zu verdeutlichen, ist im rechten Teil von Abb. 5.25 die normierte Linienform der PP-Komponente für die verschiedenen Deuterierungen graphisch dargestellt. Dabei wurde zur Vereinfachung der Darstellung die Resonanzposition auf null verschoben und die deutierungsabhängige Linienform des PP-Mechanismus ist im Vergleich zum im Experiment beobachteten Verhalten nur schwach ausgeprägt. Damit ergibt sich

der deutlich einflussreichere Unterschied in der Änderung des Verhältnisses von PP- und TEP-Komponente, das ebenfalls in der Tabelle in Abb. 5.25 dargestellt ist. Dabei ist eine Abnahme der Amplitude der TEP-Komponente im Vergleich zur PP-Komponente bei der Deuterierung von Emitter und/oder Matrix zu beobachten, was im Signal zu einer schwächer ausgeprägten Schulterstruktur und damit zu einer deutlichen Änderung der Form der Resonanzkurve führt. Zudem ist anhand des Verhältnisses der In- und Außer-Phase-Komponenten von TEP- und PP-Komponente die Rekombinationsrate des Emittertripletts Γ_{Φ} bestimmbar, die ebenfalls in der Tabelle dargestellt ist. Hier ist die Deuterierung des Emitters und der Matrix mit einer Zunahme der Rekombinationsrate verbunden, wobei diese bei vollständiger Deuterierung noch einmal stärker ausfällt.

Aufgrund der Einschränkung des Parameterraums aus den Vorkenntnissen der Linienform der ODMR-Signale durch die detaillierte Analyse in den vorangegangenen Kapiteln ist die Anpassung an das Modell obgleich der hohen Anzahl freier Parameter eindeutig möglich. Dabei ist die Bedingung an das Verhältnis der In- und Außer-Phase-Komponenten in der Anpassung der Triplet-ODMR-Signale mit einer deutlichen Einschränkung des Parameterraums verbunden, wobei zudem die extrahierten Hyperfeinfeldparameter auch die Anpassung der zugehörigen Singulett-ODMR-Signale ermöglichen. Weiter muss der Deuterierungseinfluss auf die Hyperfeinfelder des Polaronen im TEP-Mechanismus dem Einfluss auf das Hyperfeinfeld des Lochpolarons im PP-Mechanismus entsprechen, da beide Spezies fundamental identisch sind. Diese Einschränkungen führen zur eindeutigen Bestimmbarkeit der Parameter, womit die extrahierten Standardabweichungen als Hyperfeinfeldverbreiterung der jeweiligen Polaronenspezies interpretiert werden können. Der daraus extrahierte Deuterierungseinfluss auf die Hyperfeinfelder ist deutlich geringer als in anderen, polymerbasierten Materialien [23, 24]. Bei ausschließlichem Beitrag der Wasserstoffatome zum Hyperfeinfeld ist eine Reduktion der Hyperfeinfelder um einen Faktor von ungefähr 3,2 zu erwarten [222], was in dem hier vorliegenden System nicht beobachtet wird. Dabei ist die Beteiligung der Stickstoffatome im hier betrachteten System (siehe Kapitel 3.1.2), die ebenfalls zur Hyperfeinfeldverbreiterung beitragen und nicht durch die Deuterierung beeinflusst werden, als Grund dieser Abweichung zu identifizieren. Des Weiteren werden die Hyperfeinfelder des Elektronpolarons schwächer durch die Deuterierung beeinflusst als die des Lochpolarons, wobei zudem die Deuterierung der Matrix beinahe keinen Einfluss auf die Hyperfeinfelder zu haben scheint. Es entsteht die Hypothese der Lokalisation des Lochpolarons auf dem Emittermolekül, mit gleichzeitigem Aufenthalt des Elektronpolarons auf der Matrix, wobei dies im Widerspruch zum beinahe konstanten Hyperfeinfeld des Elektronpolarons bei der Matrixdeuterierung steht. Im Kontext des TEP-Prozesses ist die Lokalisation des Lochpolarons auf dem Emittermolekül auch unplausibel, da die Beobachtung des TEP-Prozesses durch die Verringerung der Phosphoreszenzintensität des Emitters ermöglicht wird. Demnach wäre die Situation so darstellbar, dass ein angeregtes Emittermolekül mit einem Lochpolaron auf dem benachbarten Matrixmolekül interagiert, wonach die Deuterierung der Matrix die Hyperfeinfelder der TEP-Komponente stärker beeinflussen sollte, was nicht in den Anpassungsergebnissen beobachtet wird. Daher ist keine widerspruchslöse Interpretation des Deuterierungseinflusses möglich.

Der in der Literatur diskutierte Zusammenhang zwischen Deuterierung und Degradation in Zusammenhang mit dem kinetischen Isotopeneffekt [223, 224] führt zu einer Beeinflussung der Defektdichte durch die Deuterierung. Dies ist mit der Beobachtung einer erhöhten Bauteillebenszeit deuterierter Materialien konsistent. Zudem ist zu erwarten, dass die Anzahl der Defekte im Material auch die Effizienz des TEP-Prozesses beeinflusst, da gefangene Ladungen in Defekten die angeregten exzitonischen Zustände möglicherweise effizienter auslöschen könnten, was mit einigen Beobachtungen in der Literatur übereinstimmt [225, 226]. Diese Überlegungen sind konsistent mit der Beobachtung, dass der relative Einfluss

des TEP-Mechanismus im Vergleich zum PP-Mechanismus bei der Deuterierung von Matrix und/oder Emitter abnimmt.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Magnetfeldspektroskopie in organischen Halbleitern, wobei der Schwerpunkt auf der Untersuchung spinabhängiger Prozesse in organischen Leuchtdioden (OLEDs) liegt. Aufgrund der direkten Kopplung des Spins der angeregten Zustände an die Energie und Dynamik der Rekombination ermöglicht die optische Spin-spektroskopie eine detaillierte Analyse der Spinzustandspopulation. Zur Untersuchung dieser Prozesse werden zwei grundlegende Methoden eingesetzt, die unter dem Oberbegriff der Magnetfeldspektroskopie zusammengefasst werden können: Einerseits werden der elektrische Widerstand und die Elektrolumineszenz (EL) unter dem Einfluss eines statischen Magnetfeldes gemessen, was als Magnetowiderstand (MR) bzw. Magnetoelktrolumineszenz (MEL) bezeichnet wird. Andererseits wird der Einfluss von Radiofrequenzstrahlung (RF-Strahlung) auf diese Größen untersucht, was den Methoden der Elektronenspinresonanz (ESR) sowie der elektrisch und optisch detektierten Magnetresonanz (EDMR und ODMR) entspricht. Die Arbeit gliedert sich in zwei Hauptteile: Der erste Teil widmet sich der Analyse der Magnetoelktrolumineszenz fluoreszierender Polymere im Bereich der Nullfeldaufspaltung der Triplettzustände bei kryogenen Temperaturen. Im zweiten Teil wird die Magnetfeldspektroskopie eines Materials untersucht, das sowohl fluoreszierende als auch phosphoreszierende Emission zeigt, sodass die Populationsdynamik sowohl der Singulett- als auch der Triplett-Exzitonen analysiert werden kann.

Vorangegangene Untersuchungen mit Hilfe der Magnetfeldspektroskopie an fluoreszierenden Materialien haben Effekte im Bereich der Hyperfeinfeldstärken [25, 26, 157, 181] und sehr großer Magnetfelder bis 8 T [128, 135, 143, 144] gezeigt. Dabei dominiert der Polaronpaarmechanismus den Niederfeldbereich bis ca. 30 mT, der eine durch geringe molekulare Ordnung verursachte Anisotropie der MEL und MR hervorruft [25, 181]. In großen Magnetfeldern und bei kryogenen Temperaturen ist eine Polarisierung der Elektronenspins sowie ein Mischprozess durch leicht unterschiedliche g -Faktoren, deren Abweichung durch SOC hervorgerufen wird, zu beobachten [143]. Die Untersuchung des Bereichs zwischen diesen Extremfällen, in dem komplexe, nichtmonotone Strukturen des Magnetfeldeffekts auftreten, ist Gegenstand von Kapitel 4. Einige der in diesem Kapitel diskutierten Messungen wurden bereits durch Dr. Tobias Scharff durchgeführt und analysiert [172], wobei eine zentrale Hypothese die starke räumliche Ordnung der Moleküle ist, die für die Erklärung der Ergebnisse innerhalb des Triplettexziton-Polaron-Mechanismus nötig ist. Aufgrund der dadurch erwarteten starken Anisotropie der Magnetfeldeffekte wurden diese in der vorliegenden Arbeit zusätzlich untersucht, wobei die Anisotropie nicht beobachtet werden kann, was den TEP-Mechanismus als Ursache der Schultern in der MEL ausschließt. Weiter widerspricht die fehlende Schulterstruktur des Magnetowiderstands dem Bild des TEP-Mechanismus, wonach ein deutlicher Effekt auf die Leitfähigkeit der Probe zu erwarten wäre. Deshalb wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Vagharsh Mkhitarian die Analyse der Daten vor allem hinsichtlich der Magnetfeldanisotropie fortgeführt und eine Übereinstimmung mit

dem TTA-Mechanismus gefunden. Auch in diesem Bild ist eine Winkelabhängigkeit der Magnetfeldeffekte zu beobachten, wohingegen die Hypothese der Ordnung der Moleküle auf eine Ordnung *zwischen* den annihilierenden Triplettzuständen reduziert wird. Die Ursache dieser Ordnung kann durch eine Winkelabhängigkeit der TTA-Effizienz zwischen den beteiligten Triplettzuständen plausibel gemacht werden, was schon in der Literatur diskutiert wurde [180]. Somit sind Strukturen der Triplettzustände in der MEL sichtbar, die sonst nur in kristallinen Systemen beobachtet werden, obwohl das vorliegende System beinahe amorph ist.

Abseits der nicht beobachtbaren Form der Anisotropie durch den TEP-Mechanismus ist vor allem in SY-PPV eine andere Form der Anisotropie deutlich ausgeprägt, die am stärksten in der MEL auftritt, während die MR beinahe isotrop erscheint. Demnach ist eine gewisse Ordnung der Moleküle im System gegeben, was hinsichtlich der bereits beobachteten Magnetfeldanisotropie im Niederfeldbereich [25, 181] plausibel erscheint, wobei die Anisotropie im Bereich der Schulterstruktur wesentlich stärker ausgeprägt ist als die Anisotropie im Niederfeldbereich. Weitere Untersuchungen der Magnetfeldanisotropie könnten durch eine zusätzliche Präparation der Emitterschicht geschehen, wobei eine Orientierung der Moleküle in der Emitterschicht durch Lösemitteldampfbehandlung [227] oder durch andere Strukturierungsmethoden [228, 229] erreicht werden kann.

Abseits des dominanten Einflusses von TTA auf den Magnetfeldeffekt der untersuchten Systeme ist eine Beteiligung des TEP-Mechanismus nicht vollständig auszuschließen, wobei Indizien einer Beteiligung in der MR zu finden sind, die auch eine Hochfeldstruktur aufweist. Eine Analysemöglichkeit, um den TTA- deutlich vom TEP-Mechanismus zu unterscheiden, ist in der Betrachtung der Ratengleichung (siehe Gl. 2.118) zu finden, die eine quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Triplettpopulation beschreibt. Bei Modulation der Triplettpopulation durch Modulation der Stromstärke (oder der Spannung) mit einer harmonischen Funktion ist durch die quadratische Abhängigkeit eine Verdopplung der Frequenz in der durch TTA entstehenden Fluoreszenz zu erwarten. Mittels Fouriertransformation oder Lock-in-Detektion ist die selektive Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit der Frequenzkomponenten möglich, wobei im idealen Fall die Magnetfeldabhängigkeit der TTA-Rate in der doppelten Modulationsfrequenz zu beobachten ist. Erste Versuche der Analyse mithilfe dieser Messtechnik sind im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls durchgeführt worden und sind im Anhang H beschrieben.

Mit Hilfe der Magnetresonanz ist zudem eine direkte Untersuchung der Triplettzustände möglich, wobei durch ein Nullfeldresonanzexperiment die Nullfeldaufspaltung der Triplettzustände bestimmt werden kann, wodurch beispielsweise die Hypothese der zwei unterschiedlichen Triplettpezies in SY-PPV bestätigt werden kann. Weiter ist die Identifikation der Spinspezies des Magnetfeldeffekts in der optisch und elektrisch detektierten Magnetresonanz möglich, wobei zeitaufgelöste Magnetresonanzmessungen zusätzlich die Dynamik der Triplettzustände auflösen können.

Die im ersten Teil von Kapitel 5 vertieften Untersuchungen der statischen Magnetfeldeffekte in dual-emittierenden DMDB-basierten OLEDs ergänzen vorangegangene Untersuchungen an diesem Emittermaterial, die bereits die Antikorrelation von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzintensität im Bereich kleiner Magnetfelder gezeigt [26, 155] und diese dem Polaronpaarmechanismus zugewiesen haben. Die hier vorgestellten Ergebnisse erweitern diese Untersuchungen um die genauere Analyse der Singulett- und Triplett-MEL sowie der MR, wobei das im Experiment beobachtete Verhältnis zwischen Singulett- und Triplett-MEL nicht dem durch das Polaronpaarmodell vorhergesagten Verhältnis entspricht. Die spezifische Deuterierung von Matrix und Emitter deutet zudem auf einen unterschiedlichen Einfluss der Hyperfeinfelder der Paarkonstituenten auf die Singulett- und Triplett-MEL hin. Weiter folgt aus der Untersuchung des USMFE, dass im Regime sehr kleiner Magnetfelder die Antikorrelation zwischen Singulett- und Triplett-MEL nicht mehr gegeben

ist. Auch die in diesem Regime angestellte Analyse der Winkelabhängigkeit der Magnetfeldeffekte ist durch eine fundamental unterschiedliche Funktionalität der Anisotropie in Singulett- und Triplettkanal gekennzeichnet. Die Ergebnisse deuten den Einfluss unterschiedlicher Prozesse in Singulett- und Triplett-MEL an, obgleich der dominierende Prozess auf den Polaronpaarmechanismus zurückgeführt werden kann. Mit Hilfe einer Simulation des USMFE im Dichtematrixformalismus konnte gezeigt werden, dass der Einfluss des Triplettexziton-Polaron-Mechanismus auf die Singulett- und Triplett-MEL im Bereich des USMFE vernachlässigbar klein ist. Damit wurde ein zusätzlicher Polaronpaarprozess auf der Matrix identifiziert, der aufgrund der langen Triplettlebenszeit durch Energietransfer auf das Emittermolekül in der Phosphoreszenz sichtbar wird. Allerdings ist weiterhin unklar, warum der Einfluss der Emitterkonzentrationsänderung auf das Amplitudenverhältnis von Singulett- und Triplett-MEL ausbleibt, der in der Energietransferhypothese zu erwarten wäre.

Der zweite Teil von Kapitel 5 untersucht die optisch und elektrisch detektierten Magnetresonanzspektren, wobei ein signifikanter Unterschied in der Linienform der Singulett- und Triplett-ODMR festgestellt wurde. Mit Hilfe von Simulationen im Dichtematrixformalismus wurde dieser einer Überlagerung von TEP- und PP-Mechanismus zugeschrieben. Aufgrund der Lock-in-Detektion ist die Bestimmung der Phasenlage des Signals möglich, sodass mit Hilfe eines Ratengleichungsmodells über die Magnetfeldabhängigkeit der Phasenlage der Einfluss des PP-Mechanismus auf der Matrix auf das Triplett-ODMR-Signal festgestellt werden konnte, wobei zusätzlich durch die quantitative Analyse des Signals die Phosphoreszenzlebenszeit des Emittertripletts bestimmt werden konnte. Durch eine Analyse der zeitlichen sowie bauteilabhängigen Variation der Linienform der ODMR-Signale konnte diese von einer Änderung der Hyperfeinfeldparameter entkoppelt werden, womit die Untersuchung des Deuterierungseinflusses von Matrix und Emitter auf die ODMR-Spektren ermöglicht wurde. Dabei stellt sich heraus, dass diese zwar von der Deuterierung beeinflusst werden, doch nicht in einer Stärke, wie sie in vorigen Arbeiten beobachtet wurde. Dabei rationalisiert der Einfluss der Stickstoffatome auf die Hyperfeinfeldverbreiterung diese Beobachtung. Die Untersuchung der EDMR führte zur Beobachtung einer Halbfeldresonanz, die aufgrund des Magnetfeldregimes und der dazu vergleichbar hohen Nullfeldaufspaltung nicht einem Übergang innerhalb des Triplettexzitons zugeordnet werden kann, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit durch einen Übergang innerhalb eines schwach gekoppelten triplettartigen Polaronpaars entsteht.

Eine Verbesserung der Analyse der Magnetresonanzspektren ist durch Hochfeldmagnetresonanz möglich, wobei zum einen die Resonanz des Triplettexzitons aufgelöst werden kann, sodass eine genaue Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter ermöglicht wird. Zum anderen können die in dieser Arbeit wegen der geringen g -Faktor-Variation konvolvierten Signalanteile bei der Hochfeldresonanz an unterschiedlichen Magnetfeldpositionen dargestellt werden, sodass deren getrennte Analyse möglich wird. Auch wäre die Beobachtung der Magnetresonanz in einem System mit festem Winkel des Magnetfelds zu den Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors von Interesse, wobei ein kristallines System die Beobachtung von Phosphoreszenz aufgrund von Konzentrationslöschung mit großer Wahrscheinlichkeit verhindert. So wäre die Untersuchung einzelner Moleküle, wie es in [162, 230, 231] durchgeführt wurde, von Interesse. In diesem Kontext könnte die Winkelabhängigkeit des TEP-Prozesses mit Hilfe zweier Moleküle, die entsprechend präpariert werden, untersucht werden. Die Analyse zeitaufgelöster Magnetresonanzspektren könnte außerdem die Untersuchung der Dynamik weiter verbessern, wobei eine Untersuchung der Spektren für verschiedene Zeiten nach der Anregung die Prozesse mit verschiedenen Zeitdynamiken voneinander trennen würde.

Hinsichtlich der eingangs erwähnten kohärenten Kontrolle von Spins wäre ein gepulstes Magnetresonanzexperiment von besonderem Interesse, bei dem die Rabi-Oszillation der

Spinzustände unter Hochfrequenz-(RF)-Anregung aufgelöst werden könnte. Derartige Experimente wurden in organischen Leuchtdioden (OLEDs) bereits im Rahmen von Magnetowiderstands- bzw. Magnetoleitfähigkeitsmessungen realisiert [37, 153]. Dem Autor sind jedoch bislang keine Untersuchungen bekannt, in denen die kohärente Spin-Kontrolle in OLEDs über die Elektrolumineszenz detektiert wurde, sodass dies einen vielversprechenden Ansatz für zukünftige Studien darstellt. Die optische Detektion einer solchen kohärenten Kontrolle konnte hingegen bereits in anderen organischen Systemen gezeigt werden [160, 232]. Darüber hinaus bietet das dual-emittierende Molekül DMDB die Möglichkeit, die kohärente Manipulation der Spins sowohl in Singulett- als auch in Triplettpopulationen zu untersuchen, wodurch sich die Untersuchung der in dieser Arbeit diskutierten Mechanismen weiter vertiefen ließe.

