

# Spinspektroskopie für organische Halbleiter



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

vorgelegt von  
Wolfram Ratzke aus Regensburg  
im Jahr 2019

---

---

Promotionsgesuch eingereicht: 17.05.2019  
Promotionskolloquium: 25.10.2019  
Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. John M. Lupton

### **Prüfungsausschuss**

Vorsitzender: Prof. Dr. Vladimir Braun  
1. Gutachter: Prof. Dr. John M. Lupton  
2. Gutachter: Prof. Dr. Bernhard Dick  
weiterer Prüfer: PD Dr. Christoph Lange

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>I</b>	<b>Duale Emitter</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Generationen der OLED-Emitter</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen der Molekülphysik</b>	<b>8</b>
3.1	Wasserstoffatom . . . . .	8
3.2	Molekülorbitale . . . . .	11
3.3	Spineigenzustände . . . . .	14
3.4	Spin-Bahn-Wechselwirkung . . . . .	19
3.5	Intramolekulare Übergänge . . . . .	24
3.6	Zusammenfassung: Phosphoreszenz . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Experimentelle und theoretische Untersuchungen von Phenazinderivaten</b>	<b>27</b>
4.1	Elektrolumineszenz . . . . .	30
4.2	Elektronenspinresonanz . . . . .	36
4.3	Quantenchemie . . . . .	39
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	42
4.5	Unterdrückung der nichtradiativen Raten . . . . .	43
4.6	Kommerziell erwerblicher dualer Emitter DMDB-Phenazin . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung: duale Emitter</b>	<b>49</b>
<b>II</b>	<b>Spinspektroskopie</b>	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>Magnetfeldeffekte in organischen LEDs</b>	<b>51</b>
6.1	Überblick . . . . .	51
6.2	Radikalpaar-Modell . . . . .	53
6.2.1	Übergangsmomente . . . . .	56
6.2.2	Zeitentwicklung . . . . .	60
6.2.3	Modellierung des Radikalpaar-Modells . . . . .	70
6.3	Sonstige Modelle . . . . .	71
6.4	Zusammenfassung . . . . .	72

<b>7</b>	<b>Experimenteller Aufbau zur Detektion dualer Emission</b>	<b>73</b>
7.1	Optische Detektion lichtschwacher Quellen . . . . .	73
7.1.1	Detektoren, Rauschen und Photonenstatistik . . . . .	73
7.1.2	Benchmark . . . . .	77
7.2	Versuchsanordnung für die Spinspektroskopie . . . . .	80
7.3	Messmethodik . . . . .	83
<b>8</b>	<b>Mögliche Fehler bei der Akquisition und Interpretation der Messdaten</b>	<b>85</b>
8.1	Einfluss des Betriebsmodus: Konstantspannung oder Konstantstrom . . .	85
8.2	Weitere Problematiken . . . . .	86
<b>9</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse der Spinspektroskopie</b>	<b>88</b>
9.1	Konzeptioneller Beweis der Spinspektroskopie . . . . .	88
9.2	Detailanalyse . . . . .	91
9.2.1	Unterscheidung zwischen Transport- und Interkombinationsregime	91
9.2.2	Einfluss der Betriebsmodi Konstantstrom und Konstantspannung auf die Messergebnisse . . . . .	98
9.2.3	Einfluss der OLED-Degradation auf die Messergebnisse . . . . .	103
9.2.4	Zusammenfassung . . . . .	105
9.3	Einfluss der Hyperfeinwechselwirkung auf die Magnetfeldeffekte . . . . .	105
9.4	Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Magnetfeldeffekte . . . . .	111
9.5	Untersuchungen zur Triplett-Triplett-Annihilation mit dualen Emittern .	117
9.6	Magnetfeldeffekte unter optischer Anregung: Magnetophotolumineszenz .	120
9.7	Elektronenspinresonanz schwachgebundener Radikalpaare . . . . .	124
9.8	Nachweis der Spin- $1/2$ -Ladungsträgerpolarisation erzeugt durch thermische Relaxation im Magnetfeld . . . . .	129
<b>III</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>136</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>
	<b>Anhang</b>	<b>154</b>
<b>A</b>	<b>Herleitung von Formeln und Ausdrücken</b>	<b>155</b>
A.1	Spineigenzustände . . . . .	155
A.2	Spin-Bahn-Übergangsmomente . . . . .	157
A.3	Konstantstrom und Konstantspannung . . . . .	159
A.4	Thermische Spinpolarisation . . . . .	161
<b>B</b>	<b>Gruppentheorie</b>	<b>165</b>
<b>C</b>	<b>OLED-Herstellung</b>	<b>170</b>

<b>D Einfluss der spektralen Leckage für die Spinspektroskopie</b>	<b>172</b>
<b>E Vollständige und ergänzende Datensätze</b>	<b>176</b>
<b>Danksagung</b>	<b>182</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>184</b>

# 1 Einführung

Der Magnetsinn von Tieren,<sup>1</sup> Hyperpolarisation von Kernspins<sup>2,3</sup> und Magnetfeldeffekte von organischen Leuchtdioden - Biologie, Chemie und Physik - drei Naturwissenschaften, die einen gemeinsamen Schnittpunkt haben: Kleinste magnetische Felder, wie zum Beispiel das Erdmagnetfeld von ca.  $50 \mu\text{T}$ , haben einen Einfluss auf die Prozessabläufe, obwohl bei einem Feld dieser Größe  $k_B T$   $10^7$ -mal größer ist als die Zeemanenergie. Auch wenn die Beispiele aus unterschiedlichen Disziplinen stammen, so ist der wirkende Mechanismus derselbe: das Radikalpaar-Modell.<sup>4,5,6,7</sup> Es beschreibt, wie die Wechselwirkungen von Elektronen- und Kernspins den Ablauf kontrollieren.