Anhang A

Probenherstellung

A.1 Substratpräparation

Die Proben werden auf handelsüblichen quadratischen Glassubstraten der Kantenlänge 12,5 mm mit einer als Anode dienenden Indiumzinnoxid-(ITO)-Beschichtung hergestellt, wobei die Substrate mit der bereits applizierten, 100 nm-dicken ITO-Schicht von der Firma *Präzisions Glas & Optik GmbH* bezogen werden. Die Strukturierung der Anode gelingt mittels Maskierung der ITO-Schicht durch einen Vinylklebestreifen und anschließendem Ätzen in einer Fe(III)Cl-Lösung in HCl bei 65 °C für 5 min. Nach Abspülen mit Reinstwasser und dem Entfernen des Klebestreifens wird die Oberfläche in einem Ultraschallbad mit Aceton, einer 2 %-igen Hellmanexlösung und Isopropanol für jeweils 15 min gereinigt und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Es folgt die Behandlung der Oberfläche in einem Niederdruck-Sauerstoffplasma für 30 min, wonach die Probe in eine Laminar-Flow-Box überführt wird, in der die Substrate in einem UV-Ozon-Reiniger für 30 min bei gleichzeitiger Erwärmung auf 60 °C behandelt werden. Direkt im Anschluss werden die noch warmen Substrate mit Polystyrolsulfonat-dotiertem Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT:PSS) beschichtet, wofür zwei Tropfen einer kommerziell erhältlichen Lösung (Clevios P VP AI 4083) durch einen Spritzenfilter der Porengröße 0,2 µm auf das Substrat gegeben und mittels Spincoating bei zuerst 400 rpm für 10 s und anschließend 2000 rpm für 60 s verteilt werden. Der so erzeugte Film erreicht eine Schichtdicke von ungefähr 80 nm und wird im Anschluss für 20 min bei 140 °C in einer sauerstoff- und feuchtigkeitsfreien Atmosphäre in einer Glovebox getrocknet. Die Proben verlassen in den weiteren Schritten die Glovebox bis zur finalen Verkapselung nicht mehr.

A.2 Herstellung der polymerbasierten Proben

Auf die im vorigen Abschnitt beschriebene PEDOT:PSS-Schicht werden nun die in Abb. 3.2 gezeigten Polymermaterialien aufgebracht. Dies geschieht durch Spincoating der gelösten Polymere in Toluol, wobei die Konzentration für die SY-PPV-basierten Proben 5 mg mL⁻¹ und für die h/d-MEH-PPV-basierten Proben 10 mg mL⁻¹ beträgt. Die Lösung wird zuerst einige Stunden bei 60 °C erhitzt und anschließend im Fall von SY-PPV einige Stunden und im Fall von h/d-MEH-PPV mehrere Tage in einem Vortexmischer gerührt. Nach dem Auflösen des Materials werden 50 µL der Lösung während der Beschleunigung des Spincoaters auf 2500 rpm mit Hilfe einer Eppendorfpipette mittig auf das Substrat gegeben und für 30 s verteilt. Die so erzeugten Filme erreichen eine Schichtdicke von ungefähr 40 nm–80 nm. Die Proben werden im Anschluss direkt in eine, sich ebenfalls in der Glovebox befindende, Vakuumkammer (10⁻⁵ mbar bis 10⁻⁷ mbar) eines thermischen Evaporators der Firma *MBraun* überführt, um das Kathodenmaterial auf dem Substrat abzuschneiden. Dies geschieht durch die Sublimation einer 15 nm-dicken Bariumschiicht, gefolgt von einer

250 nm-dicken Schicht aus Aluminium bzw. Silber durch eine Schattenmaske, wobei die Dicke durch Schwingquarzsensoren überwacht wird. Für die Verkapselung der Proben zum Schutz vor Luftsauerstoff und Feuchtigkeit wird schließlich eine 500 nm-dicke Schicht N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) durch thermische Evaporation auf die gesamte Probenoberfläche abgeschieden.

A.3 Herstellung der dual-emittierenden Proben

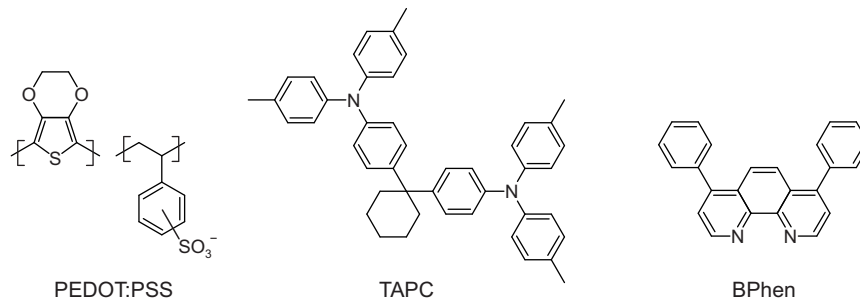


Abbildung A.1: Strukturformeln der verwendeten organischen Materialien. Von links nach rechts sind Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexan (TAPC) und Bathophenanthroline (BPhen) dargestellt.

Ausgehend von den PEDOT:PSS-beschichteten Substraten werden die weiteren Schichten der dual-emittierenden Probe durch thermisches Verdampfen in dem oben erwähnten Evaporator hergestellt, wobei die verwendete Schichtabfolge in Abb. 3.4 dargestellt ist. Zuerst wird eine 20 nm-dicke Schicht 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane (TAPC) mit einer Rate von $0,05 \text{ nm s}^{-1}$ abgeschieden, wonach die 20 nm-dicke Emissionsschicht aus dem dual-emittierenden Molekül DMDB, eingebettet in dem Hostmaterial CBP, folgt. Die Konzentration des Emitters wird dabei durch Koevaporation unter Festsetzung des Aufdampfverhältnisses der beiden Materialien realisiert, wobei CBP mit einer Rate von $0,05 \text{ nm s}^{-1}$ aufgebracht wird. Die abschließende organische Schicht aus Bathophenanthroline (BPhen) wird analog zu TAPC aufgebracht. Die zugehörigen Strukturformeln sind in Abb. 3.3 und Abb. A.1 dargestellt. Die folgenden Metallkathoden werden identisch zum Fall der polymerbasierten Proben auf die Probe abgeschieden, während die Verkapselung der Proben durch das Aufkleben eines Deckglases mittels Zweikomponentenkleber realisiert wird. Einige in der Arbeit verwendete Proben enthalten eine zusätzliche Strukturierung durch eine insgesamt 40 nm-dicke SiO-Schicht, die ebenfalls durch thermische Evaporation in zwei Schritten abgeschieden wird. Diese befindet sich zwischen der PEDOT:PSS- und der TAPC-Schicht und wird flächig bis auf die Schnittflächen zwischen Anode und Kathode aufgebracht. Diese stellte sich während der Arbeit allerdings als nicht notwendig heraus und wurde daher, ohne erkennbaren Einfluss auf die Messergebnisse, nur in wenigen Proben verwendet.

Anhang B

Ratengleichungen im Polaronpaarmodell

Um einen intuitiven Zugang zu der durch den Polaronpaarmechanismus hervorgerufenen Magnetfeldabhängigkeit der Polaronpaarzustandspopulation in Abhängigkeit der beteiligten Raten zu erhalten, wird diese im Folgenden anhand eines einfachen Ratenmodells visualisiert. Dazu wird die Magnetfeldabhängigkeit des Polaronpaarmechanismus durch eine magnetfeldabhängige Mischrates modelliert, ohne dass diese anhand eines quantenmechanischen Modells berechnet wird. Damit ist eine zeiteffiziente Untersuchung des Einflusses der beteiligten Raten möglich, ohne auf komplexe numerische Simulationen, zum Beispiel anhand eines Dichtematrixformalismus (wie in Kapitel 5.2.3), zurückgreifen zu müssen.

B.1 Ratengleichungsmodell

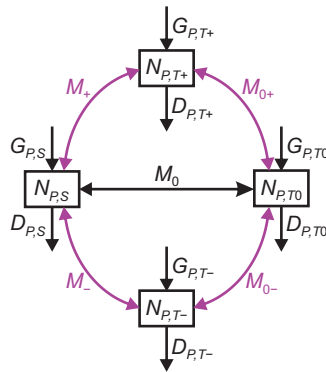


Abbildung B.1: Schema des Ratengleichungsmodells für den Polaronpaarmechanismus. Die Polaronpaarzustände $N_{P,\sigma}$ werden durch die Generationsraten $G_{P,\sigma}$ bevölkert und durch die Depopulationsraten $D_{P,\sigma}$ entvölkert. Zudem können die Populationen durch die Mischrates M_- , M_+ , M_{0+} , M_{0-} und M_0 ineinander umgewandelt werden, wobei das Magnetfeld alle Raten bis auf M_0 beeinflusst.

Das verwendete Ratengleichungsmodell ist in Abbildung B.1 dargestellt und beschreibt die Population der Polaronpaare $N_{P,\sigma}$ in Abhängigkeit der Generationsraten $G_{P,\sigma}$, der Depopulationsraten $D_{P,\sigma}$ und der Mischrates M_{\pm} , $M_{0\pm}$ und M_0 . Dabei besteht die Depopulationsrate $D_{P,\alpha}$ aus der Summe von Rekombinationsrate k_{σ} und Dissoziationsrate d_{σ} . Die Mischrates M_0 beschreibt die Umwandlung zwischen singulettartigen und T_0 -artigen Polaronpaaren, während die Mischrates M_{\pm} die Umwandlung zwischen T_+ - und T_- -artigen Polaronpaaren mit dem singulettartigen Zustand beschreiben und einer Ma-

gnetfeldabhängigkeit unterliegen (siehe Kapitel 2.4.1). Zudem sind die Mischraten $M_{0\pm}$, die die Mischung der triplettartigen Zustände untereinander beschreiben, ebenfalls magnetfeldabhängig.

Die zugehörigen Ratengleichungen sind gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_{P,S}}{dt} &= G_{P,S} - D_{P,S}^* N_{P,S} + M_0(N_{P,T_0} - N_{P,S}) \\
 &\quad + M_+(N_{P,T_+} - N_{P,S}) + M_-(N_{P,T_-} - N_{P,S}) \\
 \frac{dN_{P,T_0}}{dt} &= G_{P,T_0} - D_{P,T_0}^* N_{P,T_0} + M_0(N_{P,S} - N_{P,T_0}) \\
 &\quad + M_{0+}(N_{P,T_+} - N_{P,T_0}) + M_{0-}(N_{P,T_-} - N_{P,T_0}) \\
 \frac{dN_{P,T_+}}{dt} &= G_{P,T_+} - D_{P,T_+}^* N_{P,T_+} + M_{0+}(N_{P,T_0} - N_{P,T_+}) \\
 &\quad + M_+(N_{P,S} - N_{P,T_+}) \\
 \frac{dN_{P,T_-}}{dt} &= G_{P,T_-} - D_{P,T_-}^* N_{P,T_-} + M_{0-}(N_{P,T_0} - N_{P,T_-}) \\
 &\quad + M_-(N_{P,S} - N_{P,T_-})
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

mit den kombinierten Depopulationsraten $D_{P,\sigma}^*$

$$\begin{aligned}
 D_{P,S}^* &= D_{P,S} + M_0 + M_+ + M_- \\
 D_{P,T_0}^* &= D_{P,T_0} + M_0 + M_{0+} + M_{0-} \\
 D_{P,T_+}^* &= D_{P,T_+} + M_{0+} + M_+ \\
 D_{P,T_-}^* &= D_{P,T_-} + M_{0-} + M_-
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

woraus die Gleichgewichtspopulationen der Polaronpaare $\bar{N}_{P,\sigma}$ berechnet werden können. Diese ergeben sich zu

$$\begin{aligned}
 \bar{N}_{P,S} &= \left(\delta + \frac{\epsilon}{\beta} \right) \left[D_{P,S}^* - \frac{M_0\gamma}{\beta} - \frac{M_+^2}{D_{P,T_+}^*} - \frac{M_-^2}{D_{P,T_-}^*} - \frac{\epsilon\gamma}{\beta} \right]^{-1} \\
 \bar{N}_{P,T_0} &= \frac{\alpha + \gamma\bar{N}_{P,S}}{\beta} \\
 \bar{N}_{P,T_+} &= \frac{G_{P,T_+} + M_{0+}N_{P,T_0} + M_+N_{P,S}}{D_{P,T_+}^*} \\
 \bar{N}_{P,T_-} &= \frac{G_{P,T_-} + M_{0-}N_{P,T_0} + M_-N_{P,S}}{D_{P,T_-}^*}
 \end{aligned} \tag{B.3}$$

mit den Parametern

$$\begin{aligned}
 \alpha &= G_{P,T_0} + \frac{M_{0+}G_{P,T_+}}{D_{P,T_+}^*} + \frac{M_{0-}G_{P,T_-}}{D_{P,T_-}^*} \\
 \beta &= D_{P,T_0} - \frac{M_{0+}^2}{D_{P,T_+}^*} - \frac{M_{0-}^2}{D_{P,T_-}^*} \\
 \gamma &= M_0 + \frac{M_+M_{0+}}{D_{P,T_+}^*} + \frac{M_-M_{0-}}{D_{P,T_-}^*} \\
 \delta &= G_{P,S} + \frac{M_0\alpha}{\beta} + \frac{M_+G_{P,T_+}}{D_{P,T_+}^*} + \frac{M_-G_{P,T_-}}{D_{P,T_-}^*} \\
 \epsilon &= \frac{M_+M_{0+}}{D_{P,T_+}^*} + \frac{M_-M_{0-}}{D_{P,T_-}^*}.
 \end{aligned} \tag{B.4}$$

Um nun von der Polaronpaarpopulation $\bar{N}_{P,\sigma}$ auf die im Experiment beobachtbare Größe der Exzitonenpopulation P_σ zu gelangen, wird folgende Ratengleichung betrachtet

$$\begin{aligned}\frac{dP_S}{dt} &= G_{P,S} - r_S P_S \\ \frac{dP_{T_0}}{dt} &= G_{P,T_0} - r_{T_0} P_{T_0} \\ \frac{dP_{T_+}}{dt} &= G_{P,T_+} - r_{T_+} P_{T_+} \\ \frac{dP_{T_-}}{dt} &= G_{P,T_-} - r_{T_-} P_{T_-}\end{aligned}\tag{B.5}$$

wobei die Generationsraten $G_{P,\sigma}$ durch die Polaronpaarpopulationen $\bar{N}_{P,\sigma}$ berechnet werden können:

$$G_{P,\sigma} = k_\sigma \bar{N}_{P,\sigma}.\tag{B.6}$$

Dabei ergeben sich die Gleichgewichtspopulationen der Exzitonen \bar{P}_σ zu

$$\bar{P}_\sigma = \frac{k_\sigma}{r_\sigma} \bar{N}_{P,\sigma}.\tag{B.7}$$

Die im Experiment gemessene relative Intensitätsänderung und die damit verbundene relative Änderung der Exzitonenpopulation P_σ in Abhängigkeit des Magnetfelds wird innerhalb des Modells in den Mischraten kodiert. Dabei ändert sich die Mischrate $M_B(B)$, die durch

$$M_B(B) = M_{0+}(B) + M_{0-}(B) + M_+(B) + M_-(B),\tag{B.8}$$

gegeben ist. Damit ist die gemessene Größe gegeben durch:

$$\frac{\bar{P}_\sigma(M_B(B))}{\bar{P}_\sigma(M_B(0))} - 1 = \frac{\bar{N}_{P,\sigma}(M_B(B))}{\bar{N}_{P,\sigma}(M_B(0))} - 1 = \Delta \bar{N}_{\text{rel},\sigma}.\tag{B.9}$$

An Gl. B.9 ist zu erkennen, dass die relative Änderung der Exzitonenpopulation P_σ mit der Mischrate $M_B(B)$ direkt durch die relative Änderung der Polaronpaarpopulation $\bar{N}_{P,\sigma}(B)$ verbunden ist. Wäre die Ratengleichung in Gl. B.7 komplexer, so würde sich der Zusammenhang in Gl. B.9 nur durch eine weitere magnetfeldabhängige Größe ändern (z. B. die Rekombinationsrate k_σ), was innerhalb des Polaronpaarmechanismus allerdings nicht zu erwarten ist und somit Gl. B.9 innerhalb des Modells allgemein gültig ist.

B.2 Ergebnisse des Ratengleichungsmodells

Im Folgenden wird das Ratengleichungsmodell herangezogen, um die Abhängigkeit des Magnetfeldeffekts auf die Polaronpaarpopulation $\bar{N}_{P,\sigma}$ in Abhängigkeit der beteiligten Raten zu untersuchen. Dabei werden zuerst einige Annahmen anhand einiger Vorkenntnisse über den Polaronpaarmechanismus getroffen. Zum einen kann in der Situation elektrischer Injektion unkorrelierter Spinzustände angenommen werden, dass die Generationsraten $G_{P,\sigma}$ sowie die Rekombinationsraten der triplettartigen Polaronpaare k_{T_+} , k_{T_-} und k_{T_0} jeweils identisch sind.

Um die Darstellung der Ergebnisse zu vereinfachen, wird die Gesamtdepopulationsrate D_{ges} definiert als

$$D_{\text{ges}} = \sum_{\sigma} D_{P,\sigma}\tag{B.10}$$

sowie die Rekombinationsrate der triplettartigen Polaronpaare k_T als

$$k_T = k_{T_+} = k_{T_-} = k_{T_0}.\tag{B.11}$$

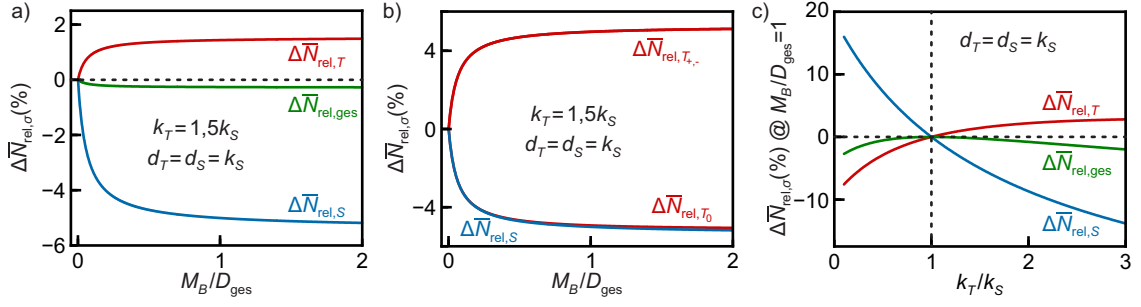


Abbildung B.2: Ergebnisse des Ratengleichungsmodells aus Abb. B.1. a) Relative Änderung der Polaronpaarpopulationen $\bar{N}_{P,\sigma}$ in Abhängigkeit von der Mischrate M_B in Einheiten der Gesamtdepopulationsrate D_{ges} . Das Verhältnis zwischen der Rekombinationsrate der triplettartigen Polaronpaare $k_{T_+} = k_{T_-} = k_{T_0} = k_T$ und der Rekombinationsrate der singulettartigen Polaronpaare k_S ist $k_T/k_S = 1,5$ und alle Dissoziationsraten wurden gleich k_S gesetzt. b) Änderung der triplettartigen Polaronpaarpopulationen aufgelöst in T_+ , T_- und T_0 mit identischen Parametern wie in a. c) Relative Änderung der Polaronpaarpopulationen $\bar{N}_{P,\sigma}$ in Abhängigkeit des Rekombinationsratenverhältnisses k_T/k_S . Die Mischrate M_B/D_{ges} beträgt dabei 1,0.

Zudem wird die relative Populationsänderung der triplettartigen Polaronpaare $\Delta \bar{N}_{rel,T}$ als

$$\Delta \bar{N}_{rel,T} = \frac{\bar{N}_{P,T_+}(M_B) + \bar{N}_{P,T_-}(M_B) + \bar{N}_{P,T_0}(M_B)}{\bar{N}_{P,T_+}(M_B = 0) + \bar{N}_{P,T_-}(M_B = 0) + \bar{N}_{P,T_0}(M_B = 0)} - 1 \quad (\text{B.12})$$

definiert, was im Experiment die relative Änderung der Phosphoreszenzintensität widerspiegelt. Zudem ist die Änderung der Gesamtpopulation der Polaronpaare definiert durch

$$\Delta \bar{N}_{rel,ges} = \frac{\sum_{\sigma} \bar{N}_{P,\sigma}(M_B)}{\sum_{\sigma} \bar{N}_{P,\sigma}(M_B = 0)} - 1 \quad (\text{B.13})$$

und ist in einem einfachen Modell proportional zur Änderung der Leitfähigkeit des Bauteils, denn die Gesamtanzahl der Polaronpaare bestimmt die Anzahl der freien Ladungsträger im Bauteil.

Abb. B.2a zeigt die relative Änderung der Polaronpaarpopulationen $\bar{N}_{P,\sigma}$ in Abhängigkeit der Mischrate M_B in Einheiten der Gesamtdepopulationsrate D_{ges} . Dabei werden die relativen Änderungen der Population der singulettartigen Polaronpaare $\bar{N}_{P,S}$, der triplettartigen Polaronpaare $\bar{N}_{P,T}$ und der Gesamtpopulation $\bar{N}_{P,ges}$ dargestellt, die jeweils die Änderung der Fluoreszenzintensität, Phosphoreszenzintensität und der Leitfähigkeit widerspiegeln. Es sei angemerkt, dass die Mischrate mit dem Magnetfeld abnimmt. Demnach ist die Mischrate invers proportional zum magnetischen Feld. Zu erkennen ist, dass die relative Änderung von $\bar{N}_{P,S}$ und $\bar{N}_{P,T}$ im gesamten Bereich der Mischrate M_B antikorreliert ist. Dies ist nach den ersten Überlegungen innerhalb des Polaronpaars in Kapitel 2.4.1 zu erwarten. Zudem ist zu erkennen, dass die Änderung der Gesamtpopulation $\bar{N}_{P,ges}$ immer negativ ist, was bedeutet, dass die Mischrate M_B immer zu einer Abnahme der Gesamtpopulation führt. Auch diese Beobachtung ist mit den Überlegungen in Kapitel 2.4.1 konsistent. Eine interessante Beobachtung ist, dass die relative Änderung von $\bar{N}_{P,S}$ stärker ausgeprägt ist als die relative Änderung von $\bar{N}_{P,T}$. Die Erklärung dieses Verhaltens ist in Abb. B.2b zu finden, wo die relative Änderung der triplettartigen Polaronpaarpopulationen aufgelöst in T_+ , T_- und T_0 dargestellt ist. Da die Mischrate M_0 nicht vom Magnetfeld abhängt, ist diese innerhalb des Modells als konstant angenommen. Dies führt dazu, dass die Mischung zwischen $N_{P,S}$ und $N_{P,T}$ immer erhalten bleibt, und so die Abhängigkeit der Population mit der Mischrate M_B ein ähnliches Verhalten erzeugt. Dies bedeutet

explizit auch, dass die relative Änderung von $\bar{N}_{P,S}$ und $\bar{N}_{P,T}$ miteinander korreliert ist, was die Änderungen der gesamten Population der triplettartigen Polaronpaare reduziert. Demnach ist die schwächere Abhängigkeit der Änderung von $\bar{N}_{P,T}$ von der Mischrate M_B eine fundamentale Eigenschaft des Modells und nicht nur eine Folge der Wahl der Parameter.

Abb. B.2c zeigt die Abhängigkeit von $\bar{N}_{P,S}$, $\bar{N}_{P,T}$ und $\bar{N}_{P,ges}$ in Abhängigkeit des Verhältnisses der Rekombinationsraten k_T/k_S . Dabei ist die Mischrate M_B/D_{ges} auf 1,0 gesetzt. Zu erkennen ist, dass für ein Verhältnis von $k_T/k_S = 1,0$ keine Änderung der Populationen $\bar{N}_{P,S}$, $\bar{N}_{P,T}$ und $\bar{N}_{P,ges}$ auftritt. Bei kleinerem Verhältnis nimmt die Population der singulettartigen Polaronpaare $\bar{N}_{P,S}$ zu, während die Population der triplettartigen Polaronpaare $\bar{N}_{P,T}$ abnimmt. Ist das Verhältnis k_T/k_S größer als 1,0, so nimmt die Population der singulettartigen Polaronpaare $\bar{N}_{P,S}$ ab, während die Population der triplettartigen Polaronpaare $\bar{N}_{P,T}$ zunimmt. Die Änderung der Gesamtpopulation $\bar{N}_{P,ges}$ ist allerdings immer negativ, was bedeutet, dass die Mischrate M_B immer zu einer Abnahme der Gesamtpopulation führt. Dies würde nur geändert werden, falls die Dissoziationsraten d_σ unterschiedlich wären.

Die Ergebnisse des Ratengleichungsmodells zeigen, dass die Überlegungen in Kapitel 2.4.1 qualitativ gut mit den Ergebnissen des Modells übereinstimmen. Bei genauerer Betrachtung und unter Einbeziehung aller Subzustände des triplettartigen Polaronpaars ist allerdings festzustellen, dass die relative Änderung von $\bar{N}_{P,S}$ stärker ausgeprägt ist als die relative Änderung von $\bar{N}_{P,T}$. Dabei ist diese Beobachtung eine Folge der magnetfeldunabhängigen Mischrate M_0 , die die Population des T_0 -artigen Zustands mit der Population des singulettartigen Zustands korreliert. Im Hinblick auf die experimentell beobachteten Größen würde demnach erwartet werden, dass die relative Änderung der Fluoreszenzintensität stärker ausgeprägt ist als die relative Änderung der Phosphoreszenzintensität.

B.3 Einfluss von spektraler Leckage

Um den im Experiment nicht vollständig vermeidbaren Einfluss der spektralen Leckage auf die Ergebnisse des Ratengleichungsmodells zu untersuchen, wird diese in die Berechnung der relativen Änderungen einbezogen. In der Dissertation von Dr. Wolfram Ratzke [168] wurde bereits gezeigt, dass die spektrale Leckage für die Beobachtung der Antikorrelation eine fast vernachlässigbare Rolle spielt. In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, wie sich die spektrale Leckage auf die relativen Änderungen auswirkt.

Die Leckage wird hierfür als ein Faktor λ_S für die Leckage von Fluoreszenz in den Triplettkanal und als ein Faktor λ_T für die Leckage von Phosphoreszenz in den Singulettkanal betrachtet. Die relativen Änderungen $\Delta\bar{N}_{rel,S}$ und $\Delta\bar{N}_{rel,T}$ werden dann wie folgt modifiziert:

$$\begin{aligned}\Delta\bar{N}_{rel,S}^* &= \frac{(1 - \lambda_S)\bar{N}_{P,S}(M_B) + \lambda_T \sum_{i=+,-,0} \bar{N}_{P,T_i}(M_B)}{(1 - \lambda_S)\bar{N}_{P,S}(M_B = 0) + \lambda_T \sum_{i=+,-,0} \bar{N}_{P,T_i}(M_B = 0)} - 1 \\ \Delta\bar{N}_{rel,T}^* &= \frac{(1 - \lambda_T) \sum_{i=+,-,0} \bar{N}_{P,T_i}(M_B) + \lambda_S \bar{N}_{P,S}(M_B)}{(1 - \lambda_T) \sum_{i=+,-,0} \bar{N}_{P,T_i}(M_B = 0) + \lambda_S \bar{N}_{P,S}(M_B = 0)} - 1.\end{aligned}\tag{B.14}$$

Abb. B.3 zeigt den Einfluss der Leckage auf die relative Änderung der Polaronpaarpopulationen $\bar{N}_{P,\sigma}$. Dabei ist links der Einfluss der Leckage der Phosphoreszenz in den Singulettkanal dargestellt, während rechts der Einfluss der Leckage der Fluoreszenz in den Triplettkanal dargestellt ist. Zu erkennen ist, dass die Erhöhung der Phosphoreszenzleckage λ_T die Amplitude von $\Delta\bar{N}_{rel,S}^*$ reduziert, während die Amplitude von $\Delta\bar{N}_{rel,T}^*$ unverändert bleibt. Die umgekehrte Situation ist im Einfluss der Fluoreszenzleckage λ_S zu erkennen. Dabei ist die relative Änderung von $\Delta\bar{N}_{rel,S}^*$ unverändert, während die Amplitude von $\Delta\bar{N}_{rel,T}^*$ reduziert wird.

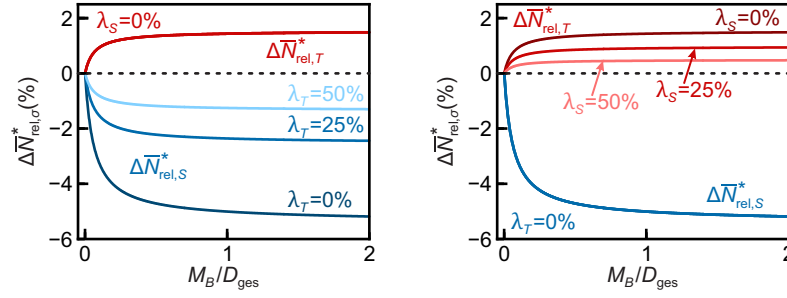


Abbildung B.3: Einfluss der spektralen Leckage auf die relative Änderung der Polaronpaarpopulationen $\bar{N}_{P,\sigma}$. Die Parameter der Rechnung sind identisch zu Abb. B.2a). Links ist der Einfluss der Leckage der Phosphoreszenz in den Singulettkanal dargestellt, während rechts der Einfluss der Leckage der Fluoreszenz in den Triplettkanal dargestellt ist.

Im idealen Fall von verschwindend geringer Fluoreszenzleckage $\lambda_S = 0$ muss die Phosphoreszenzleckage λ_T gleich 50 % betragen, damit die Amplitude der relativen Änderung $\Delta\bar{N}_{rel,S}^*$ kleiner als die Amplitude der relativen Änderung $\Delta\bar{N}_{rel,T}^*$ ist. Um im Experiment somit eine größere Amplitude der Triplett-MEL zu beobachten, muss die Leckage der Fluoreszenz in den Triplettkanal λ_S mindestens 50 % betragen. Ist allerdings auch eine Fluoreszenzleckage $\lambda_S \neq 0$ vorhanden, so müsste die Phosphoreszenzleckage noch stärker erhöht werden.

Anhang C

Magnetresonanz in Triplettexzitonen

Anders als in Spin-1/2-Systemen, ist die Energie der Zustände in Spin-1-Systemen wie den Triplettexzitonen vor allem für kleine Magnetfelder durch die Nullfeldaufspaltung bestimmt. Daher ist die Resonanzbedingung für einen EPR-Übergang zwischen den Unterzuständen der Triplettexzitonen nicht nur von der Zeemanaufspaltung, sondern auch von der Nullfeldaufspaltung abhängig [104]. Da die Energie der Triplettexzitonen im Magnetfeld zusätzlich noch von der Orientierung des Magnetfelds in Bezug zu den Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors abhängt (siehe Kapitel 2.2.2), ist die Form der Resonanzkurve komplexer als die eines Spin-1/2-Systems. Zudem sind in Spin-1-Systemen auch Übergänge mit einer Änderung der magnetischen Quantenzahl $\Delta m = \pm 2$ möglich, die als Halbfeldresonanz im EPR-Spektrum auftreten [104]. Die Analyse dieser Triplettresonanzen ist ein häufig diskutiertes Thema in der Literatur [104, 107], doch werden typischerweise RF-Frequenzen im X-Band-Bereich oder höher verwendet. In dieser Arbeit befindet sich die verwendete RF-Frequenz jedoch im Bereich unterhalb von 1 GHz, womit die Zeemanaufspaltung in der gleichen Größenordnung beziehungsweise kleiner als die Nullfeldaufspaltung ist. Daher soll im Folgenden betrachtet werden, wie sich die Resonanzen zwischen den Unterzuständen der Triplettexzitonen in diesem Frequenzbereich verhalten.

C.1 Numerische Berechnung der Triplettresonanzbedingungen

Die Energien des Triplettexzitons im Magnetfeld E_X , E_Y und E_Z können für gegebene Werte der Nullfeldaufspaltung D und E sowie des Winkels des Magnetfelds \mathbf{B} anhand von Gl. 2.59 berechnet werden. Die Bedingung für einen EPR-Übergang zwischen den Unterzuständen der Triplettexzitonen ist, dass die Energieunterschiede der Zustände gleich der Energie der eingestrahlten RF-Strahlung sind:

$$hf_{\text{rf}} = |E_i - E_j|, \quad i, j = X, Y, Z \text{ und } i \neq j. \quad (\text{C.1})$$

Um das zu erwartende Resonanzspektrum im Fall von zufällig orientierten Triplettexzitonen zu berechnen, wird für jeden Wert des Magnetfelds $B = |\mathbf{B}|$ die Bedingung in Gl. C.1 für verschiedene Realisierungen des Magnetfeldwinkels im Bezug zu den Hauptachsen des Nullfeldaufspaltungstensors numerisch gelöst. Die erhaltenen Werte werden dann in einem Histogramm dargestellt, um die Verteilung der Resonanzbedingungen auf der Magnetfeldachse zu zeigen. Zu beachten sei hierbei, dass dabei die Amplituden der EPR-Übergänge nicht berücksichtigt werden, die abseits der Resonanzbedingung in Gl. C.1 noch vom Übergangsmatrixelement abhängen. Dabei wird vor allem der dipolverbotene

$\Delta m = \pm 2$ -Übergang (Halbfeldresonanz) deutlich schwächer ausgeprägt sein als die $\Delta m = \pm 1$ -Übergänge.

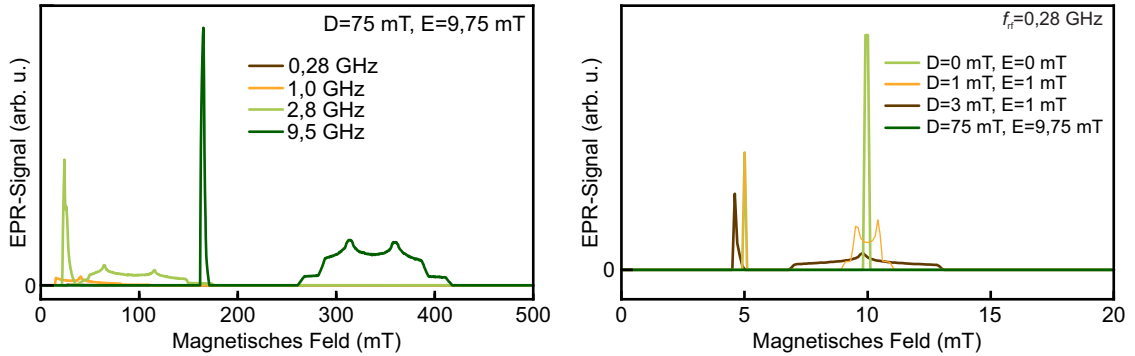


Abbildung C.1: Histogramm der numerisch berechneten Resonanzbedingungen („EPR-Signal“) für Übergänge zwischen den Unterzuständen der Triplettexzitonen. Links sind die EPR-Signale für feste Werte der Nullfeldaufspaltung $D = 75$ mT und $E = 9,75$ mT für verschiedene RF-Frequenzen dargestellt. Der rechte Teil der Abbildung zeigt einen kleineren Magnetfeldausschnitt im Bereich von 0 T bis 20 mT in dem das EPR-Signal für eine feste RF-Frequenz von 0,28 GHz und für unterschiedliche Werte der Nullfeldaufspaltung dargestellt ist.

Die berechneten Histogramme sind in Abb. C.1 dargestellt, wobei diese im weiteren Verlauf als EPR-Signal bezeichnet werden. Für die Werte der Nullfeldaufspaltung für das Materialsystem CBP:DMDB ist im linken Teil der Abbildung zu erkennen, dass im X-Band-Bereich (9,5 GHz) sowohl ein breites $\Delta m = \pm 1$ -Signal zu erkennen ist, als auch eine Halbfeldresonanz bei genau dem halben Feld des Zentrums des $\Delta m = \pm 1$ -Signals. Bei niedrigeren Frequenzen wie zum Beispiel 1 GHz ist noch das $\Delta m = \pm 1$ Signal zu erkennen, jedoch ist die Halbfeldresonanz verschwunden. Für die im Hauptteil der Arbeit verwendete Frequenz von 0,28 GHz ist auch das $\Delta m = \pm 1$ -Signal verschwunden. Dies ist auf die im Vergleich zur Energie des RF-Photons zu große Nullfeldaufspaltung zurückzuführen. Im rechten Teil der Abbildung ist ein vergrößerter Magnetfeldausschnitt gezeigt, der mit dem untersuchten Bereich im Hauptteil der Arbeit übereinstimmt. Hier ist noch einmal zu erkennen, dass für die Werte der Nullfeldaufspaltung des Triplettexzitons in CBP:DMDB kein EPR-Signal auftritt. Wird die Nullfeldaufspaltung auf null reduziert, so stimmt die Resonanzbedingung für das $\Delta m = \pm 1$ -Signal mit dem Fall eines Spin-1/2-Systems überein. Doch tritt hierfür auch eine Halbfeldresonanz bei genau der Hälfte des Resonanzfeldes auf. Wird die Nullfeldaufspaltung leicht erhöht, so ändert sich die Form und Position des $\Delta m \pm 1$ -Übergangs, sowie die Position der Halbfeldresonanz, die zu kleineren Magnetfeldern verschoben wird. Es sei angemerkt, dass die numerische Berechnung der Resonanzbedingung nicht die Verbreiterung der Resonanzkurve berücksichtigt, die durch die Hyperfeinfelder hervorgerufen wird.

Im Kontext der im Hauptteil der Arbeit beobachteten Halbfeldresonanz ist somit zu erkennen, dass die beobachtete Halbfeldresonanz nicht auf einen Übergang innerhalb des Triplettexzitons zurückgeführt werden kann, sondern durch eine Spin-1-Spezies ohne nennenswerte Nullfeldaufspaltung hervorgerufen wird.

Anhang D

Details zu den Messmethoden

D.1 Magnetfeldkorrektur der Tieftemperaturmessungen

Aufgrund der Verwendung eines supraleitenden Magnetsystems zur Erzeugung der relativ geringen Magnetfelder im Bereich von einigen 100 mT ist der Effekt der in supraleitenden Magneten bekannten Remanenzfelder [170] und der damit einhergehenden Hysterese zu beachten (siehe Abb. D.1a). Der erste Mitigationsschritt ist dabei die Verlangsamung der Magnetfeldänderungsrate, die durch die Erhöhung der Präzision des PID-geregelten Stromes gelingt. Um die dennoch verbleibende Hysterese zu korrigieren, wird die Eigenschaft der Symmetrie der Magnetfeldeffekte um den Ursprung ausgenutzt, wobei die Herangehensweise im Folgenden erläutert wird.