Der nächtliche Blick zum Sternenhimmel ist immer wieder inspirierend, denn wir sehen, dass ausgerechnet die schwächste Naturkraft, die Gravitation, die größten Objekte im Universum geschaffen hat, von Planeten und Sonnen hin zu schwarzen Löchern.<sup>8</sup> Ähnliches gilt für den Mechanismus im Radikalpaar-Modell. Die Hyperfeinwechselwirkung, die kleinste magnetfeldabhängige Komponente im atomaren und molekularen Spektrum, hat den größten Einfluss im Radikalpaar-Modell. Doch wenn eine derart schwache Störung messbare Effekte hervorrufen kann, dann braucht es das Gleiche wie die Gravitation zur Schaffung gigantischer Objekte: Zeit. Und organische Systeme haben Zeit. Die Spin-Relaxationszeit kann im Bereich von Millisekunden und die Kohärenzzeit der Radikalpaar-Spins bei  $100 \mu\text{s}$  liegen - bei Raumtemperatur.<sup>9,10</sup>

Eine Erweiterung des Radikalpaar-Modells beruft sich auf Verschränkung und Superposition von Zuständen.<sup>9,11,12</sup> Doch es stellt sich die Frage, wie lassen sich die Vorgänge unter solchen Bedingungen messen, denn ausgerechnet die Messung selbst zerstört ein verschränktes oder überlagertes System. Die meisten mögen an dieser Stelle an Schrödingers Katze denken, doch in diesem Kontext ist diese Analogie nicht ganz zutreffend. Stellen Sie sich besser vor, Sie möchten ein Hühnerei ausbrüten, perfekte Brütbedingungen seien mal vorausgesetzt. Um zu überprüfen, ob das Küken zum Schlüpfen bereit ist, könnten Sie die Schale einfach aufschlagen und nachschauen. Doch wenn Sie zu früh dran sind, ist das Küken tot. Viel logischer wäre: warten. Denn wenn das Küken bereit ist, wird es von alleine schlüpfen und Ihnen dies durch Piepgeräusche unmissverständlich kundtun. In dieser Arbeit nutzen wir keine Hühner, sondern organische Leuchtdioden, und wir hören nicht auf das Piepen, sondern schauen auf das Licht. In amorphen organischen Systemen sind die Informationen der Elektronspins direkt mit den Ladungsträgern verbunden. Die energetisch angeregten Zustände entstehen nach der Injektion der Spin- $1/2$ -Ladungsträger, indem zwei Ladungen unterschiedlicher Polarität auf einem Molekül rekombinieren. Entsprechend der relativen Orientierung und Phase der beiden Spins, bilden sich angeregte Singulett- oder Triplett-Spinzustände.



---

Die Austauschenergie zwischen angeregtem Singulett- und Triplett-Spinzustand lässt beim strahlenden Zerfall der Zustände durch Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz die Spinzustände in unterschiedlichen Farben erscheinen. Wir können die Spins lesen, ohne dass das System dabei durch eine externe Wechselwirkung gestört werden muss, indem wir warten, bis die Abläufe ihr zeitliches Ende erreicht haben und sich die Information über die Spins in Licht umwandelt. Das ist das Konzept der Spinspektroskopie.

Jedoch setzt das voraus, dass die untersuchten Materialien gleichzeitig fluoreszieren und phosphoreszieren. Besonders die Phosphoreszenz bei Raumtemperatur ist äußerst selten, da der Übergang vom angeregten Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand spinverboten ist und der langlebige Triplett-Zustand durch nichtstrahlende Zerfälle deaktiviert wird. Werden aber spezielle Emittter, welche duale Emission (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) zeigen in geringer Konzentration in das Material von Interesse eingebracht, so können sie die Spins auslesen. Diese werden als spinsensitive Emittter bezeichnet. *Teil I* dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von spinsensitiven Emitttern, welche eine neue Klasse von Emitttermaterialien gründen.

*Teil II* gibt einen kurzen Überblick über die Magnetfeldeffekte innerhalb, als auch jenseits des Radikalpaar-Modells. Der experimentelle Nachweis der Magnetfeldeffekte stellt besondere Anforderungen an den Aufbau: Die Emittter aus *Teil I* besitzen eine sehr geringe Lichtausbeute und entsprechend empfindlich muss das Detektionsprinzip ausfallen. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass eine wissenschaftliche CMOS-Kamera\* höchst präzise Lichtintensitäten messen kann und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nur durch das physikalische Limit gegeben durch den Quantencharakter der Photonen beschränkt wird. Die Datenqualität steigt auf ein bisher unerreichtes Niveau und ermöglicht die Detektion von den kleinsten je gemessenen Magnetolumineszenzeffekten. Die initiale Messung der Magnetfeldeffekte *einer* organischen Leuchtdioden zeigt den ersten direkten experimentellen Nachweis des Radikalpaar-Modells mit metallfreien Emittter und bestätigt die Hypothese von Kalinowski *et al.* aus dem Jahr 2003.<sup>13</sup> Nach der Klärung von Detailfragen folgt die schrittweise Analyse von relevanten Parametern wie die Hyperfein- und Spin-Bahn-Wechselwirkung durch Kontrolle des molekularen Designs u.a. durch Deuterierung der Emittter. Ferner ermöglicht die Elektronenspinresonanz die gezielte Manipulation der Radikalpaare, welche durch die dualen Emittter direkt optisch detektiert werden. In einem weiteren Experiment wird eine Polarisation der Spin- $1/2$ -Ladungsträger durch thermische Relaxation im Magnetfeld direkt nachgewiesen und zeigt, dass die Spinspektroskopie nicht auf Radikalpaare beschränkt ist, sondern auch die Spin-Polarisation der einzelnen Ladungsträger messen kann. Daraus ergibt sich ein neues Werkzeug für die organische Spintronik.<sup>14</sup>