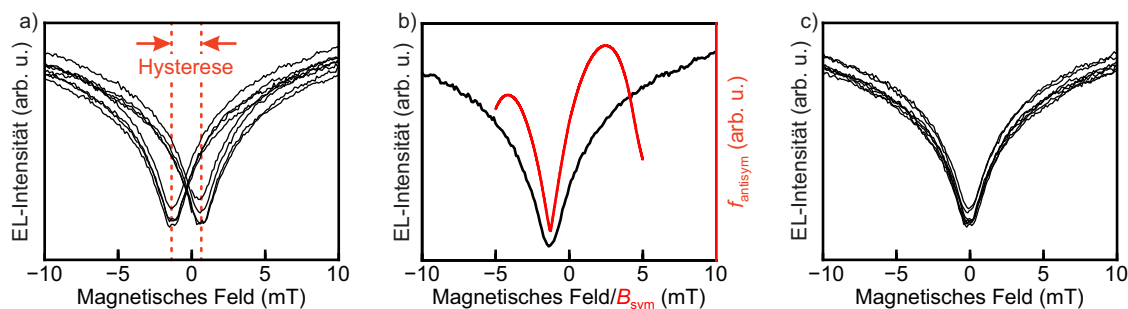


Abbildung D.1: Korrektur der Magnetfeldhysterese. a) Rohdaten der magnetfeldabhängigen EL-Intensität I mehrerer Messdurchgänge in aufsteigender und absteigender Feldrichtung mit deutlich erkennbarer Hysterese. b) Berechnung der Antisymmetrie f_{antisym} eines Messdurchgangs (hier absteigend) um den Ursprung. c) Korrigierte Daten durch Verschiebung der Magnetfeldachse der einzelnen Messdurchgänge um den aus der Antisymmetrie berechneten Wert.

Um eine konsistente und automatisierbare Korrektur zu ermöglichen, ist eine algorithmische Bestimmung der Hysterese erforderlich. In den meisten Fällen bildet der Magnetfeldeffekt der Intensität I aufgrund der Symmetrie hinsichtlich der Richtung des Magnetfeldes B einen Extrempunkt bei $B = 0$ aus, der als Referenzpunkt für die Korrektur genutzt werden kann. Um den Referenzpunkt aber auch in Gegenwart von Rauschen oder sehr flachen Funktionalitäten im Bereich des Ursprungs zu finden, wird die Eigenschaft der Symmetrie der Magnetfeldeffekte um den Ursprung direkt genutzt. Dazu wird die Größe der Antisymmetrie f_{antisym} als Funktion des Symmetriepunktes B_{sym} definiert als

$$f_{\text{antisym}}(B_{\text{sym}}) = \frac{1}{2} [I(B + B_{\text{sym}}) - I(-(B + B_{\text{sym}}))] \quad (\text{D.1})$$

berechnet (siehe Abb. D.1b). Der Symmetriepunkt, der die Antisymmetrie minimiert, stellt demnach den eigentlichen Ursprung des Magnetfeldes ohne Hysterese dar und wird als Korrekturwert für das Magnetfeld des Messdurchgangs verwendet. Die so korrigierten Daten sind beispielhaft in Abb. D.1c dargestellt. Es sei angemerkt, dass die Berechnung der Antisymmetrie in einem kleinen Bereich um den Ursprung erfolgen muss, da sonst die Größe der Antisymmetrie nicht durch die Magnetfeldhysterese, sondern durch den zeitlichen Drift der EL-Intensität dominiert wird. In den hier gezeigten Beispielen wurde ein Bereich von ± 5 mT um den Ursprung verwendet. Um die Auflösung der Symmetriepunktbestimmung zu erhöhen, werden die Messdaten vor der Berechnung von $f_{\text{antisym}}(B_{\text{sym}})$ durch eine Spline-Interpolation angenähert und somit die Datenpunktdichte erhöht. Die Stärke dieser Herangehensweise ist die Automatisierbarkeit bei großen Datenmengen bei gleichzeitiger Robustheit der Korrektur gegenüber Rauschen.

D.2 Hintergrundkorrektur der E/ODMR-Messungen

Durch die Lock-in-Detektion der E/ODMR-Messungen wird idealerweise jeder Signalanteil, der nicht mit der spezifisch gewählten Modulationsfrequenz übereinstimmt, unterdrückt, sodass diese Messmethode den größten Teil des sonst auftretenden Hintergrundsignals eliminiert. Allerdings existieren auch Signalanteile, die mit der Modulationsfrequenz übereinstimmen, aber nicht mit dem eigentlich zu untersuchenden Effekt in Verbindung stehen. Zu nennen sind dabei Effekte, die ebenfalls durch die RF-Strahlung hervorgerufen werden. Dabei sind thermische Effekte durch Absorption der RF-Strahlung sowie eine induktive Kopplung der RF-Strahlung in die Kabel der OLED-Stromversorgung zu nennen. Diese Effekte zeichnen sich durch ihre Magnetfeldunabhängigkeit aus und werden daher als konstanter Hintergrund in den E/ODMR-Messungen detektiert. Somit ist eine nachträgliche Korrektur der E/ODMR-Messungen durch Subtraktion eines konstanten Hintergrunds möglich, der durch eine Mittelwertbestimmung abseits des Resonanzfeldes ermittelt wird.

D.3 Hintergrundkorrektur der Niederfeldmessungen

Die Möglichkeit, das externe Magnetfeld B in den Niederfeldmessungen des Messaufbaus aus Abb. 3.6 schnell ein- und auszuschalten, wird genutzt, um eine Hintergrundkorrektur der Messungen durchzuführen. Im Idealfall können nach jedem Messpunkt bei $B \neq 0$ die Messgrößen auch bei $B = 0$ bestimmt werden, sodass die relative Änderung der Messgrößen durch das Magnetfeld direkt bestimmt werden kann. Die Korrektur liefert somit den Hintergrundwert der Messgröße M bei $B = 0$ als Funktion der Zeit t , der den zeitlichen, magnetfeldunabhängigen Drift der Messgröße abbildet. Die Berechnung der relativen Änderung $\Delta_{\text{rel}}M$ der Messgröße folgt dann durch

$$\Delta_{\text{rel}}M(B) = \frac{M(B, t) - M(0, t)}{M(0, t)}. \quad (\text{D.2})$$

wobei t die Zeit des Messpunktes bei Magnetfeld B ist. Um nicht für jeden Messpunkt die Messgröße bei $B = 0$ bestimmen zu müssen, wird die Messung bei $B = 0$ nur sporadisch durchgeführt und die erhaltenen Messpunkte werden durch Splineinterpolation angenähert, um den Hintergrundwert $M(0, t)$ für jeden Messpunkt bei $B \neq 0$ zu erhalten.

D.4 Lebensdauermessungen der Elektrolumineszenz

Zur Messung der EL-Lebenszeit der OLED wird das Licht der Probe auf eine APD (engl. *avalanche photodiode*, *Perkin Elmer SPCM-AQR-13*), die von einer *Picoquant Nanoharp*

250 ausgelesen wird, fokussiert. Die APD wandelt die eintreffenden Photonen in elektrische Impulse um, die von der Zählkarte mit einer Zeitauflösung von 32 ns detektiert werden. Die Messung erfolgt durch Anlegen von periodischen Spannungspulsen an die OLED durch einen *Hewlett Packard 8114A Pulse Generator*, wobei die Pulsdauer und die Pulswiederholrate variiert werden können. Die Zählkarte wird durch ein Triggersignal des Pulsgenerators ausgelöst und zeichnet so die zeitabhängige Lumineszenz nach Ausschalten der OLED auf. Diese Messung wird 3600 Mal wiederholt und das Ergebnis histogrammiert, wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert wird.

Anhang E

Simulationsparameter

Im vorliegenden Kapitel sind die Simulationsparameter der in der Arbeit gezeigten Simulationen beschrieben und zusammengefasst. Die Simulationen basieren auf dem in Kapitel 2.5 beschriebenen Dichtematrixformalismus und wurden in einem von Dr. Vagharsh Mkhitarian entwickelten Fortran-Programm durchgeführt.

E.1 Simulationsparameter der Magnetfeldspektroskopie fluoreszierender Materialien

Parameter	h-MEH-PPV				d-MEH-PPV				Abb. 4.8	
	100 μ A	50 μ A	25 μ A	10 μ A	100 μ A	50 μ A	25 μ A	10 μ A	oben	unten
k_d (MHz)	1,0	1,2	1,9	3,0	30	30	55	81	6,0	30
k_S (MHz)	600	700	840	1200	2400	3000	4200	6600	2000	2400
k_T (MHz)	200	200	200	200	1300	1300	1300	6000	230	1300
TTA	D (mT)	62			58				62	58
	E (mT)	10			19				10	19
	D_{dip} (mT)	1,0			0,0				1,0	0,0
	J (mT)	1,0			1,0				1,0	1,0
PP	r_d (kHz)	800			80				800	80
	r_S (kHz)	800			80				800	80
	r_T (kHz)	700			84				700	84
	$B_{hf,e}$ (mT)	0,192			0,091				0,192	0,091
	$B_{hf,h}$ (mT)	0,722			0,288				0,722	0,288
	T_{sr} (ns)	500			500				500	500
	D_{dip} (mT)	0,22			0,22				0,22	0,22
	J (mT)	0,04			0,04				0,04	0,04

Abbildung E.1: Simulationsparameter der Stromserienanpassung für h- und d-MEH-PPV aus Abb. 4.9 und Abb. 4.8.

Die in Kapitel 4 gezeigten Simulationen berechnen die durch den TTA- und PP-Mechanismus hervorgerufene Magnetfeldabhängigkeit der Singulettpopulation und damit der Fluoreszenzintensität. Innerhalb des TTA-Mechanismus beschreiben die Parameter k_d , k_S und k_T die Dissoziationsrate aller TT-Paare sowie die Rekombinationsraten der TT-Paare im Gesamtsingulett- bzw. Gesamttriplettzustand. Die Nullfeldaufspaltung der Tripletzustände wird durch die Parameter D und E beschrieben (siehe Definition nach Gl. 2.41), während D_{dip} und J die Dipol-Dipol- und die Austauschwechselwirkung zwi-

schen den Triplettzuständen des Paares beschreiben. Innerhalb des PP-Mechanismus sind die Raten r_d , r_S und r_T definiert, die analog zu den Raten im TTA-Mechanismus die Dissoziations- und Rekombinationsraten der PP-Paare beschreiben. Zusätzlich sind die Hyperfeinfeldparameter $B_{hf,e}$ und $B_{hf,h}$ angegeben, die die Standardabweichung der gaußverteilten Hyperfeinfeldstärken der Elektron- bzw. Lochpolaronen beschreiben. Weiter sind die Spinrelaxationszeit T_{sr} sowie die Dipol-Dipol- und Austauschwechselwirkung zwischen den PP-Paarkonstituenten D_{dip} und J angegeben. Die Simulationsparameter sind in Abb. E.1 zusammengefasst, wobei die TTA-Simulationen aus Abb. 4.12 die gleichen Parameter wie im unteren Teil der Abb. 4.8 verwenden. Für die Simulation der TEP-Linienform wurden dieselben Nullfeldaufspaltungsparameter wie für die TTA-Simulation verwendet.

E.2 Simulationsparameter der spinaufgelösten Magnetfeldspektroskopie

Die Simulationsparameter der in Kapitel 5 gezeigten USMFE-Simulationen sind in Abb. E.2 zusammengefasst. Dabei sind die Parameter des PP-Mechanismus analog zu den in Abschnitt E.1 beschriebenen Parametern definiert.

Parameter	Abb. 5.9	Parameter	Abb. 5.9
r_d (kHz)	1000	D (mT)	75
r_S (kHz)	900	E (mT)	9,75
r_T (kHz)	1000	D_{pp} (mT)	0,26
$B_{hf,e}$ (mT)	0,94	$B_{hf,h}$ (mT)	0,355
$B_{hf,h}$ (mT)	0,25	$B_{hf,T}$ (mT)	0,6
T_{sr} (ns)	500	T_{sr} (ns)	500

Abbildung E.2: Simulationsparameter der USMFE-Simulationen aus Abb. 5.9.

Anhang F

Details zur Magnetfeldspektroskopie bei tiefen Temperaturen

F.1 Probe-zu-Probe Variation und Degradation

Die in Kapitel 4.2 dargestellten Messungen an SY-PPV-basierten OLEDs sind von der verstrichenen Betriebszeit der Probe abhängig. In Abb. F.1 sind Messungen zu einer früheren Betriebszeit dargestellt, die sich in ihrer Form von den in Abb. 4.15 gezeigten Daten unterscheiden. Dabei bleiben die prinzipiellen Merkmale der MEL und MR, wie das winkelabhängige Schulterverhalten, erhalten. Die zwischen den Messungen des Hauptteils und den hier gezeigten Daten verstrichene Betriebszeit beträgt etwa eine Woche. Der Grund für die Auswahl der Daten des Hauptteils ist die bessere Stabilität der Messungen nach längerer Betriebszeit hinsichtlich der Konsistenz der Linienform.

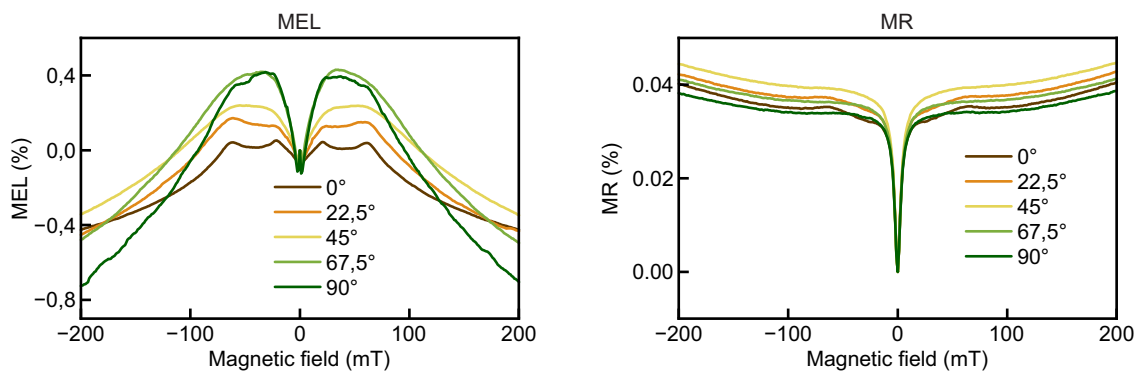


Abbildung F.1: MEL und MR einer SY-PPV-OLED bei einer konstanten Stromstärke von $100 \mu\text{A}$ und einer Temperatur von $1,5 \text{ K}$ bei verschiedenen Winkeln des Magnetfelds zur Probennormalen. Die Daten unterscheiden sich von den in Abb. 4.15 dargestellten Messungen, da sie zu einem früheren Zeitpunkt aufgenommen wurden.

Anhang G

Details zur spinaufgelösten Magnetfeldspektroskopie

G.1 Spektrale Änderung der EL

Neben der Änderung des Widerstands sowie der EL-Intensität der DMDB-basierten OLEDs mit zunehmender Betriebszeit ändert sich auch das EL-Spektrum. Diese Änderung ist typischerweise durch eine Abnahme der Fluoreszenzintensität bei gleichzeitiger Zunahme der Phosphoreszenzintensität gekennzeichnet, wie in Abb. G.1 gezeigt.

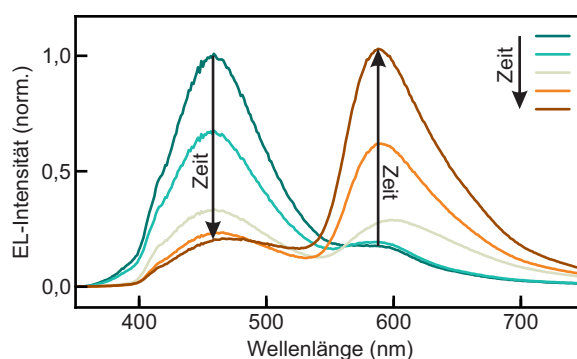


Abbildung G.1: Änderung des EL-Spektrums einer DMDB-basierten OLED bei einer konstanten Stromstärke von 500 μA über einen im Vergleich zur typischen Messzeit makroskopischen Zeitraum von mehreren Tagen. Es ist eine Verschiebung der Intensität von Fluoreszenz und Phosphoreszenz zu erkennen. Die gezeigten Spektren wurden nicht mit gleichen zeitlichen Abständen zueinander aufgenommen und sollen nur die prinzipielle Änderung des Spektrums verdeutlichen.

G.2 Kennlinie einer CBP-basierten OLED

Zum Vergleich wurden auch CBP-basierte OLEDs hergestellt, die sich lediglich durch die fehlende Einbringung der DMDB-Emittermoleküle in die Matrix unterscheiden (siehe Abschnitt 3.1.2). Die Strom-Spannungs-Kennlinien beider OLED-Varianten sind in Abb. G.2 dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Bauteile ohne Emittermoleküle eine deutlich höhere Betriebsspannung benötigen, um denselben Strom zu erreichen. Außerdem stellen sich die CBP-basierten OLEDs als deutlich weniger stabil heraus und zeigen bereits nach kurzer Betriebszeit (<1 h) ein starkes Absenken des Stromes bei konstanter Spannung bis hin

zum Totalausfall des Bauteils. Aufgrund dieser schlechten Stabilität wurden CBP-basierte OLEDs im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

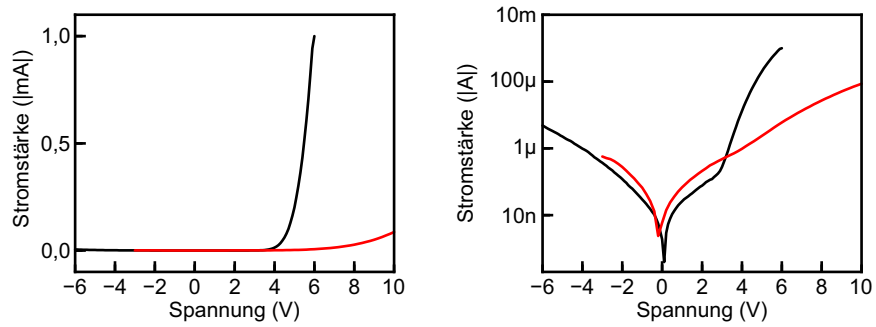


Abbildung G.2: Charakterisierung einer CBP-basierten OLED (rot) im Vergleich zu einer DMDB-basierten OLED (schwarz). Links ist die Strom-Spannungs-Kennlinie auf einer linearen Skala und rechts auf einer einfach logarithmischen Skala dargestellt.

G.3 Zusatzmaterialien zur Stromabhängigkeit der statischen Magnetfeldeffekte

Im Folgenden sind das Kapitel 5.1.4 ergänzende Datensätze dargestellt, die die MEL und MR bei sehr niedrigen Stromstärken (Abb. G.3) sowie die Stromabhängigkeit der Betriebsspannung und EL-Intensitäten des Singulett- und Triplettkanals (Abb. G.4) zeigen. Aufgrund der schlechten Datenqualität bei sehr niedrigen Stromstärken sind diese Messungen nicht in den Hauptteil der Arbeit aufgenommen worden.