---

\*engl. *complementary metal-oxide-semiconductor*

---

---

# **Teil I**

## **Duale Emitter**

## 2 Generationen der OLED-Emitter

Historisch unterteilt sich die Entwicklung von Emittermaterialien für organische Leuchtdioden (OLEDs) in drei Generationen. Pope *et al.* und Helfrich *et al.* beschrieben 1963 bzw. 1965 die Elektrolumineszenz von organischen Anthracenkristallen.<sup>15,16</sup> Jedoch war hierfür eine Betriebsspannung von 100 V-1000 V notwendig. Gerade mal ein Jahr vorher (1962) wurden die ersten Berichte über anorganische Halbleiter-Leuchtdioden publiziert.<sup>17,18</sup> Erst 1987 fabrizierten Tang *et al.* eine praktikable OLED mit dem Emitter Alq<sub>3</sub>\*. Die Organikschicht wurde durch Sublimation aufgetragen und befindet sich zwischen zwei Elektroden. Die Betriebsspannung lag bei 2,5 V. Anthracen und Alq<sub>3</sub> sind Vertreter der ersten Generation von Emittlern. Diese können nur angeregte Singulett-Zuständen durch Fluoreszenz in Licht umwandeln, während die Triplett-Zustände nicht emittieren. Die unkorrelierte Injektion der Spin-1/2-Ladungsträger in die Organikschicht einer OLED führt dazu, dass sich die daraus formierenden angeregten Singulett- und Triplett-Zustände in einem statistischen Verhältnis von 1:3 bilden. Somit werden nur 25 % der angeregten Zustände in Licht umgewandelt (s. Abb. 2.1).

Um die spinverbotene Triplett-Emission durch Phosphoreszenz zu ermöglichen, muss diesem Zustand durch eine Störung ein Anteil Singulett-Charakter beigemischt werden.<sup>19</sup> Die Spin-Mischung erfolgt durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Größe der Störung kann mit dem dazugehörigen vereinfachten Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_{\text{SO}}$

$$\langle S | \mathcal{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle \propto \frac{Z^3}{r^3} \frac{\langle S_0 | \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} | T_1 \rangle}{\Delta E} \quad (2.1)$$

ausgedrückt werden. Die Parameter entsprechen der Kernladungszahl  $Z$ , dem Atomkern-Elektron-Abstand  $r$ , dem Spin-Bahn-Operator  $\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}}$  und der Energiedifferenz zwischen dem angeregten Singulett- und Triplett-Zustand.

Die zweite Generation von Emitter nutzt die Abhängigkeit der Spin-Bahn-Wechselwirkung Gl. 2.1 von der Kernladungszahl  $Z$ .<sup>20,21</sup> Durch das Einbringen von schweren Metallatomen wird einerseits die Phosphoreszenz ermöglicht und gleichzeitig untergeht der Singulett-Spinzustand eine Spinumkehr, wodurch er in einen phosphoreszenten Triplett-Zustand übergeht. Diesen Prozess nennt man Interkombination (engl. *intersystem crossing*, ISC). Für metallorganische Emitter liegt die entsprechende Rate hierfür in der Größenordnung von  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  bis  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ .<sup>21</sup> Die Ausbeute der angeregten Zustände liegt somit theoretisch bei 100 %.

Die dritte Generation nutzt die Energieabhängigkeit  $\Delta E$  der Störungstheorie.<sup>22</sup> Durch das molekulare Design werden die Wellenfunktionen für Singulett- und Triplett-Zustände auf dem Molekül räumlich stark getrennt. Dies reduziert die Austauschwechselwirkung

---

\*Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)

---

und somit die Energielücke zwischen den beiden Spinzuständen.<sup>23</sup> Ist diese kleiner als  $k_B T$ , so kann das Triplett über einen reversen Spinumkehr-Prozess (engl. *reverse intersystem crossing*, rISC) den Singulett-Zustand direkt populieren und von dort strahlend zerfallen. Es kommt zu einer thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (engl. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF).

Für die Verwendung für die Spinspektroskopie gibt es spezielle Anforderungen an den Emitter:

**Duale Emission:** Die Emission muss sowohl aus dem Singulett- als auch aus dem Triplett-Zustand erfolgen. Die Intensitäten für Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz müssen von derselben Größenordnung sein.

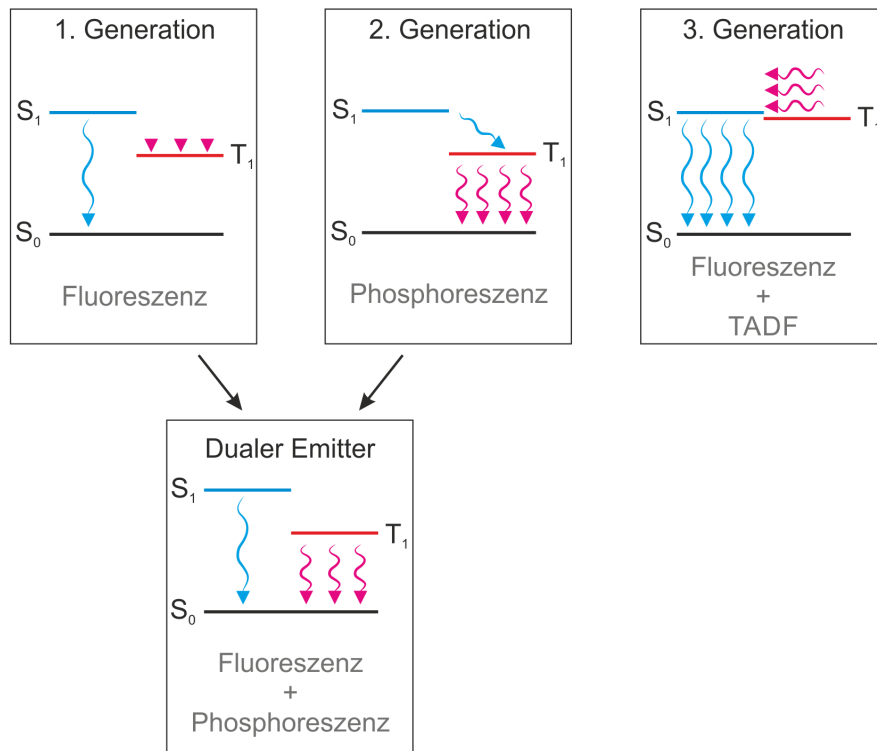
**Spektrale Trennung:** Fluoreszenz und Phosphoreszenz müssen spektral deutlich voneinander getrennt sein. Die Austauschwechselwirkung sollte daher maximal sein.

**Leichte Atome:** Schwere Atome erzeugen in ihrer gesamten Umgebung eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung und beeinflussen die Moleküle in ihrer Nachbarschaft.<sup>24,25</sup> Gleichzeitig werden spinabhängige Prozesse gestört.<sup>26,27</sup>

Diese Bedingungen führen nun dazu, dass keine Materialien aus den bisherigen Generationen verwendet werden können, sondern ein alternativer Ansatz notwendig ist.

Bei einer Interkombination ändert sich die Multiplizität des Spinzustandes, was jedoch dem physikalischen Grundprinzip der Spinerhaltung widerspricht. Die Abhängigkeiten von der Kernladungszahl  $Z$  oder der Energiedifferenz  $\Delta E$  liefern lediglich skalare Beiträge, welche aber nicht in der Lage sind, orthogonale Spinzustände zu mischen. Somit sind die oben beschriebene Mechanismen für die Emitter der zweiten und dritten Generation unvollständig. Die eigentliche *physikalische Ursache* liegt in der Spin-Bahn-Wechselwirkung, also im  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ -Integral. Die skalaren Elemente besitzen nur eine *verstärkende* Wirkung. Die Generation der *dualen Emitter* fokussiert sich auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung als physikalische Ursache. Zusätzlich nutzt sie die letzte verbleibende skalare Variable in Gleichung 2.1 um die Wirkung zu verstärken: Die Abstandsabhängigkeit  $\propto 1/r^3$  der Spins.

Das folgende Kapitel widmet sich dem Verständnis der Spin-Bahn-Wechselwirkung, der Phosphoreszenz und dem Design der dualen Emitter.



**Abbildung 2.1:** Generationen der OLED-Emittermaterialien. **1. Generation:** Nur der erste angeregte Singulett-Zustand zerfällt strahlend durch Fluoreszenz, der Triplett-Zustand bleibt dunkel. **2. Generation:** Das Einbringen von schweren Atomen verstärkt die Spin-Bahn-Wechselwirkung und ermöglicht den strahlenden Zerfall des Triplets. Die Wechselwirkung ist jedoch so stark, dass die Singulett- in Triplett-Zustände umgewandelt werden, bevor sie durch Fluoreszenz zerfallen können. **3. Generation:** Die Energielücke zwischen Triplett und Singulett ist von ähnlicher Größe wie  $k_B T$ . Die energetische Entartung treibt eine Spinmischung derart, dass die Triplett-Zustände in die Singulett-Zustände übergehen und von dort durch Fluoreszenz strahlend zerfallen. **Dualer Emitter:** Eine präzise Kontrolle über die Spin-Bahn-Wechselwirkung ermöglicht eine Balance aller Raten und dadurch die simultane Emission durch Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

# 3 Grundlagen der Molekülphysik

Reduktionismus und Holismus sind zwei gegensätzliche philosophische Betrachtungsweisen. In der Physik sind sie jedoch in der Emergenz verbunden: Eigenschaften, welche auf atomarer Ebene klein erscheinen, können im Festkörper große Effekte hervorrufen. Die Einflüsse durch Spin-Bahn- und Hyperfeinwechselwirkung sind für Atome energetisch von untergeordneter Bedeutung. Mit dem zusätzlichen Vergleich zur elektronischen Energie, lässt sich eine Reihenfolge aufstellen:  $E_{\text{Elektron}} \gg E_{\text{Spin-Bahn}} \gg E_{\text{Hyperfein}}$ . Für die emergenten Effekte ist die Reihenfolge überraschenderweise umgedreht. Je größer das System wird, desto bedeutungsvoller werden die kleinen Beiträge. Für das Molekül als Verbund von Atomen wird die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine wichtige Rolle für die elektronischen Prozesse spielen und für den Festkörper, als Komposition von Molekülen, die Hyperfeinwechselwirkung. Um die Details zu verstehen ist es daher unumgänglich, mit den kleinsten Konstituenten zu beginnen.

## 3.1 Wasserstoffatom

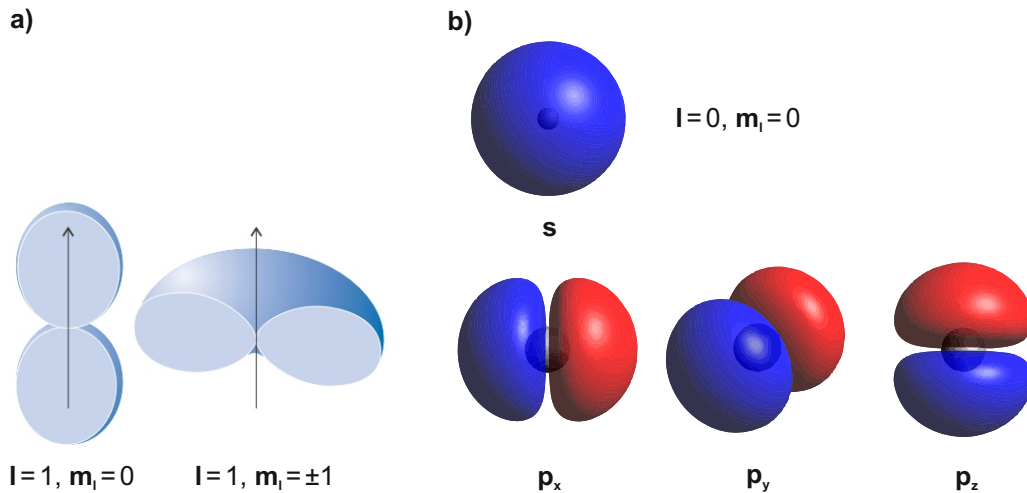
Die zentrale Aufgabe der Atom- und Molekülphysik liegt in der Lösung der Schrödinger-Gleichung. Sie interpretiert die Quantenmechanik als ein Eigenwert-Problem, dessen Eigenfunktionen die Atom- oder Molekülorbitale und die Eigenwerte die korrespondierenden Energien sind.<sup>28</sup> Das Wasserstoffatom ist das einfachste Atom, für welches auch eine analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

existiert. Das Potential  $V(\mathbf{r})$  entspricht dem Coulomb-Potential,  $\hbar = h/2\pi$  dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum und  $m_e$  der Elektronenmasse. Nach Einführung von Kugelkoordinaten lässt sich das Problem in einen radialen und winkelabhängigen Teil separieren. Die Lösung ist somit ein Produktansatz