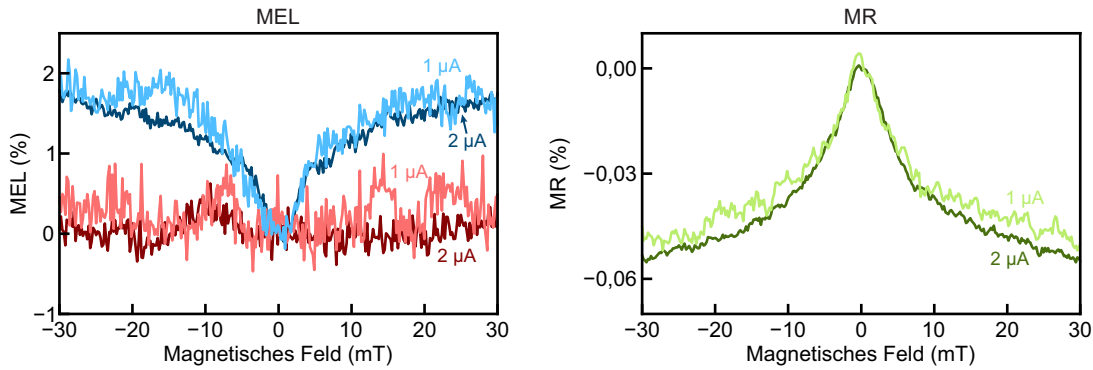


Abbildung G.3: MEL (links) und MR (rechts) einer DMDB-basierten OLED im Konstantstrommodus bei verschiedenen Stromstärken, wobei die Messungen an derselben Probe durchgeführt wurden. Die Abbildung ergänzt den Datensatz aus Abb. 5.5 um 2 μA und 1 μA.

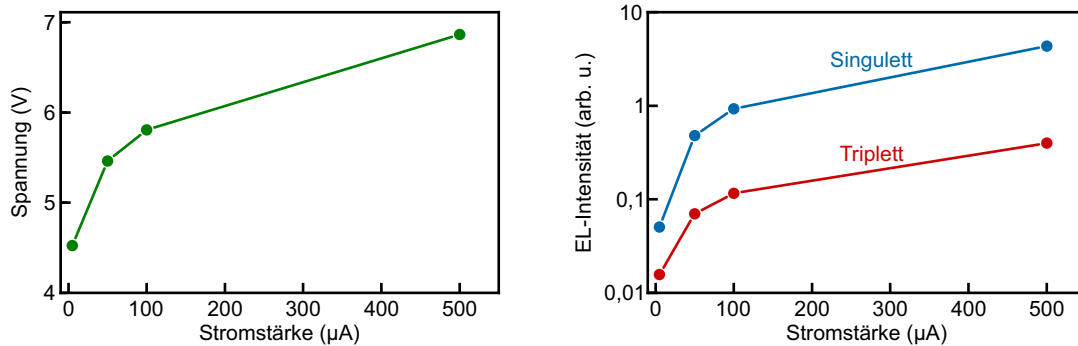


Abbildung G.4: Ergänzender Datensatz zu Abb. 5.5. Links ist die Stromabhängigkeit der Betriebsspannung dargestellt, während rechts die EL-Intensitäten des Singulett- und Triplettkanals gezeigt werden. Die Daten sind aus den Messungen der Abb. 5.5 extrahiert.

G.4 Anisotropie der Magnetfeldeffekte

Die im unteren Teil der Abb. 5.12 gezeigte Änderung der Anisotropieamplitude der Singulett- und Triplett-MEL einer DMDB-basierten OLED verwendet den in Abb. G.6 dargestellten ergänzenden Datensatz. Dieser zeigt ein qualitativ ähnliches Verhalten wie in Abb. 5.12 beschrieben, wurde jedoch bei weiteren konstanten absoluten Magnetfeldstärken aufgenommen.

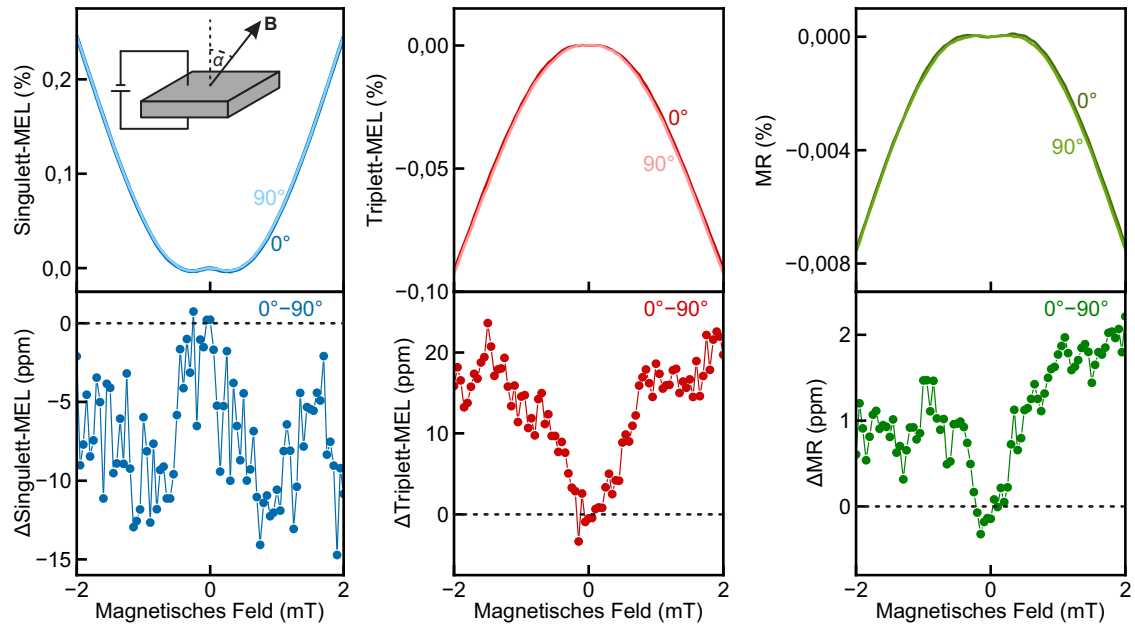


Abbildung G.5: MEL und MR einer dDMDB-basierten OLED für ein paralleles ($\alpha = 90^\circ$) und senkrecht magnetisches Feld ($\alpha = 0^\circ$) im Bezug zur Ebene der Molekülschicht (siehe Skizze in der linken oberen Teilabbildung). Gezeigt sind die Singulett-, Triplett-MEL und MR für beide Magnetfeldrichtungen (obere Teilabbildungen) sowie die Differenz der MEL und MR für die beiden vermessenen Magnetfeldrichtungen (untere Teilabbildungen). Gemessene Werte sind als Punkte dargestellt, während Verbindungslinien zur Übersichtlichkeit hinzugefügt wurden. Die Messungen wurden bei einer konstanten Stromstärke von $500 \mu\text{A}$ durchgeführt.

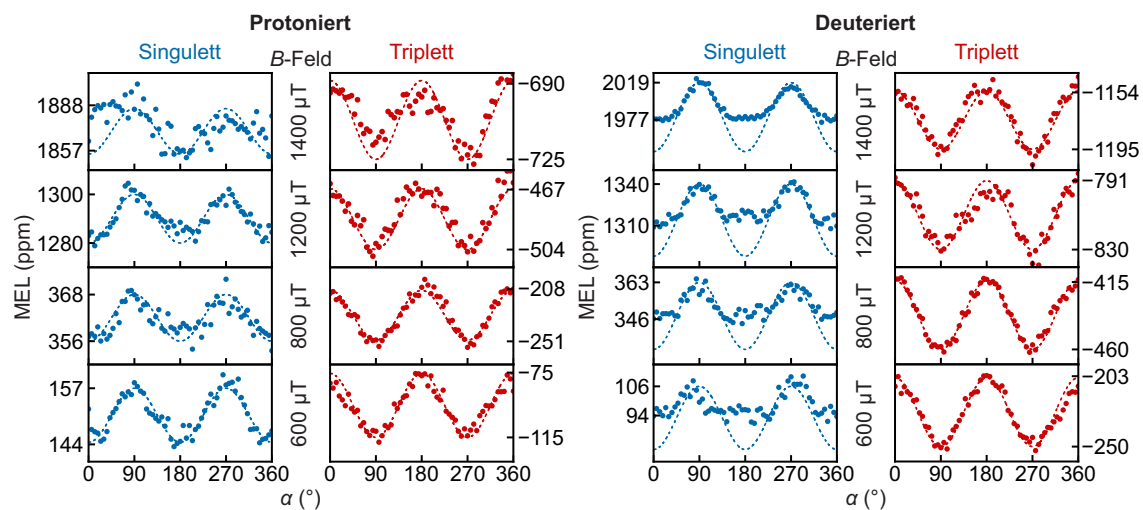


Abbildung G.6: Ergänzender Datensatz zu Abb. 5.12. Winkelabhängigkeit der Singulett- und Triplet-MEL in vollständig protonierten (links) und vollständig deuterierten (rechts) DMDB-basierten OLEDs bei einer konstanten Stromstärke von 500 μA . Die gestrichelten Linien deuten eine \cos^2 -Funktion zur Verdeutlichung der Anisotropie an.

Anhang H

Vorspannungsmodulation

H.1 Idee

In Kapitel 4 wurde deutlich, dass die Magnetfeldeffekte im Bereich der Nullfeldaufspaltung der Triplettzustände von den Mechanismen der Triplett-Polaron-Wechselwirkung (TEP) und der Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) dominiert werden, wobei vor allem die unterschiedliche Winkelabhängigkeit der beiden Mechanismen die Ursache der beobachteten Magnetfeldeffekte dem TTA-Mechanismus zuordnet. Eine weitere Bestätigung dieser Zuordnung ist anhand einer in diesem Kapitel beschriebenen weiteren Untersuchungsmethode möglich, die ausgehend von der Rategleichung zur Beschreibung der Singulett- und Triplettexzitonpopulation (P_S und P_T) unter Berücksichtigung des TTA-Mechanismus (Gl. 2.118)

$$\begin{aligned}\frac{dP_S}{dt} &= G_S - \Gamma_S P_S + \Gamma_{\text{TTA},T \rightarrow S}(B) P_T^2 \\ \frac{dP_T}{dt} &= G_T - \Gamma_T(B) P_T - \Gamma_{\text{TTA}}(B) P_T^2\end{aligned}\tag{H.1}$$

durch eine harmonische Modulation der Generationsraten G_S und G_T mit der Frequenz ω die zeitaufgelöste Reaktion des Systems untersucht. Ohne Einfluss des TTA-Mechanismus sind nur lineare Terme in P_S und P_T enthalten, sodass auch eine Modulation der Exzitonpopulationen mit der Frequenz ω vorliegt. Der quadratische Term aufgrund der Singulettexzitonpopulation im TTA-Mechanismus $\Gamma_{\text{TTA},T \rightarrow S}$ erzeugt eine Exzitonpopulationsmodulation mit der doppelten Frequenz 2ω , sodass die Bestimmung der magnetfeldabhängigen Frequenzkomponentenamplituden der zeitabhängigen Exzitonpopulationen eine Zuordnung der beobachteten Magnetfeldeffekte zum TTA-Mechanismus ermöglicht. Die Methode der ω - und 2ω -Komponentenanalyse in der Detektion der verzögerten Fluoreszenz unter modulierter Laseranregung wurde in der Literatur bereits verwendet, um diese der Triplett-Triplett-Annihilation zuzuordnen, wobei allerdings keine Magnetfeldabhängigkeit untersucht wurde [183].

H.2 Experimentelle Umsetzung

Die in Kapitel 4 gezeigten Messungen der MEL und MR von fluoreszierenden Materialien wurden unter konstanten Strombedingungen durchgeführt, während aufgrund der einfacheren Umsetzung einer Spannungsmodulation die in diesem Kapitel gezeigten Messungen unter konstanten Spannungsbedingungen durchgeführt werden. Die OLED wird hierfür von einer *Keithley 2400 Source-Measure-Unit* (SMU) mit einer Gleichspannung versorgt, die mit einer Wechselspannung aus einem *arbitrary waveform generator* (AWG, *GWinstek MFG-2000*) überlagert wird. Der zugehörige Schaltplan ist im linken Teil der

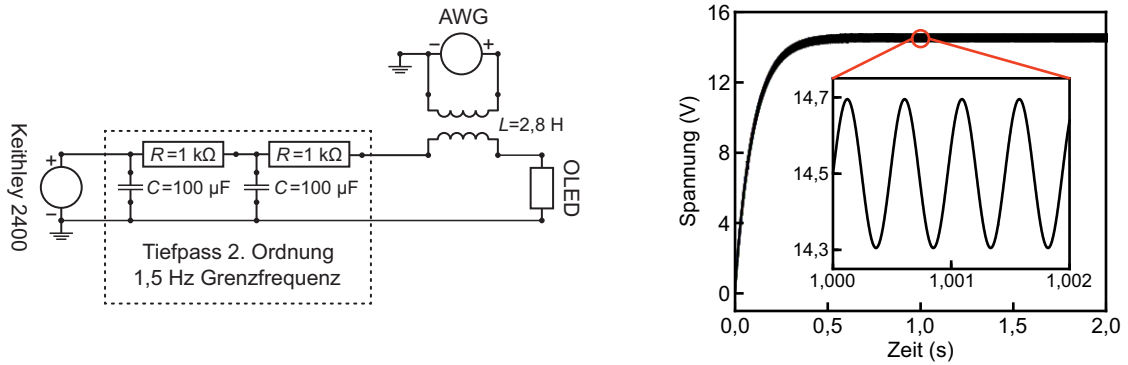


Abbildung H.1: Experimentelle Umsetzung der Vorspannungsmodulation. Die linke Seite der Abbildung zeigt das Schaltbild zur Erzeugung der überlagerten Gleich- und Wechselspannung. Auf der rechten Seite ist eine in der Software *OpenModellica* durchgeführte Simulation des zeitabhängigen Spannungsabfalls über der OLED dargestellt, wobei die Simulationsparameter die Spannung der SMU von 15 V und eine Wechselspannung des AWGs mit einer Amplitude von 0,2 V bei einer Frequenz von 2063 Hz enthalten.

Abb. H.1 dargestellt und beinhaltet die SMU, den AWG, einen Transformator mit einer 1 : 1-Übersetzung zur induktiven Kopplung des Wechselspannungssignals und einen Tiefpass zweiter Ordnung mit einer Grenzfrequenz von 1,5 Hz. Die verwendete SMU passt die Ausgangsspannung an den eingestellten Wert an und führt zu einer Kompensation der eingekoppelten Wechselspannung. Mit Hilfe des Tiefpasses wird das Wechselspannungssignal am Ort der SMU unterdrückt und somit keine Kompensation durchgeführt. Der Vorteil der induktiven Kopplung des Wechselspannungssignals ist in der fehlenden galvanischen Kopplung zwischen AWG und SMU begründet, wodurch Störeinflüsse durch Erdschleifen minimiert werden. Der Spannungsabfall der als Widerstand modellierten OLED wurde mit Hilfe des Simulationsprogramms *OpenModellica* berechnet, wobei das Ergebnis der Simulation im rechten Teil der Abb. H.1 dargestellt ist. Dieses zeigt die Modulation des Spannungsabfalls über der OLED mit der am AWG eingestellten Frequenz, wobei der an der SMU eingestellte Gleichspannungswert nicht vollständig über der OLED abfällt. Dies resultiert aus einem Spannungsteiler, der aus den Widerständen des Tiefpasses und dem des Transformators entsteht.

Die Voraussetzung für die in Abschnitt H.1 beschriebene Analyse der Frequenzkomponenten der Exzitonpopulationen ist eine harmonische Modulation der Generationsraten G_S und G_T . In einem einfachen Bild ist die Generationsrate proportional zum Strom durch die OLED, sodass eine Modulation der Generationsraten durch eine Modulation des Stroms erreicht werden kann. Der in Abb. H.1 gezeigte Aufbau ermöglicht allerdings nur eine Modulation der Spannung, die aufgrund der Nichtlinearität der Strom-Spannungs-Kennlinie zu einer Verzerrung der dadurch entstehenden Modulation des Stromes führt. In Abb. H.2 ist der Vergleich der zeitabhängigen Spannung (oben, schwarz) mit dem gemessenen Strom (grün) und der gemessenen EL-Intensität (orange) dargestellt, wobei mit Hilfe einer Sinusanpassung mit der eingestellten Modulationsfrequenz von 2063 Hz die Residuen berechnet wurden und im unteren Teil der Abbildung dargestellt sind. Das Stromsignal weist dabei deutliche Anteile bei der doppelten Frequenz auf, wobei diese zum größten Teil aus der nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinie der OLED resultieren. Durch eine Amplitudenverringerung der Wechselspannung ist eine Reduktion der Nichtlinearität möglich, wobei das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung verringert wird. Mithilfe des AWGs kann unter Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie die nichtlineare Verzerrung des Stromsignals in das Modulationsfrequenzsignal inkludiert werden, sodass die Modulation des Stroms ausschließlich eine Frequenzkomponente bei der Modulationsfrequenz aufweist. Die in diesem

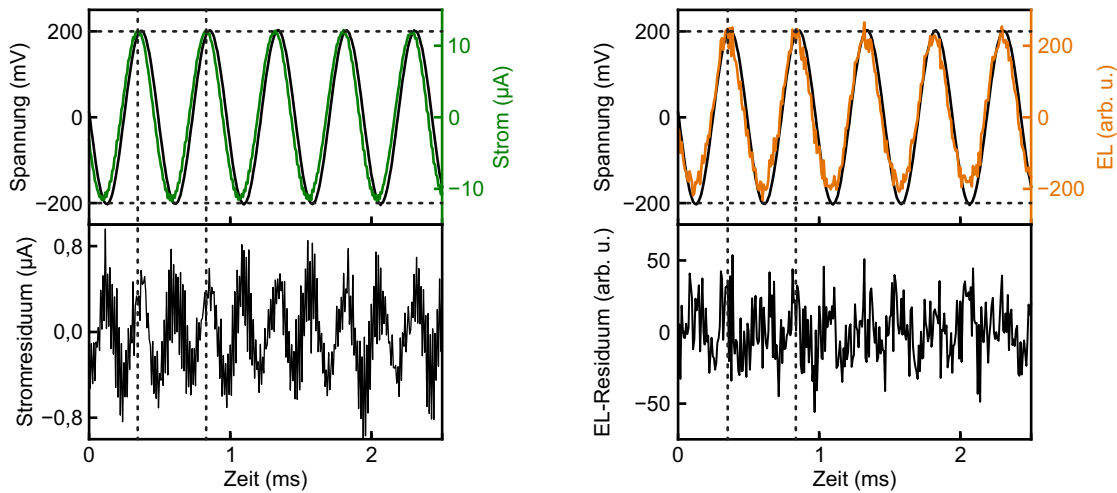


Abbildung H.2: Vergleich der zeitabhängigen Spannung über der OLED (oben, schwarz), dem gemessenen Strom (grün) und der gemessenen EL-Intensität (orange). Die Messung wurde bei einer Gleichspannung von 15 V und einer Wechselfspannung der Amplitude von 0,2 V bei einer Frequenz von 2063 Hz durchgeführt. Im unteren Teil der Abbildung sind die Residuen der gemessenen Signale nach Abzug der daran angepassten Sinusfunktionen dargestellt.

Kapitel gezeigten Ergebnisse sind ohne diese Korrektur entstanden, sodass Anteile bei der doppelten Frequenz durch die Nichtlinearität der Strom-Spannungs-Kennlinie enthalten sind.