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) .$$

Die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  sind Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators und geben den Orbitalen ihre charakteristische Form und insbesondere ihre Orientierung im Raum (s. Abb. 3.1a). Sie sind eindeutig durch den Bahndrehimpuls  $l$  und dessen Orientierung (Magnetquantenzahl)  $m_l$  definiert. Die linke Seite der Tabelle 3.1 fasst die einzelnen Funktionen zusammen. Diese besitzen für  $m_l \neq 0$  einen imaginären Anteil. In



**Abbildung 3.1:** a) Die Kugelflächenfunktionen sind Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators. Für  $l = 1$  und  $m_l = \pm 1$  sind die Lösungen komplexwertig. Entnommen aus (Atkins & Friedman, 2005)<sup>29(S. 82)</sup>. b) Für  $l = 0$  ist die Lösung eine Kugel. Für  $l = 1$  werden durch Linearkombination reellwertige Atomorbitale aus den komplexwertigen Lösungen konstruiert. Die Bezeichnungen  $p_x, p_y$  und  $p_z$  indizieren die Ausrichtung an den entsprechenden Raumachsen.

der Darstellung in Kugelkoordinaten wird die  $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators mit der imaginären Einheit  $i$  zu

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

und es ist sofort ersichtlich, dass die Kugelflächenfunktionen Eigenfunktion von  $\hat{L}_z$  mit den Eigenwerten  $\hbar m_l$  sind, welche als die quantisierten magnetischen Momente interpretiert werden können. Meist wird dies als Projektion des Bahndrehimpulses auf die  $z$ -Achse dargestellt. Die Lösungen des radialen Anteils ergeben

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$$

$l$	$m_l$	$Y_{lm_l}$		Orbitale
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	s	$R_{n0}(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
	+1	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{+i\varphi}$	$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_- - p_+)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \sin \theta \cos \varphi$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$p_z = p_0$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \cos \theta$
	-1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$	$p_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_- + p_+)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \sin \theta \sin \varphi$

**Tabelle 3.1:** Kugelflächenfunktionen und die daraus konstruierten reellwertigen Atomorbitale.



mit  $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$ , dem Bohrschen Radius  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ , der Hauptquantenzahl  $n$ , der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$ , der Elementarladung  $e$  und den zugeordneten Laguerre-Polynomen  $L_{n-l-1}^{2l+1}$ , welche die Anzahl der Nullstellen definieren.<sup>30(S. 139)</sup> Damit lassen sich auch die Erwartungswerte für den Ortsoperator berechnen.<sup>29(S. 94)</sup> Allgemein gilt

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nlm} | \hat{r} | \psi_{nlm} \rangle &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) r \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \\ &= a_0 \frac{n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}. \end{aligned}$$

So ist die Größe des Atomorbitals proportional zu  $n^2$  und invers proportional zur Kernladungszahl  $Z$ . An dieser Stelle wird gleich eine weitere allgemeine Beziehung angegeben, welche später noch von Nutzen sein wird.<sup>29(S. 215)</sup>

$$\langle \psi_{nlm} | \frac{1}{\hat{r}^3} | \psi_{nlm} \rangle = \frac{Z^3}{n^3 a_0^3 (l + \frac{1}{2})(l + 1)}. \quad (3.1)$$

Während für ein einzelnes Atom eine beliebige Quantisierungsachse eine angemessene Wahl ist, so ist es für Atome als Konstituenten von Molekülen sinnvoller, die Molekülachsen zu verwenden. Daher werden je nach Situation reellwertige Orbitale konstruiert, welche entsprechend den Raumachsen ausgerichtet sind (s. Abb. 3.1b). Wird der Drehimpulsoperator  $L_z$  auf die p-Orbitale angewandt,

$$\hat{L}_z |p_x\rangle = -\frac{\hbar}{i} |p_y\rangle, \quad \hat{L}_z |p_y\rangle = \frac{\hbar}{i} |p_x\rangle, \quad \hat{L}_z |p_z\rangle = 0, \quad (3.2)$$

so zeigt sich, dass  $p_x$  und  $p_y$  keine Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators mehr sind, während  $p_z$  eine Eigenfunktion mit dem Eigenwert 0 bleibt. Das bedeutet, der Drehimpuls ist für solche Orbitale nicht mehr sinnvoll definiert. Allerdings dreht der Drehimpulsoperator die Orbitale um  $90^\circ$  um die z-Achse. Tatsächlich kann der Drehimpulsoperator generell eine Drehung um eine Achse erzeugen. In kartesischer Darstellung besitzen die Operatoren die Form

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Sei  $\hat{\mathbf{R}}_z(\varphi)$  ein Operator, der die Funktion  $\psi(x, y, z)$  um einen Winkel  $\varphi$  um die z-Achse dreht

$$\hat{\mathbf{R}}_z(\varphi) [\psi(x, y, z)] = \psi(x \cos \varphi - y \sin \varphi, x \sin \varphi + y \cos \varphi, z).$$

Für infinitesimale Winkel  $\delta\varphi$  lassen sich die Winkelfunktion nähern

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{R}}_z(\delta\varphi) [\psi(x, y, z)] &= \psi(x - y\delta\varphi, y + x\delta\varphi, z) = \\ &= \psi(x, y, z) - y\delta\varphi \frac{\partial\psi(x, y, z)}{\partial x} + x\delta\varphi \frac{\partial\psi(x, y, z)}{\partial y} = \\ &= \left[ 1 + \delta\varphi \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \psi(x, y, z) = \\ &= \left[ 1 + \delta\varphi \frac{i}{\hbar} \hat{L}_z \right] \psi(x, y, z). \end{aligned}$$

Eine endliche Drehung ergibt sich dann aus einer Wiederholung von infinitesimalen Drehungen

$$\begin{aligned}\hat{R}_z(\varphi) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \hat{R}_z \left( \frac{\varphi}{N} \right) \right]^N = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ 1 + \frac{\varphi}{N} \frac{i}{\hbar} \hat{L}_z \right]^N \\ &\Rightarrow \hat{R}_z(\varphi) = \exp\left(\varphi \frac{i}{\hbar} \hat{L}_z\right).\end{aligned}\quad (3.3)$$

Die Rechnung verläuft analog für die x- und y-Komponente des Operators. Der Drehimpulsoperator ist also der Erzeugende einer Drehung. Zwei weitere wichtige Konstruktionen sind der Aufsteigeoperator  $\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$  und Absteigeoperator  $\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$  mit

$$\begin{aligned}\hat{L}_+|l, m_l\rangle &= \hbar\sqrt{l(l+1) - m_l(m_l+1)}|l, m_l+1\rangle, \\ \hat{L}_-|l, m_l\rangle &= \hbar\sqrt{l(l+1) - m_l(m_l-1)}|l, m_l-1\rangle,\end{aligned}\quad (3.4)$$

welche die Magnetquantenzahl  $m_l$  um jeweils eins erhöhen oder erniedrigen. Umgekehrt lassen sich die x- und y-Komponente des Drehimpulsoperators ausdrücken durch

$$\hat{L}_x = \frac{\hat{L}_+ + \hat{L}_-}{2} \quad \text{und} \quad \hat{L}_y = \frac{\hat{L}_+ - \hat{L}_-}{2i}.\quad (3.5)$$

Für die konstruierten  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale folgt

$$\hat{L}_x|p_x\rangle = 0, \quad \hat{L}_x|p_y\rangle = i\hbar|p_z\rangle, \quad \hat{L}_x|p_z\rangle = -i\hbar|p_y\rangle,\quad (3.6)$$

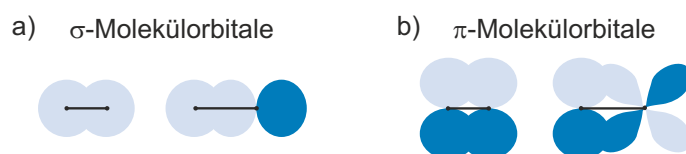
was wieder einer Drehung um die x-Achse entspricht.

## 3.2 Molekülorbitale

In Molekülen überlagern sich die einzelnen Elektronenwellenfunktionen und summieren sich zu einem quantenmechanischen Gesamtzustand auf. Tatsächlich ist die reelle Beobachtungsgröße von Molekülen, wie auch von Atomen, stets das Betragsquadrat der Gesamtwellenfunktion. Erlaubt die chemische Konfiguration eine breite Ausdehnung der Wellenfunktion über mehrere Atome oder das gesamte Molekül, nennt man dies ein *konjugiertes System*.<sup>\*</sup> *Molekülorbitale* sind analog zu den Atomorbitalen die Lösungen der Schrödinger-Gleichung für das Molekül. Jedoch ist das Finden der Lösungen wegen der größeren Anzahl an Elementen, sowie den Elektron-Elektron-Wechselwirkungen deutlich umständlicher. Hierfür gibt es verschiedene Ansätze, welche ebenfalls Eigenwertgleichungen nutzen, wie z. B. die Hartree-Fock Methode oder die Dichtefunktionaltheorie. Die so erhaltenen Molekülorbitale werden entsprechend ihrer energetischen Reihenfolge von unten mit Elektronen aufgefüllt. Das energetisch höchste besetzte Molekülorbital wird als HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) und das niedrigste unbesetzte als LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet.

---

<sup>\*</sup>Konventionell korrekt spricht man bei einer alternierenden Einfach- und Doppelbindung von einer Konjugation.<sup>31</sup>



**Abbildung 3.2:** Molekülorbitale eines diatomaren Moleküls. **a)**  $\sigma$ -Molekülorbitale besitzen eine kontinuierliche Rotationsymmetrie ( $C_\infty$ ). **b)**  $\pi$ -Molekülorbitale haben eine zweizählige Rotationsymmetrie ( $C_2$ ) und daher eine Knotenebene entlang der Rotationsachse. Entnommen aus (Atkins & Friedman, 2005)<sup>29(S. 261)</sup>.

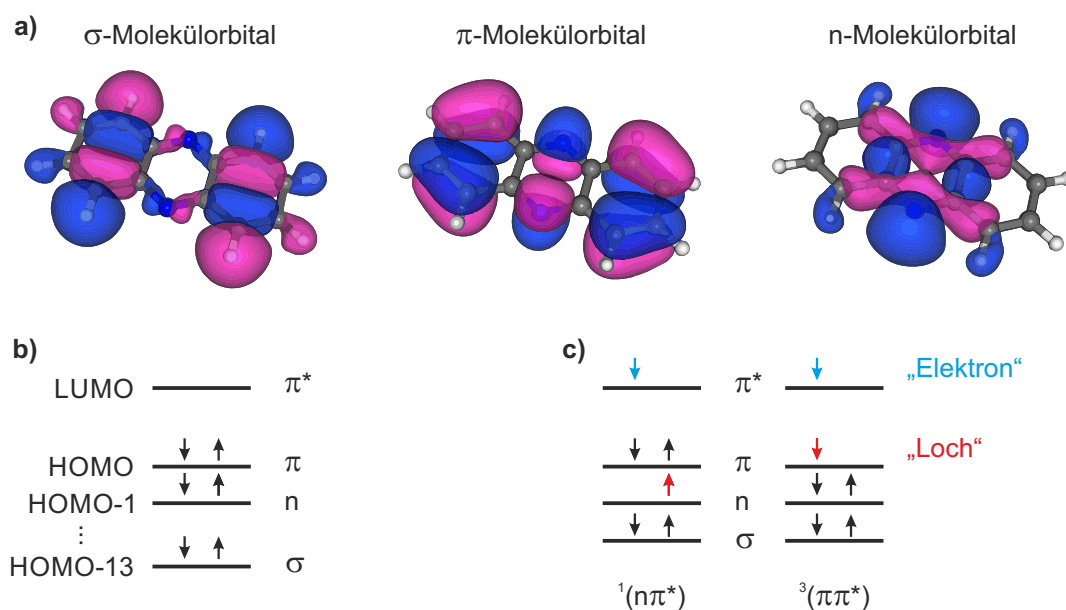
Der Drehimpuls eines Molekülorbitals lässt sich für *diatomare Moleküle* durch Projektion auf die atomare Verbindungsachse definieren. Die Molekülorbitale sind dann Linearkombinationen aus Atomorbitalen mit der *selben* Rotationsymmetrie bzgl. der Verbindungsachse, welche wiederum mit der Magnetquantenzahl  $m_l$  verbunden ist.<sup>29</sup> Angenommen die Achse ist parallel zur  $z$ -Richtung, so gilt für das  $s$ - und  $p_0$ -Orbital  $m_l = 0$  und die daraus konstruierten Molekülorbitale tragen die Bezeichnung  $\sigma$ . Die Gruppe der Atomorbitale mit  $m_l = \pm 1$  bilden hingegen die Bausteine für die  $\pi$ -Molekülorbitale. Charakteristisch für das  $\sigma$ -Molekülorbital ist die *kontinuierliche* und für ein  $\pi$ -Molekülorbital die *zweizählige* Rotationsymmetrie mit einer Knotenebene entlang der atomaren Verbindungsachse (s. Abb. 3.2). Für komplexere Moleküle die keine lineare Anordnung der Atome besitzen sind diese Bezeichnung verwässert. Eine bessere Methode zur Beschreibung der Molekülorbitale durch ihre Symmetrie liefert die Gruppentheorie, welche an späterer Stelle eingeführt wird. Jedoch bleiben die Eigenschaften in den Grundzügen erhalten:

**$\sigma$ -Molekülorbitale:** Die größte Dichte der Wellenfunktion befindet sich entlang der Verbindungsachse zwischen den einzelnen Atomen und ist näherungsweise rotationsymmetrisch bzgl. der Achse. Diese Molekülorbitale liegen daher *in der Molekülebene*. Sie besitzen in der Regel eine hohe Bindungsenergie.

**$\pi$ -Molekülorbitale:** Die Wellenfunktion besitzt in der Molekülebene einen Knoten und folglich ist das  $\pi$ -Molekülorbital *senkrecht zur Molekülebene* orientiert. Die Bindungsenergie ist niedriger und daher bilden sie meistens das HOMO und LUMO.

Eine weitere Klasse von Molekülorbitalen bilden die  **$n$ -Molekülorbitale**, die nicht zur molekularen Bindung beitragen (engl. *non-bonding electrons*). Nur bestimmte Atome, wie z. B. Stickstoff und Sauerstoff, können nichtbindende Elektronen zur Gesamtwellenfunktion beitragen.<sup>32</sup> Die Orbitale besitzen meist  $\sigma$ -Charakter und liegen daher *in der Molekülebene*. Abbildungen 3.3a und b zeigen die Molekülorbitale des Phenazins und deren energetische Ordnung.

Ein elektronisch angeregtes Molekül kann im ästhetischsten Fall durch das Anheben eines einzelnen Elektrons in ein höheres Molekülorbital dargestellt werden. Die gängige sprachliche Konvention nennt das angehobene Elektron schlicht „Elektron“, während das energetisch niedrigere ungepaarte Elektron als „Loch“ bezeichnet wird. Der Übergang mit



**Abbildung 3.3:** a) Verschiedene Molekülorbitale des Phenazins. Berechnet mit ORCA<sup>33</sup> (B3LYP/6-311G<sup>\*\*</sup>)<sup>34</sup> in der  $S_0$ -Geometrie. b) Schema für die energetische Lage der Molekülorbitale. c)  ${}^1(n\pi^*)$ -Singulett- und  ${}^3(\pi\pi^*)$ -Triplett-Anregungen. Der Asterisk kennzeichnet die antibindenden Molekülorbitale, welche im ladungsneutralen Molekül im Grundzustand nicht besetzt sind.

der geringsten Energiedifferenz ist in der Regel der HOMO-LUMO-Übergang mit einer typischen Energiedifferenz von 1 eV - 3 eV, welche äquivalent zu Licht im optischen Bereich ist. Im Rahmen der oben genannten Theorien zur Berechnung der Molekülorbitale muss indes ein angeregter Zustand meist als eine Linearkombination von vielen angeregten Zuständen dargestellt werden, einschließlich Mehrfachanregungen. Es soll fortan der einfache Fall betrachtet werden, dass der angeregte Zustand durch eine Einfachanregung eines Elektrons beschrieben wird. Der Ortsanteil wird dann als Produkt der gefüllten Orbitale und der beiden ungepaarten Elektronen beschrieben

$$|\psi\rangle = \mathcal{N}|(\text{gefüllte Orbitale})\rangle \times |wv\rangle, \quad (3.7)$$

wobei  $v$  das angehobene Elektron,  $w$  das verbleibende Lochelektron repräsentiert und  $\mathcal{N}$  ein Normierungsfaktor ist. Jene Molekülorbitale, welche ein ungepaartes Elektron beherbergen, sind namensgebend für die Anregung. Wird z. B. ein Elektron aus einem n- in ein  $\pi$ -Molekülorbital angehoben, so wird dies als  $(n\pi^*)$ -Anregung bezeichnet (s. Abb. 3.3c). Abhängig von der relativen Orientierung der beiden ungepaarten Elektronenspins bildet der angeregte Zustand entweder einen Singulett- oder Triplett-Spinzustand. Eine detaillierte Diskussion zu den Spinzuständen folgt im nächsten Kapitel.