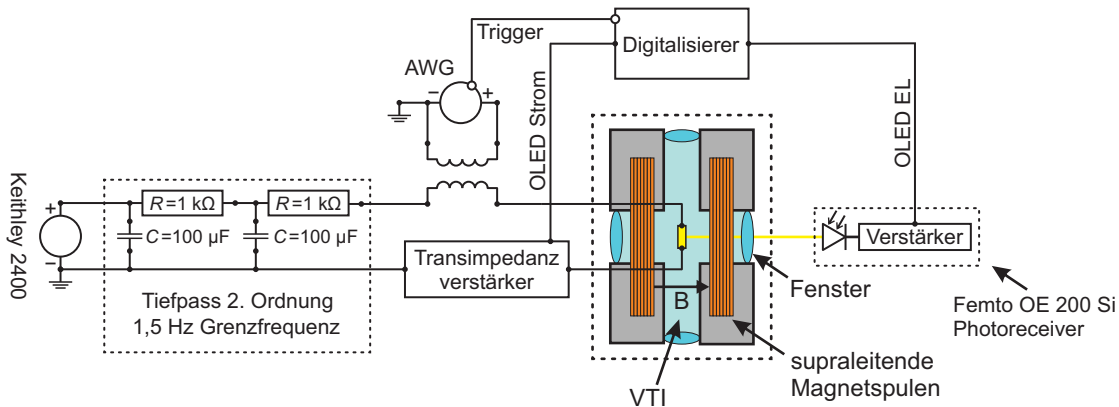


Abbildung H.3: Versuchsaufbau zur Messung der MR und MEL unter Vorspannungsmodulation. Analog zu den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Messungen befindet sich die OLED im Zentrum einer supraleitenden Magnetspule in einem Kryostaten. Die Detektion der EL-Intensität gelingt mit einer Photodiode und der anschließenden Aufnahme durch einen Digitalisierer, der auch den Strom durch die OLED detektiert, der zuvor durch einen Transimpedanzverstärker in ein Spannungssignal umgewandelt wird.

Analog zu den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Messungen wurde die OLED in einem Kryostaten im Zentrum einer supraleitenden Magnetspule platziert und mit flüssigem Helium auf eine Temperatur von 1,5 K gekühlt. Aufgrund der notwendigen zeitlichen Auflösung des EL-Signals wurde anstelle der sCMOS-Kamera eine Photodiode mit integriertem Transimpedanzverstärker (*FEMTO OE 200 Si Photoreceiver*) verwendet. Um Einflüsse des Magnetfelds zu vermeiden, wird das Licht der OLED außerhalb des Kryostaten in eine optische Faser eingekoppelt und zu der sich einige Meter entfernt befindenden Photodiode

geführt. Mit Hilfe eines Transimpedanzverstärkers (*Stanford Research Systems SR570*) wird der Strom durch die OLED in ein Spannungssignal umgewandelt und zusammen mit dem EL-Signal mit einem Digitalisierer (*Spectrum Instrumentation DN2.442-04*) aufgenommen. Der in Abb. H.3 dargestellte Versuchsaufbau zeigt zudem die bereits in Abb. H.1 beschriebene Schaltung zur Erzeugung der überlagerten Gleich- und Wechselspannung, wobei der wechsellspannungserzeugende AWG (*GWInstek MFG-2000*) das Triggersignal für die zeitliche Synchronisation des Digitalisierers bereitstellt. Der FPGA des Digitalisierers ermöglicht die Mittelung über viele Modulationszyklen, wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung verbessert wird.

Ziel der Messung ist die Bestimmung von MR und MEL unter Vorspannungsmodulation bei der Frequenzkomponente der Modulationsfrequenz ω und der doppelten Frequenz 2ω , sodass bei jedem Magnetfeldwert das EL- und Stromsignal über viele Modulationszyklen aufgenommen und gemittelt wird. Die anschließende Bestimmung der Amplituden der Frequenzkomponenten gelingt durch eine Softwareimplementierung der Lock-in-Methode, wobei nach Apodisierung des Messsignals mittels Hamming-Window [233] eine Multiplikation mit einer Sinus- bzw. Cosinusfunktion der zu detektierenden Frequenz durchgeführt wird. Nach Tiefpassfilterung des Signals mit einem digitalen Butterworth-Filter 4. Ordnung [234, 235] und anschließender Integration resultiert die Amplitude der jeweiligen Frequenzkomponente, wobei die Multiplikation mit der Sinusfunktion den Außer-Phasen- und die Multiplikation mit der Cosinusfunktion den In-Phasen-Anteil der Amplitude darstellt. Die beschriebene Methode ist analog zur Funktionsweise eines Lock-in-Verstärkers, wie er in Abschnitt 3.3 verwendet wird, wobei der Grund für die Verwendung der Softwareimplementierung anstelle eines physischen Lock-in-Verstärkers in der Möglichkeit der Amplitudenbestimmung beider Frequenzkomponenten ω und 2ω aus demselben Datensatz liegt, was mit den zur Verfügung stehenden Lock-in-Verstärkern nicht möglich ist.

H.3 Ergebnisse

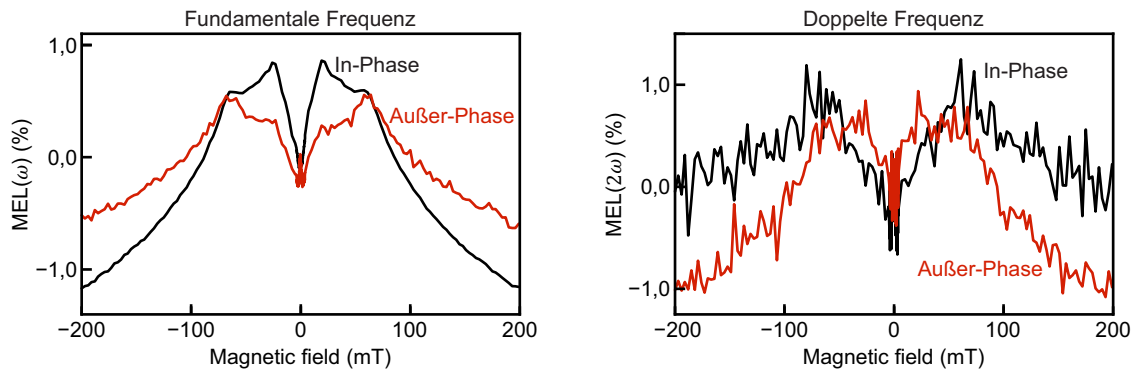


Abbildung H.4: Ergebnisse der durch Vorspannungsmodulation bestimmten MEL einer SY-PPV-basierten OLED bei einer Gleichspannung von 15,8 V, moduliert mit einer Wechselspannung der Amplitude von 0,2 V bei einer Frequenz von 2063 Hz. Im linken Teil der Abbildung ist das MEL-Signal bei der Frequenzkomponente der Modulationsfrequenz ω dargestellt, während im rechten Teil die MEL bei der doppelten Frequenz 2ω gezeigt ist. Zudem sind in beiden Abbildungsteilen die In- und Außer-Phase-Anteile der MEL dargestellt.

Die Durchführung der ersten Messungen der durch Vorspannungsmodulation detektierten MEL wurde aufgrund der typischerweise großen EL-Intensität an einer SY-PPV-basierten OLED durchgeführt. Die Probe wurde bei einer Gleichspannung von 15,8 V (entspricht ungefähr 100 μA) und einer Wechselspannungsamplitude von 0,2 V bei einer

Frequenz von 2063 Hz betrieben, wobei für jedes Magnetfeld jeweils 60 Perioden des Signals digitalisiert und über 120 Messungen gemittelt wurden. Das Magnetfeld wurde in Schritten von 2 mT im Bereich von -200 mT bis 200 mT 20-Mal durchfahren, wobei im Bereich zwischen -10 mT und 10 mT die Schrittweite auf 0,1 mT verringert wurde. Analog zu den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Messungen ist die MEL als relative Änderung der EL-Intensität im Magnetfeld definiert, wobei auch eine Magnetfeldkorrektur wie in Abschnitt D.1 beschrieben angewendet wurde.

Die Ergebnisse der MEL bei den Frequenzkomponenten ω (links) und 2ω (rechts) sind in Abb. H.4 dargestellt, wobei in beiden Abbildungsteilen zudem die In- und Außer-Phase-Anteile der MEL dargestellt sind. Die In-Phase-MEL bei der fundamentalen Frequenzkomponente ω ist durch einen den in Kapitel 4 ähnelnden MEL-Messungen unter konstanten Strombedingungen gekennzeichnet, wobei die Doppelpeakstruktur im Bereich der Triplett-nullfeldaufspaltung und die Signatur im Bereich kleiner Magnetfelder qualitativ übereinstimmen. In der Außer-Phase-MEL ist eine dazu ähnliche Struktur zu erkennen, die auch die Doppelpeakstruktur mit identischen Positionen auf der Magnetfeldachse aufweist. Allerdings ist eine deutliche Reduktion des Peaks bei ± 20 mT im Vergleich zur In-Phase-MEL zu verzeichnen, während der Peak bei ± 60 mT nahezu gleich stark ausgeprägt ist. Im Fall der MEL bei der doppelten Frequenzkomponente 2ω sind sowohl in der In- als auch in der Außer-Phase-MEL deutliche Magnetfeldeffekte zu erkennen, wenn auch mit geringerer SNR im Vergleich zur MEL bei der fundamentalen Frequenzkomponente. Sowohl In- als auch Außer-Phase-MEL bilden eine Doppelpeakstruktur aus, wobei die Positionen der Peaks auf der Magnetfeldachse ebenfalls mit der MEL bei der fundamentalen Frequenzkomponente übereinstimmen. Im In-Phase-MEL-Signal bei 2ω ist der Peak bei ± 20 mT allerdings stark unterdrückt, während im Außer-Phase-MEL-Signal bei 2ω beide Peaks ähnlich stark ausgeprägt sind.

Nach den Überlegungen in Kapitel 4 ist der Magnetfeldeffekt im Bereich sehr kleiner Magnetfelder durch den PP-Mechanismus dominiert, während die Doppelpeakstruktur auf die Triplett-Triplett-Annihilation zurückzuführen ist. Durch die Vorspannungsmodulation ist anhand von Gl. H.1 zu erwarten, dass der PP-Mechanismus nur in der MEL bei der fundamentalen Frequenzkomponente ω auftritt, während die TTA sowohl in der MEL bei ω als auch bei 2ω detektiert werden kann. Aufgrund der niedrigen SNR der MEL bei 2ω ist eine eindeutige Aussage über das Vorhandensein des PP-Mechanismus in diesem Signal allerdings nicht möglich, wobei zudem durch die nichtlineare Verzerrung des Stromsignals eine quantitative Aussage über die Stärke der TTA im Vergleich zum PP-Mechanismus uneindeutig ist. Im Idealfall sollte die MEL bei 2ω ausschließlich den TTA-Mechanismus abbilden, sodass durch einen Vergleich der MEL-Signale bei ω und 2ω eine quantitative Aussage über die Anteile der beiden Mechanismen in der MEL bei ω getroffen werden kann. Weitere Messungen mit verbesserter SNR und korrigierter Strommodulation sind notwendig, um diese Analyse durchzuführen. Allerdings zeigen die ersten Ergebnisse bereits einen Unterschied der Linienform in der MEL bei ω und 2ω , was auf unterschiedliche Beiträge der PP- und TTA-Mechanismen hinweist. Zudem könnte der Unterschied der In- und Außer-Phase-Komponente der MEL auf unterschiedliche Phasenverzögerungen durch unterschiedliche Dynamiken zurückzuführen sein, wonach die beiden Peaks der Doppelpeakstruktur im Bereich der Triplett-Nullfeldaufspaltung durch unterschiedliche Dynamiken gekennzeichnet sein würden. Auch hierfür sind weitere Messungen notwendig, um diese Hypothese zu überprüfen.

Anhang I

Publikationsliste

- F. Braun, T. Scharff, T. Grünbaum, E. Schmid, S. Bange, V. V. Mkhitarian und J. M. Lupton, Polaron-induced upconversion from triplets to singlets: Fluorescence- and phosphorescence-resolved optically detected magnetic resonance of OLEDs, *Phys. Rev. Appl.* **20**, 044076 (2023).
- F. Braun, T. Scharff, S. Bange, W. Jiang, T. A. Darwish, P. L. Burn, V. V. Mkhitarian und J. M. Lupton, Low-temperature magnetoelectroluminescence of organic light-emitting diodes: Separating excitonic effects from carrier-pair singlet-triplet mixing, *Phys. Rev. B.* **110**, 014204 (2024).
- F. Braun, T. Dollinger, S. Bange, V. V. Mkhitarian, C. Knabbe, N. Schmickler, S. Höger, J. M. Lupton, Effect of hyperfine interactions in highly anisotropic magnetoelectroluminescence in OLEDs resolved in the singlet and triplet recombination channels, *submitted*.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Hertz, Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung, *Ann. Phys.* **267**, 983 (1887).
- [2] C. Jönsson, Elektroneninterferenzen an mehreren künstlich hergestellten Feinspalten, *Z. Phys.* **161**, 454 (1961).
- [3] J. Franck und G. Hertz, Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und den Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben, *Phys. Bl.* **23**, 294 (1914).
- [4] A. Einstein, B. Podolsky und N. Rosen, Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?, *Phys. Rev.* **47**, 777 (1935).
- [5] NobelPrize.org, Press release: The Nobel Prize in Physics 2022, Press Release abgerufen am 19.09.2025, 2022.
- [6] S. Moskowitz, *Advanced Materials Innovation: Managing Global Technology in the 21st century* (Wiley, 2016).
- [7] O. Dössel, *Bildgebende Verfahren in der Medizin* (Springer, 2016).
- [8] W. Gerlach und O. Stern, Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld, *Z. Phys.* **9**, 349 (1922).
- [9] B. Friedrich und D. Herschbach, Stern and Gerlach: How a Bad Cigar Helped Reorient Atomic Physics, *Phys. Today* **56**, 53 (2003).
- [10] P. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 1967).
- [11] F. J. Dyson und A. Lenard, Stability of Matter. I, *J. Math. Phys.* **8**, 423 (1967).
- [12] A. Lenard und F. J. Dyson, Stability of Matter. II, *J. Math. Phys.* **9**, 698 (1968).
- [13] C. Bäuerle, D. Christian Glattli, T. Meunier, F. Portier, P. Roche, P. Roulleau, S. Takada und X. Waintal, Coherent control of single electrons: a review of current progress, *Rep. Prog. Phys.* **81**, 056503 (2018).
- [14] G. Burkard, T. D. Ladd, A. Pan, J. M. Nichol und J. R. Petta, Semiconductor spin qubits, *Rev. Mod. Phys.* **95**, 025003 (2023).
- [15] M. T. Madzik, A. Laucht, F. E. Hudson, A. M. Jakob, B. C. Johnson, D. N. Jamieson, K. M. Itoh, A. S. Dzurak und A. Morello, Conditional quantum operation of two exchange-coupled single-donor spin qubits in a MOS-compatible silicon device, *Nat. Commun.* **12**, 181 (2021).
- [16] Y.-L. Hsueh, L. Kranz, D. Keith, S. Monir, Y. Chung, S. K. Gorman, R. Rahman und M. Y. Simmons, Hyperfine-mediated spin relaxation in donor-atom qubits in silicon, *Phys. Rev. Research* **5**, 023043 (2023).
- [17] M. E. Michelbeyerle, R. Haberkorn, J. Kinder und H. Seidlitz, Direct evidence for singlet-triplet exciton annihilation in anthracene-crystals, *phys. stat. sol. (b)* **85**, 45 (1978).

- [18] V. Ern und R. E. Merrifield, Magnetic field effect on triplet exciton quenching in organic crystals, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 609 (1968).
- [19] R. E. Merrifield, Magnetic effects on triplet exciton interactions, *Pure Appl. Chem.* **27**, 481 (1971).
- [20] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors* (Wiley-VCH, 2006).
- [21] S. 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**, 197402 (2011).
- [22] H. 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**, 241201(R) (2017).
- [23] T. D. Nguyen, G. Hukic-Markosian, F. Wang, L. Wojcik, X.-G. Li, E. Ehrenfreund und Z. V. Vardeny, Isotope effect in spin response of π -conjugated polymer films and devices, *Nat. Mater.* **9**, 345 (2010).
- [24] D. M. Stoltzfus, G. Joshi, H. Popli, S. Jamali, M. Kavand, S. Milster, T. Grünbaum, S. Bange, A. Nahlawi, M. Y. Teferi, S. I. Atwood, A. E. Leung, T. A. Darwish, H. Malissa, P. L. Burn, J. M. Lupton 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 (2020).
- [25] T. Grünbaum, V. V. Mkhitarian, E. Schmid, F. Dallinger, S. Bange, W. Jiang, T. A. Darwish, P. L. Burn und J. M. Lupton, Highly anisotropic magnetoresistance of organic light-emitting diodes at geomagnetic field strengths, *Phys. Rev. B.* **108**, 035201 (2023).
- [26] T. 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**, 92 (2020).
- [27] R. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis* (Wiley, 2021).
- [28] I. Ghosh, R. S. Shaikh und B. König, Sensitization-Initiated Electron Transfer for Photoredox Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 8544 (2017).
- [29] P. J. Hore und H. Mouritsen, The Radical-Pair Mechanism of Magnetoreception, *Annu. Rev. Biophys.* **45**, 299 (2016).
- [30] R. Wiltschko und W. Wiltschko, *Magnetic Orientation in Animals* (Springer, 1995).
- [31] T. Ritz, P. Thalau, J. B. Phillips, R. Wiltschko und W. Wiltschko, Resonance effects indicate a radical-pair mechanism for avian magnetic compass, *Nature* **429**, 177 (2004).
- [32] R. Muheim und J. B. Phillips, Effects of low-level RF fields reveal complex pattern of magnetic input to the avian magnetic compass, *Sci. Rep.* **13**, 19970 (2023).
- [33] G. B. Silva, L. F. Santos, R. M. Faria und C. F. O. Graeff, EDMR of MEH-PPV LEDs, *Phys. B* **308**, 1078 (2001).
- [34] J. Shinar, Optically detected magnetic resonance studies of luminescence-quenching processes in π -conjugated materials and organic light-emitting devices, *Laser Photonics Rev.* **6**, 767 (2012).

- [35] C. Boehme und K. Lips, Theory of time-domain measurement of spin-dependent recombination with pulsed electrically detected magnetic resonance, *Phys. Rev. B.* **68**, 245105 (2003).
- [36] J. Köhler, Magnetic resonance of a single molecular spin, *Phys. Rep.* **310**, 261 (1999).
- [37] W. 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**, 165205 (2011).
- [38] U. E. Steiner und T. Ulrich, Magnetic-Field Effects in Chemical-Kinetics and Related Phenomena, *Chem. Rev.* **89**, 51 (1989).
- [39] J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori und P. Di Marco, Magnetic field effects on organic electrophosphorescence, *Phys. Rev. B.* **70**, 205303 (2004).
- [40] D. Chaudhuri, E. Sigmund, A. Meyer, L. Röck, P. Klemm, S. Lautenschlager, A. Schmid, S. R. Yost, T. Van Voorhis, S. Bange, S. Höger und J. M. Lupton, Metal-Free OLED Triplet Emitters by Side-Stepping Kasha's Rule, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13449 (2013).
- [41] A. Köhler und H. Bässler, Triplet states in organic semiconductors, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **66**, 71 (2009).
- [42] C. Murawski, K. Leo und M. C. Gather, Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.* **25**, 6801 (2013).
- [43] C. Adachi und A. S. D. Sandanayaka, The Leap from Organic Light-Emitting Diodes to Organic Semiconductor Laser Diodes, *CCS Chem.* **2**, 1203 (2020).
- [44] R. E. Merrifield, Magnetic effects on triplet exciton interactions, *Pure Appl. Chem.* **27**, 481 (1971).
- [45] Y. P. Kandel, H. Qiao und J. M. Nichol, Perspective on exchange-coupled quantum-dot spin chains, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 030501 (2021).
- [46] M. Pope und C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, 1999).
- [47] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, 2005).
- [48] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen und T. F. Heinz, Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS₂, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 076802 (2014).
- [49] H. Hayashi, *Introduction to Dynamic Spin Chemistry* (World Scientific Publishing, 2004).
- [50] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper* (Springer, 2016).
- [51] W. Demtröder, *Molecular Physics* (Wiley-VCH, 2005).
- [52] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer, 2006).
- [53] A. Köhler und H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors - An Introduction* (Wiley-VCH, 2015).
- [54] E. Anslyn und D. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry* (University Science Books, 2006).
- [55] B. Valeur und M. N. Berberan-Santos, A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory, *J. Chem. Educ.* **88**, 731 (2011).

- [56] J. Franck und E. G. Dymond, Elementary processes of photochemical reactions, *Trans. Faraday Society* **21**, 536 (1926).
- [57] E. U. Condon, Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules, *Phys. Rev.* **32**, 858 (1928).
- [58] M. Kasha, Characterization of electronic transitions in complex molecules, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).
- [59] B. H. Bransden und C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules* (Pearson Education, 2003).
- [60] N. Aizawa, Y.-J. Pu, Y. Harabuchi, A. Nihonyanagi, R. Ibuka, H. Inuzuka, B. Dhara, Y. Koyama, K.-i. Nakayama, S. Maeda, F. Araoka und D. Miyajima, Delayed fluorescence from inverted singlet and triplet excited states, *Nature* **609**, 502 (2022).
- [61] J. Terence Blaskovits, M. H. Garner und C. Corminboeuf, Symmetry-Induced Singlet-Triplet Inversions in Non-Alternant Hydrocarbons, *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, 135 (2023).
- [62] M. H. Garner, J. T. Blaskovits und C. Corminboeuf, Double-bond delocalization in non-alternant hydrocarbons induces inverted singlet–triplet gaps, *Chem. Sci.* **14**, 10458 (2023).
- [63] A. Actis, M. Melchionna, G. Filippini, P. Fornasiero, M. Prato, M. Chiesa und E. Salvadori, Singlet-Triplet Energy Inversion in Carbon Nitride Photocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e202313540 (2023).
- [64] G. Baryshnikov, B. Minaev und H. Ågren, Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon, *Chem. Rev.* **117**, 6500 (2017).
- [65] N. J. Turro, V. Ramamurthy und J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules* (University Science Books, 2010).
- [66] S. Gasiorowicz, *Quantenphysik* (R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1985).
- [67] P. Pyykkö, Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 45 (2012).
- [68] H. Ågren, O. Vahtras und B. Minaev, Response Theory and Calculations of Spin-Orbit Coupling Phenomena in Molecules, *Adv. Quantum Chem.* **27**, 71 (1996).
- [69] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura und C. Adachi, Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature* **492**, 234 (2012).
- [70] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson und S. R. Forrest, Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2082 (2001).
- [71] J. M. Lupton und J. Klein, Hot band emission and energy transfer in organic electrophosphorescent devices, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 204 (2002).
- [72] S. H. Lin und D. Tweed, The heavy atom effect on the phosphorescence of aromatic hydrocarbons. I, *International Journal of Quantum Chemistry* **3**, 315 (1969).
- [73] J. M. Lupton, A. Pogantsch, T. Piok, E. J. W. List, S. Patil und U. Scherf, Intrinsic Room-Temperature Electrophosphorescence from a π -Conjugated Polymer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 167401 (2002).
- [74] A. Köhler, J. Wilson und R. Friend, Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials, *Adv. Eng. Mater.* **4**, 453 (2002).

- [75] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, 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).
- [76] S. Blumstengel, F. Meinardi, R. Tubino, M. Gurioli, M. Jandke und P. Strohhriegl, Long-range energy transfer of singlet and triplet excitations in dye-doped tris(phenylquinoxaline), *J. Chem. Phys.* **115**, 3249 (2001).
- [77] D. L. Dexter, A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [78] T. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Annalen der Physik* **437**, 55 (1948).
- [79] T. Förster, 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation, *Discuss. Faraday Soc.* **27**, 7 (1959).
- [80] R. G. Bennett, R. P. Schwenker und R. E. Kellogg, Radiationless Intermolecular Energy Transfer. II. Triplet→Singlet Transfer, *J. Chem. Phys.* **41**, 3040 (1964).
- [81] A. Kirch, M. Gmelch und S. Reineke, Simultaneous Singlet–Singlet and Triplet–Singlet Förster Resonance Energy Transfer from a Single Donor Material, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 310 (2019).
- [82] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer und W. P. Su, Solitons in conducting polymers, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988).
- [83] V. Dyakonov und E. Frankevich, On the role played by polaron pairs in photophysical processes in semiconducting polymers, *Chem. Phys.* **227**, 203 (1998).
- [84] E. L. Frankevich, A. A. Lymarev, I. Sokolik, F. E. Karasz, S. Blumstengel, R. H. Baughman und H. H. Horhold, Polaron-pair generation in poly(phenylenevinylenes), *Phys. Rev. B.* **46**, 9320 (1992).
- [85] M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, P. M. Borsenberger und H. Bässler, Disorder in Charge Transport in doped polymers, *Adv. Mater.* **6**, 199 (1994).
- [86] K. Müllen und U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices: Synthesis, Properties, and Applications* (Wiley-VCH, 2006).
- [87] V. I. Arkhipov und H. Bässler, Exciton dissociation and charge photogeneration in pristine and doped conjugated polymers, *phys. stat. sol. (a)* **201**, 1152 (2004).
- [88] E. H. Rhoderick und R. H. Williams, *Metal-semiconductor contacts*, Bd. 129 (Clarendon press Oxford, 1988).
- [89] I. D. Parker, Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- [90] R. H. Fowler und L. Nordheim, Electron emission in intense electric fields, *Proc. R. Soc. Lond. A* **119**, 173 (1928).
- [91] C. W. Tang und S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [92] V. 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 (1999).
- [93] V. 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 (1998).
- [94] Z. Shuai und Q. Peng, Excited states structure and processes: Understanding organic light-emitting diodes at the molecular level, *Phys. Rep.* **537**, 123 (2014).

- [95] N. A. Tolstoi und A. P. Abramov, Interaction of excitons in anthracene, *Sov. Phys. Solid State* **9**, 255 (1967).
- [96] S.-i. Choi, Collision Annihilation of Singlet Excitons in Molecular Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 358 (1967).
- [97] H. Benk und H. Sixl, Theory of two coupled triplet states, *Mol. Phys.* **42**, 779 (1981).
- [98] B. Dick und B. Nickel, Accessibility of the lowest quintet state of organic molecules through triplet-triplet annihilation; an indo ci study, *Chem. Phys.* **78**, 1 (1983).
- [99] R. E. Merrifield, Theory of Magnetic Field Effects on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons, *J. Chem. Phys.* **48**, 4318 (1968).
- [100] A. Obolda, Q. M. Peng, C. Y. He, T. Zhang, J. J. Ren, H. W. Ma, Z. G. 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 (2016).
- [101] F. Braun, T. Scharff, T. Grünbaum, E. Schmid, S. Bange, V. V. Mkhitaryan und J. M. Lupton, Polaron-induced upconversion from triplets to singlets: Fluorescence- and phosphorescence-resolved optically detected magnetic resonance of OLEDs, *Phys. Rev. Appl.* **20**, 044076 (2023).
- [102] T. L. Keevers, W. J. Baker und D. R. McCamey, Theory of exciton-polaron complexes in pulsed electrically detected magnetic resonance, *Phys. Rev. B.* **91**, 205206 (2015).
- [103] J. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, 2012).
- [104] N. M. Atherton, *Electron Spin Resonance* (Halstead, New York, 1973).
- [105] M. E. Peskin und D. V. Schroeder, *An Introduction to Quantum Field Theory* (CRC Press, 1995).
- [106] X. Fan, T. G. Myers, B. A. D. Sukra und G. Gabrielse, Measurement of the Electron Magnetic Moment, *Phys. Rev. Lett.* **130**, 071801 (2023).
- [107] J. A. Weil und J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications* (Wiley-VCH, 2007).
- [108] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë, *Quantenmechanik* (de Gruyter, 2019).
- [109] P. Atkins und R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics, Fourth Edition* (Oxford University Press, 2005).
- [110] A. F. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* (John Wiley & Sons., 1990).
- [111] B. A. Kowert, The use of electron spin resonance linewidths to obtain anisotropic g factors, *Journal of Magnetic Resonance* (1969) **67**, 138 (1986).
- [112] H. A. Kramers, Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux, *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences* **33**, 959 (1930).
- [113] R. E. Coffman und A. Pezeshk, Analytical considerations of Eatons' formula for the interspin distance between unpaired electrons in ESR, *J. Magn. Reson.* **70**, 21 (1986).
- [114] A. J. Musser und J. Clark, Triplet-Pair States in Organic Semiconductors, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **70**, 323 (2019).
- [115] R. D. Amos, Spin-coupled wavefunctions, *Mol. Phys.* **29**, 1125 (1975).
- [116] C. Kollmar, Electronic structure of diradical and dicarbene intermediates in short-chain polydiacetylene oligomers, *J. Chem. Phys.* **98**, 7210 (1993).
- [117] G. D. Scholes, Correlated Pair States Formed by Singlet Fission and Exciton-Exciton Annihilation, *J. Phys. Chem. A* **119**, 12699 (2015).

- [118] T. L. Keevers und D. R. McCamey, Theory of triplet-triplet annihilation in optically detected magnetic resonance, *Phys. Rev. B.* **93**, 045210 (2016).
- [119] F. Braun, T. Scharff, S. Bange, W. Jiang, T. A. Darwish, P. L. Burn, V. V. Mkhitarian und J. M. Lupton, Low-temperature magnetoelectroluminescence of organic light-emitting diodes: Separating excitonic effects from carrier-pair singlet-triplet mixing, *Phys. Rev. B.* **110**, 014204 (2024).
- [120] S. Engmann, E. G. Bittle, L. J. Richter, R. K. Hallani, J. E. Anthony und D. J. Gundlach, The role of orientation in the MEL response of OLEDs, *J. Mater. Chem. C* **9**, 10052 (2021).
- [121] L. D. Landau und E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon, 1965).
- [122] C. Kollmar und H. Sixl, Theory of a coupled doublet-triplet system, *Mol. Phys.* **45**, 1199 (1982).
- [123] A. 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**, 075204 (2011).
- [124] X. Wei, B. C. Hess, Z. V. Vardeny und F. Wudl, 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).
- [125] S. Jamali, V. V. Mkhitarian, H. Malissa, A. Nahlawi, H. Popli, T. Grunbaum, S. Bange, S. Milster, D. M. Stoltzfus, A. E. Leung, T. A. Darwish, P. L. Burn, J. M. Lupton und C. Boehme, Floquet spin states in OLEDs, *Nat. Commun.* **12**, 465 (2021).
- [126] K. Schulten und P. G. Wolynes, Semi-classical description of electron-spin motion in radicals including effect of electron hopping, *J. Chem. Phys.* **68**, 3292 (1978).
- [127] G. Joshi, R. Miller, L. Ogden, M. Kavand, S. Jamali, K. Ambal, S. Venkatesh, D. Schurig, H. Malissa, J. M. Lupton und C. Boehme, Separating hyperfine from spin-orbit interactions in organic semiconductors by multi-octave magnetic resonance using coplanar waveguide microresonators, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 103303 (2016).
- [128] G. 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**, 024008 (2018).
- [129] H. 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 pi-conjugated polymer, *Phys. Rev. B.* **97**, 161201 (2018).
- [130] W. 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**, 267601 (2012).
- [131] I. N. Bronstein, H. Mühlig, G. Musiol und K. A. Semandjajew, *Taschenbuch der Mathematik (Bronstein)* (Europa-Lehrmittel, 2013).
- [132] P. Kottis und R. Lefebvre, Calculation of the Electron Spin Resonance Line Shape of Randomly Oriented Molecules in a Triplet State. I. The $\Delta m=2$ Transition with a Constant Linewidth, *J. Chem. Phys.* **39**, 393 (1963).
- [133] P. A. Lane, X. Wei und Z. V. Vardeny, Spin and spectral signatures of polaron pairs in π -conjugated polymers, *Phys. Rev. B.* **56**, 4626 (1997).
- [134] D. 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**, 125206 (2010).

- [135] H. 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* **345**, 1487 (2014).
- [136] J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, P. Di Marco und V. Fattori, Magnetic field effects on emission and current in Alq(3)-based electroluminescent diodes, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 710 (2003).
- [137] Y. F. Wang, K. Sahin-Tiras, N. J. Harmon, M. Wohlgenannt und M. E. Flatté, Immense Magnetic Response of Exciplex Light Emission due to Correlated Spin-Charge Dynamics, *Physical Review X* **6**, 011011 (2016).
- [138] V. N. Prigodin, J. D. Bergeson, D. M. Lincoln und A. J. Epstein, Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductors, *Synth. Met.* **156**, 757 (2006).
- [139] C. A. Parker und C. G. Hatchard, Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin, *Trans. Faraday Society* **57**, 1894 (1961).
- [140] T. N. Singh-Rachford und F. N. Castellano, Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2560 (2010).
- [141] R. 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 (1970).
- [142] D. Hertel und K. Meerholz, Triplet-Polaron Quenching in Conjugated Polymers, *J. Phys. Chem. B* **111**, 12075 (2007).
- [143] T. Scharff, W. Ratzke, J. Zipfel, P. Klemm, S. Bange und J. M. Lupton, Complete polarization of electronic spins in OLEDs, *Nat. Commun.* **12**, 2071 (2021).
- [144] J. Wang, A. Chepelianskii, F. Gao und N. C. Greenham, Control of exciton spin statistics through spin polarization in organic optoelectronic devices, *Nat. Commun.* **3**, 1191 (2012).
- [145] P. Klemm, S. Bange, A. Pöllmann, C. Boehme und J. M. Lupton, Nanotesla magnetoresistance in π -conjugated polymer devices, *Phys. Rev. B.* **95**, 241407 (2017).
- [146] J. D. Bergeson, V. N. Prigodin, D. M. Lincoln und A. J. Epstein, Inversion of magnetoresistance in organic semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 067201 (2008).
- [147] R. Kaptein und J. L. Oosterhoff, Chemically induced dynamic nuclear polarization II: (Relation with anomalous ESR spectra), *Chem. Phys. Lett.* **4**, 195 (1969).
- [148] G. L. Closs, A Mechanism Explaining Nuclear Spin Polarizations In Radical Combination Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4552 (1969).
- [149] G. L. Closs und A. D. Trifunac, Chemically induced nuclear spin polarization as a tool for determination of spin multiplicities of radical-pair precursors, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4554 (1969).
- [150] G. L. Closs und A. D. Trifunac, Theory of chemically induced dynamic nuclear spin polarization. VI. Polarization in radical transfer and trapping products and dependence on nuclear relaxation times, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7227 (1970).
- [151] G. H. Gelinck, J. M. Warman und E. G. J. Staring, Polaron pair formation, migration, and decay on photoexcited poly(phenylenevinylene) chains, *J. Phys. Chem.* **100**, 5485 (1996).
- [152] K. 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**, 6688 (2015).

- [153] D. R. McCamey, H. A. Seipel, S. Y. Paik, M. J. Walter, N. J. Borys, J. M. Lupton und C. Boehme, Spin Rabi flopping in the photocurrent of a polymer light-emitting diode, *Nat. Mater.* **7**, 723 (2008).
- [154] Z. Xu und B. Hu, Photovoltaic Processes of Singlet and Triplet Excited States in Organic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2611 (2008).
- [155] W. Ratzke, S. Bange und J. M. Lupton, Direct Detection of Singlet-Triplet Interconversion in OLED Magneto-electroluminescence with a Metal-Free Fluorescence-Phosphorescence Dual Emitter, *Phys. Rev. Appl.* **9**, 054038 (2018).
- [156] T. H. Tennahewa, S. Hosseinzadeh, S. I. Atwood, H. Popli, H. Malissa, J. M. Lupton und C. Boehme, Coherent and incoherent spin-relaxation dynamics of electron-hole pairs in a π -conjugated polymer at low magnetic fields, *Phys. Rev. B.* **109**, 075303 (2024).
- [157] S. Jamali, G. Joshi, H. Malissa, J. M. Lupton und C. Boehme, Monolithic OLED-Microwire Devices for Ultrastrong Magnetic Resonant Excitation, *Nano Lett.* **17**, 4648 (2017).
- [158] P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis und W. P. Gillin, Magnetoresistance in organic light-emitting diode structures under illumination, *Phys. Rev. B.* **76**, 094423 (2007).
- [159] Y. Teki, S. Miyamoto, M. Nakatsuji und Y. Miura, π -Topology and Spin Alignment Utilizing the Excited Molecular Field: Observation of the Excited High-Spin Quartet ($S = 3/2$) and Quintet ($S = 2$) States on Purely Organic π -Conjugated Spin Systems, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 294 (2001).
- [160] S. Gorgon, K. Lv, J. Grüne, B. H. Drummond, W. K. Myers, G. Londi, G. Ricci, D. Valverde, C. Tonnelé, P. Murto, A. S. Romanov, D. Casanova, V. Dyakonov, A. Sperlich, D. Beljonne, Y. Olivier, F. Li, R. H. Friend und E. W. Evans, Reversible spin-optical interface in luminescent organic radicals, *Nature* **620**, 538 (2023).
- [161] P. Avakian und R. E. Merrifield, Triplet Excitons in Anthracene Crystals—A Review, *Mol. Cryst.* **5**, 37 (1968).
- [162] L. Sellies, R. Spachtholz, S. Bleher, J. Eckrich, P. Scheuerer und J. Repp, Single-molecule electron spin resonance by means of atomic force microscopy, *Nature* **624**, 64 (2023).
- [163] D. T. Haar, Theory and applications of the density matrix, *Rep. Prog. Phys.* **24**, 304 (1961).
- [164] M. O. Scully und W. E. Lamb, Quantum Theory of an Optical Maser. I. General Theory, *Phys. Rev.* **159**, 208 (1967).
- [165] G. Dasi, T. Lavanya, G. Sathiyam, R. K. Gupta, A. Garg, P. Amaladass und K. Thangaraju, Improved hole injection/extraction using PEDOT:PSS interlayer coated onto high temperature annealed ITO electrode for efficient device performances, *Superlatt. Microstruct.* **156**, 106953 (2021).
- [166] S. Milster, T. Grünbaum, S. Bange, S. Kurrmann, H. Kraus, D. M. Stoltzfus, A. E. Leung, T. A. Darwish, P. L. Burn, C. Boehme und J. M. Lupton, Perdeuterated Conjugated Polymers for Ultralow-Frequency Magnetic Resonance of OLEDs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 9388 (2020).
- [167] W. Ratzke, L. Schmitt, H. Matsuoka, C. Bannwarth, M. Retegan, S. Bange, P. Klemm, F. Neese, S. Grimme, O. Schiemann, J. M. Lupton und S. Hoyer, Effect of Conjugation Pathway in Metal-Free Room-Temperature Dual Singlet Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes, *J. Phys. Chem.* **7**, 4802 (2016).

- [168] W. Ratzke, Spinspektroskopie für organische Halbleiter (Dissertation, Universität Regensburg, 2019).
- [169] F. Braun, Elektronenspinresonanz in OLEDs basierend auf dual Singulett-Triplett emittierenden Matrix-Emitter Systemen (Masterarbeit, Universität Regensburg, 2020).
- [170] M. A. Green, Residual Fields in Superconducting Dipole and Quadrupole Magnets, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **18**, 664 (1971).
- [171] Zurich Instruments, Principles of lock-in detection and the state of the art [White Paper], (2016).
- [172] T. Scharff, Tieftemperatur-Spinphänomene in organischen Halbleitern (Dissertation, Universität Regensburg, 2023).
- [173] M. Terazima, S. Yamauchi und N. Hirota, Temperature dependence of the triplet lifetime of pyrazine, *J. Phys. Chem.* **90**, 4294 (1986).
- [174] P. Yuan, X. Qiao, D. Yan und D. Ma, An inversion of magnetic field effects in electromer-based organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C* **7**, 1035 (2019).
- [175] N. J. Rolfe, M. Heeney, P. B. Wyatt, A. J. Drew, T. Kreouzis und W. P. Gillin, The effect of deuteration on organic magnetoresistance, *Synth. Met.* **161**, 608 (2011).
- [176] P. Urbánek, I. Kuřitka, S. Daniš, J. Toušková und J. Toušek, Thickness threshold of structural ordering in thin MEH-PPV films, *Polymer* **55**, 4050 (2014).
- [177] U. Albrecht und H. Bässler, Langevin-Type Charge Carrier Recombination in a Disordered Hopping System, *Phys. Status Solidi B* **191**, 455 (1995).
- [178] F. L. Liu, H. van Eersel, P. A. Bobbert und R. Coehoorn, Three-Dimensional Modeling of Bipolar Charge-Carrier Transport and Recombination in Disordered Organic Semiconductor Devices at Low Voltages, *Phys. Rev. Appl.* **10**, 054007 (2018).
- [179] Y. Q. Jiang, H. Geng, W. Shi, Q. Peng, X. Y. Zheng und Z. G. Shuai, Theoretical Prediction of Isotope Effects on Charge Transport in Organic Semiconductors, *J. Phys. Chem.* **5**, 2267 (2014).
- [180] D. G. Bossanyi, Y. Sasaki, S. Wang, D. Chekulaev, N. Kimizuka, N. Yanai und J. Clark, Spin Statistics for Triplet–Triplet Annihilation Upconversion: Exchange Coupling, Intermolecular Orientation, and Reverse Intersystem Crossing, *JACS Au* **1**, 2188 (2021).
- [181] M. Cox, F. Zhu, J. M. Veerhoek und B. Koopmans, Anisotropic magnetoconductance in polymer thin films, *Phys. Rev. B.* **89**, 195204 (2014).
- [182] N. Chitraningrum, T.-Y. Chu, P.-T. Huang, T.-C. Wen und T.-F. Guo, The triplet-triplet annihilation process of triplet to singlet excitons to fluorescence in polymer light-emitting diodes, *Org. Electron.* **62**, 505 (2018).
- [183] J. Partee, E. L. Frankevich, B. Uhlhorn, J. Shinar, Y. Ding und T. J. Barton, Delayed fluorescence and triplet-triplet annihilation in π -conjugated polymers, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3673 (1999).
- [184] M. Tanaka, R. Nagata, H. Nakanotani und C. Adachi, Understanding degradation of organic light-emitting diodes from magnetic field effects, *Commun. Mater.* **1**, 18 (2020).
- [185] M. A. Baldo und S. R. Forrest, Transient analysis of organic electrophosphorescence: I. Transient analysis of triplet energy transfer, *Phys. Rev. B.* **62**, 10958 (2000).

- [186] M. Dollinger, Untersuchung der Emitterkonzentrationsabhängigkeit der Magnetfeldeffekte in dual Singulett-Triplett emittierenden OLEDs (Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2023).
- [187] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy (Springer, 2006).
- [188] Z. 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, *Scientific Reports* **10**, 16806 (2020).
- [189] T. D. Nguyen, B. R. Gautam, E. Ehrenfreund und Z. V. Vardeny, Magnetoconductance Response in Unipolar and Bipolar Organic Diodes at Ultrasmall Fields, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 166804 (2010).
- [190] P. A. Bobbert, T. D. Nguyen, F. W. A. van Oost, B. Koopmans und M. Wohlgenannt, Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 216801 (2007).
- [191] J. Deng, W. Jia, Y. Chen, D. Liu, Y. Hu und Z. Xiong, Guest concentration, bias current, and temperature-dependent sign inversion of magneto-electroluminescence in thermally activated delayed fluorescence devices, *Scientific Reports* **7**, 44396 (2017).
- [192] M. Hasan, S. Sagar, A. Shukla, F. Bencheikh, J. Sobus, S. K. M. 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**, 254 (2022).
- [193] C. Deibel, T. Strobel und V. Dyakonov, Origin of the Efficient Polaron-Pair Dissociation in Polymer-Fullerene Blends, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 036402 (2009).
- [194] S. Reineke, K. Walzer und K. Leo, Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters, *Phys. Rev. B.* **75**, 125328 (2007).
- [195] J. Kalinowski, W. Stampor, J. Mezyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori und P. Di Marco, Quenching effects in organic electrophosphorescence, *Phys. Rev. B.* **66**, 235321 (2002).
- [196] N. C. Giebink und S. R. Forrest, Quantum efficiency roll-off at high brightness in fluorescent and phosphorescent organic light emitting diodes, *Phys. Rev. B.* **77**, 235215 (2008).
- [197] J. Zhao, X. Du, C. Zheng, Z. He, J. Guo, N. Zhang, H. Lin und S. Tao, Reducing efficiency roll-off of phosphorescent organic light emitting diodes by using phosphor assisted energy funneling, *Org. Electron.* **87**, 105985 (2020).
- [198] S. Kuno, H. Akeno, H. Ohtani und H. Yuasa, Visible room-temperature phosphorescence of pure organic crystals via a radical-ion-pair mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 15989 (2015).
- [199] R. Sen, L. Li, A. V. Zhdanov, R. D. L. Gaspar und D. B. Papkovsky, Phosphorescence lifetime measurements with sensor materials: Comparison of the four different detection platforms, *Sens. Actuators B Chem.* **371**, 132496 (2022).
- [200] M. Wittmer und I. Zschokke-Gränacher, Exciton-charge carrier interactions in the electroluminescence of crystalline anthracene, *J. Chem. Phys.* **63**, 4187 (1975).
- [201] Z. G. Yu, F. Ding und H. Wang, Hyperfine interaction and its effects on spin dynamics in organic solids, *Phys. Rev. B.* **87**, 205446 (2013).
- [202] S. Y. Lee, S. Y. Paik, D. R. McCamey, J. Yu, P. L. Burn, J. M. Lupton und C. Boehme, Tuning Hyperfine Fields in Conjugated Polymers for Coherent Organic Spintronics, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2019 (2011).

- [203] Ö. 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**, 205202 (2005).
- [204] S. Jung, W.-L. Cheung, S.-j. Li, M. Wang, W. Li, C. Wang, X. Song, G. Wei, Q. Song, S. S. Chen, W. Cai, M. Ng, W. K. Tang und M.-C. Tang, Enhancing operational stability of OLEDs based on subatomic modified thermally activated delayed fluorescence compounds, *Nat. Commun.* **14**, 6481 (2023).
- [205] T. Dollinger, Anisotropie der Magnetfeldeffekte in Dual-Emitter-OLEDs (Masterarbeit, Universität Regensburg, 2024).
- [206] G. Xie, J. Wang, X. Xue, H. Li, N. Guo, H. Li, D. Wang, M. Li, W. Huang, R. Chen und Y. Tao, Achieving low driving voltage and high-efficiency afterglow organic light-emitting diodes through host-guest doping, *Appl. Phys. Rev.* **9**, 031410 (2022).
- [207] M. Kumar und L. Pereira, Mixed-Host Systems with a Simple Device Structure for Efficient Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes of a Red-Orange TADF Emitter, *ACS Omega* **5**, 2196 (2020).
- [208] W. Wagemans, A. J. Schellekens, M. Kemper, F. L. Bloom, P. A. Bobbert und B. Koopmans, Spin-Spin Interactions in Organic Magnetoresistance Probed by Angle-Dependent Measurements, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 196802 (2011).
- [209] I. N. Levine, *Molecular spectroscopy* (Wiley, 1975).
- [210] D. A. Antheunis, J. Schmidt und J. H. van der Waals, The dynamics of populating and depopulating of a phosphorescent triplet state as studied by microwave induced delayed phosphorescence, *Chem. Phys. Lett.* **6**, 255 (1970).
- [211] J. Schmidt, W. G. van Dorp und J. H. van der Waals, Phosphorescence modulation by coherent coupling to a microwave field, *Chem. Phys. Lett.* **8**, 345 (1971).
- [212] G. Li, J. Shinar und G. E. Jabbour, Electroluminescence-detected magnetic resonance studies of Pt octaethyl porphyrin-based phosphorescent organic light-emitting devices, *Phys. Rev. B.* **71**, 235211 (2005).
- [213] J. Grüne, V. Dyakonov und A. Sperlich, Detecting triplet states in opto-electronic and photovoltaic materials and devices by transient optically detected magnetic resonance, *Mater. Horiz.* **8**, 2569 (2021).
- [214] N. Bunzmann, S. Weissenseel, L. Kudriashova, J. Gruene, B. Krugmann, J. V. Grazulevicius, A. Sperlich und V. Dyakonov, Optically and electrically excited intermediate electronic states in donor:acceptor based OLEDs, *Mater. Horiz.* **7**, 1126 (2020).
- [215] H. Matsuoka, M. Retegan, L. Schmitt, S. Höger, F. Neese und O. Schiemann, Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance and Theoretical Investigations of Metal-Free Room-Temperature Triplet Emitters, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 37 (2017).
- [216] L. S. Swanson, J. Shinar und K. Yoshino, Optically detected magnetic resonance study of polaron and triplet-exciton dynamics in poly(3-hexylthiophene) and poly(3-dodecylthiophene) films and solutions, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1140 (1990).
- [217] L. S. Swanson, J. Shinar, A. R. Brown, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. Kraft und A. B. Holmes, Electroluminescence-detected magnetic-resonance study of poly(paraphenylenevinylene) (PPV)-based light-emitting diodes, *Phys. Rev. B.* **46**, 15072 (1992).
- [218] A. Schweiger und G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance* (Oxford University Press, 2001).

- [219] I. Gromov und A. Schweiger, Multiphoton Resonances in Pulse EPR, *J. Magn. Reson.* **146**, 110 (2000).
- [220] E. Tutiš, M. N. Bussac, B. Masenelli, M. Carrard und L. Zuppiroli, Numerical model for organic light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* **89**, 430 (2001).
- [221] B. Qu, H. Zhao und S. R. Forrest, Modeling the Charge and Exciton Distributions in Phosphorescent White Organic Light-Emitting Diodes, *ACS Photonics* **10**, 3042 (2023).
- [222] G. H. Fuller, Nuclear Spins and Moments, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5**, 835 (1976).
- [223] J. Yao, S.-C. Dong, B. S. T. Tam und C. W. Tang, Lifetime Enhancement and Degradation Study of Blue OLEDs Using Deuterated Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 7255 (2023).
- [224] P. Wang, F.-F. Wang, Y. Chen, Q. Niu, L. Lu, H.-M. Wang, X.-C. Gao, B. Wei, H.-W. Wu, X. Cai und D.-C. Zou, Synthesis of all-deuterated tris(2-phenylpyridine)iridium for highly stable electrophosphorescence: the “deuterium effect”, *J. Mater. Chem. C* **1**, 4821 (2013).
- [225] B. van der Zee, Y. Li, G.-J. A. H. Wetzelaer und P. W. M. Blom, Triplet-Polaron-Annihilation-Induced Degradation of Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence, *Phys. Rev. Appl.* **18**, 064002 (2022).
- [226] Y. Noguchi, K. Ninomiya und K. Sato, Charge-Carrier Dynamics and Exciton-Polaron Quenching Studied Using Simultaneous Observations of Displacement Current and Photoluminescence Intensity, *The Journal of Physical Chemistry C* **126**, 18520 (2022).
- [227] G. De Luca, E. Treossi, A. Liscio, J. M. Mativetsky, L. M. Scolaro, V. Palermo und P. Samorì, Solvent vapour annealing of organic thin films: controlling the self-assembly of functional systems across multiple length scales, *J. Mater. Chem.* **20**, 2493 (2010).
- [228] H. G. Braun und E. Meyer, Thin microstructured polymer films by surface-directed film formation, *Thin Solid Films* **345**, 222 (1999).
- [229] V. Vohra und T. Anzai, Molecular Orientation of Conjugated Polymer Chains in Nanostructures and Thin Films: Review of Processes and Application to Optoelectronics, *J. Nanomater.* **2017**, 3624750 (2017).
- [230] J. Peng, S. Sokolov, D. Hernangómez-Pérez, F. Evers, L. Gross, J. M. Lupton und J. Repp, Atomically resolved single-molecule triplet quenching, *Science* **373**, 452 (2021).
- [231] L. Sellies, J. Eckrich, L. Gross, A. Donarini und J. Repp, Controlled single-electron transfer enables time-resolved excited-state spectroscopy of individual molecules, *Nat. Nanotechnol.* **20**, 27 (2025).
- [232] A. Mena, S. K. Mann, A. Cowley-Semple, E. Bryan, S. Heutz, D. R. McCamey, M. Attwood und S. L. Bayliss, Room-Temperature Optically Detected Coherent Control of Molecular Spins, *Phys. Rev. Lett.* **133**, 120801 (2024).
- [233] D. F. Elliott, *Handbook of Digital Signal Processing* (Academic Press, 1987).
- [234] S. Butterworth, On the Theory of Filter Amplifiers, *Experimental Wireless & the Wireless Engineer* **7**, 536 (1930).
- [235] L. B. Jackson, *Digital Filters and Signal Processing* (Kluwer Academic Publishers, 1996).

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich die Gelegenheit nutzen, um all jenen zu danken, die das Gelingen meiner Promotion ermöglicht haben.

Zuallererst gilt mein großer Dank Prof. Dr. John Lupton, der mir die Möglichkeit gegeben hat, seit meiner Bachelorarbeit in seiner Arbeitsgruppe zu forschen. Seine wertvolle Unterstützung, seine fachliche Expertise und seine stets offene Tür haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Zudem danke ich ihm für die Freiheit, eigene Ideen zu verfolgen, und für das Vertrauen, das er mir entgegengebracht hat. Weiter war sein engagierter Einsatz beim Verfassen der darauffolgenden Publikationen ausschlaggebend für deren erfolgreiche Veröffentlichung.

Mein besonderer Dank gilt auch Dr. Vagharsh Mkhitarian, der mich während meiner gesamten Promotion mit Rat und Tat unterstützt hat. Seine tiefgehenden Kenntnisse im Bereich der theoretischen Modellierung und seine Hilfe beim Verständnis komplexer Konzepte waren für mich von unschätzbarem Wert. Die konstruktiven Diskussionen mit ihm haben ausschlaggebend zum Fortschritt dieser Arbeit beigetragen. Weiter danke ich ihm für die Zusammenarbeit bei der theoretischen Modellierung und die Bereitstellung der Simulationscodes, die in dieser Arbeit verwendet wurde.

Weiterer Dank gilt Dr. Sebastian Bange, der mit seiner enormen Kompetenz in verschiedenen Fragen und großer Geduld stets eine große Hilfe war. Ohne ihn wären einige Probleme nur schwer zu lösen gewesen. Ich danke für viele anregende Diskussionen über die Physik auch jenseits dieser Arbeit und für die Unterstützung bei experimentellen Herausforderungen. Ich möchte mich zudem für das sorgfältige Korrekturlesen meiner Dissertation bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Vorgängern und Betreuern der Bachelor- und Masterarbeiten, Dr. Tobias Scharff und Dr. Tobias Grünbaum, bedanken, die mich in die experimentellen Techniken und theoretischen Konzepte eingeführt haben, die dieser Arbeit zugrunde liegen. Ihre Anleitung und Unterstützung während meiner Anfangszeit in der Arbeitsgruppe waren für mich von großer Bedeutung und haben den erfolgreichen Start meiner Promotion ermöglicht. Zudem haben sie wertvolle Beiträge zu den in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen geleistet und die Grundlage für den Erfolg dieser Arbeit gelegt. In diesem Zug danke ich auch Dr. Wolfram Ratzke, der die ersten Schritte der experimentellen Analyse der dual-emittierenden OLEDs getätigt hat. Auch möchte ich mich bei Dr. Hans Malissa bedanken, der mit seiner Expertise im Bereich der Elektronenspinresonanz wertvolle Einblicke gegeben hat.

Weiterhin möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Paul Burn und Dr. Tamim Darwish sowie ihren Mitarbeitern bedanken, die die verwendeten deuterierten Materialien synthetisiert und bereitgestellt haben. Aus demselben Grund möchte ich auch der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sigurd Höger danken, die das deuterierte DMDB-Molekül sowie die zugehörige CBP-Matrix synthetisiert hat.

Mein Dank gilt auch meinen Masteranden und Bacheloranden, die mich bei verschiedenen experimentellen Aufgaben unterstützt haben. Danke an Timo Dollinger für die Messungen der Anisotropie der DMDB-basierten OLEDs und Maximilian Dollinger für die Messungen der Emitterkonzentrationsabhängigkeit der dual-emittierenden OLEDs. Ebenso

danke ich Christoph Putz, Christian Graf und Susanne Lederer für ihre Unterstützung bei verschiedenen experimentellen Aufgaben, auch wenn diese nicht in der Arbeit behandelt wurden. Ebenso möchte ich Ella Phillips danken, die bei der ersten Umsetzung der Vorspannungsmodulationen geholfen hat.

Weiter danke ich auch Sebastian Krug, der mich bei einigen technischen Herausforderungen unterstützt hat, insbesondere bei diversen Problemen mit der Glovebox und anderen technischen Umsetzungen. An dieser Stelle möchte ich auch Eva Weiß danken, die mir stets bei allen organisatorischen und administrativen Fragen zur Seite stand. Ich danke auch Eva Schmid, Philip Soul und Philipp Wutz für die Urlaubsvertretung beim Auffüllen des Kryostaten. Auch danke ich Jonas Bauer für die gute Zusammenarbeit im gemeinsamen Labor. Ich danke auch Fabian Haneder und Elisabeth Richter für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt auch der gesamten Arbeitsgruppe, die über die Jahre hinweg für eine unglaublich angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt hat. Dabei sind insbesondere zahlreiche nicht-wissenschaftliche Gespräche und gemeinsame Aktivitäten zu erwähnen, die die Zeit in der Arbeitsgruppe bereichert und unvergesslich gemacht haben. Dabei sind auch viele Freundschaften entstanden, die hoffentlich auch über die Zeit in der Arbeitsgruppe hinaus Bestand haben werden.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich während meiner gesamten Promotion und schon viele Jahre zuvor unterstützt haben.