### 3.3 Spineigenzustände

Für die Berechnung der Spineigenzustände wird der spinlose Vielteilchen-Schrödinger-Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_0$  um den Zeeman-Term und die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Spins der beiden ungepaarten Elektronen erweitert

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{Dipol}} = \\ &= \mathcal{H}_0 + \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_e^2}{4\pi \hbar^2} \left[ \frac{\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})}{r_{12}^5} \right],\end{aligned}$$

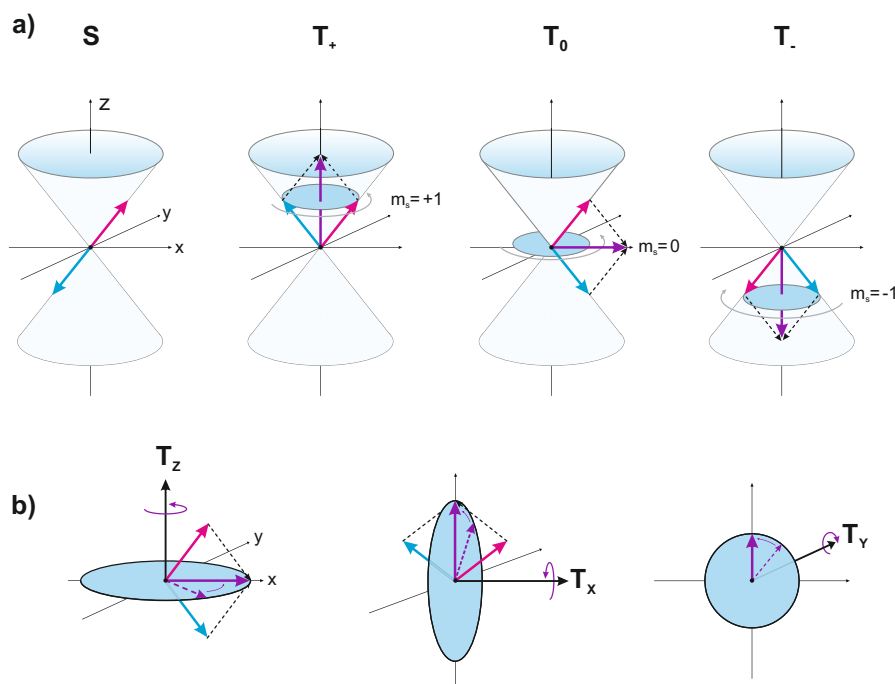
mit dem gyromagnetischen Faktor des freien Elektrons  $g_e$ , dem bohrschen Magneton  $\mu_B$ , dem Elektronengesamtspinoperator  $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$ , dem Verbindungsvektor  $\hat{\mathbf{r}}_{12}$  bzw. dem Abstand  $r_{12}$  zwischen den ungepaarten Elektronen. Ziel ist es nun, Eigenfunktionen zu den Spinanteilen zu finden. Hierfür können zwei Fälle unterschieden werden. Existiert ein externes Magnetfeld derart, dass die Zeeman-Energie größer als die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist, so kann letztere vernachlässigt werden. Der Hamiltonoperator ist also eine Summe aus Orts- und Spinanteil. Entsprechend kann die Lösung als Produktansatz  $|\Psi\rangle = |\psi\rangle|\chi\rangle$  erfolgen mit Orts-Funktion  $|\psi\rangle$  und Spinfunktion  $|\chi\rangle$ . Die Spinfunktionen sind Eigenfunktionen zum Spinoperator  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  und werden als *Hochfeld-Spinfunktionen* bezeichnet. Für das Produkt von Orts- und Spinfunktionen lassen sich dann vier verschiedene antisymmetrische Wellenfunktion bilden, wobei die Ortsfunktionen noch mit den gefüllten Orbitalen multipliziert werden müssen (s. Tabelle 3.2). Die unterschiedlichen Spin-Kompositionen lassen sich in einem Vektormodell auf Kugeloberflächen grafisch interpretieren (s. Abb. 3.4a).

Existiert kein externes Magnetfeld, so müssen Spinfunktionen gesucht werden, die Eigenzustände für den Dipol-Dipol-Kopplungsterm sind. Der Dipol-Hamiltonterm kann vereinfacht werden zu (Details s. Anhang A.1)

$$\mathcal{H}_{\text{Dipol}} = \frac{1}{\hbar^2} \left[ D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \right]. \quad (3.8)$$

	Multiplizität	$m_s$	$ \psi\rangle$	$ \chi\rangle$
S	Singulett	0	$ w_1 v_2\rangle +  w_2 v_1\rangle$	$ \alpha_1 \beta_2\rangle -  \alpha_2 \beta_1\rangle$
T <sub>+</sub>	Triplett	+1	$ w_1 v_2\rangle -  w_2 v_1\rangle$	$ \alpha_1 \alpha_2\rangle$
T <sub>0</sub>	Triplett	0	$ w_1 v_2\rangle -  w_2 v_1\rangle$	$ \alpha_1 \beta_2\rangle +  \alpha_2 \beta_1\rangle$
T <sub>-</sub>	Triplett	-1	$ w_1 v_2\rangle -  w_2 v_1\rangle$	$ \beta_1 \beta_2\rangle$

**Tabelle 3.2:** Hochfeld-Spineigenzustände des Spinoperators für große Magnetfelder.  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  repräsentieren die Elektronenspins mit Orientierung oben bzw. unten.



**Abbildung 3.4:** a) Vektormodell der Hochfeld-Spinzustände. Die beiden Elektronen werden als roter und blauer Pfeil dargestellt, welche um die z-Achse rotieren. Abhängig von ihrer Ausrichtung und relativen Phase zueinander entstehen nach dem Aufaddieren der beiden Vektoren die entsprechenden Zustände. Das Singulett besitzt keinen Netto-Spin, während der Spin für das Triplet auf die z-Achse projiziert  $\pm 1\hbar$  oder 0 ergibt. b) Nullfeld-Spinzustände. Der Spin präzediert jeweils in der Ebene, welche senkrecht zur indizierten Achse steht.

Um hierfür die Spineigenzustände (Nullfeld-Spinzustände) und Eigenwerte (Energien) zu berechnen, werden die Hochfeld-Spineigenzustände (Tabelle 3.2) als Basiszustände verwendet und der Spinoperator  $\mathcal{H}_{Dipol}$  (Gl. 3.8) in Matrixform formuliert

$$\mathcal{H}_{Dipol} = \begin{pmatrix} \frac{D}{3} & 0 & E \\ 0 & -\frac{2D}{3} & 0 \\ E & 0 & \frac{D}{3} \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

Die Basiszustände und Operatoren besitzen die Vektor- und Matrizendarstellungen

$$|T_+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |T_0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |T_-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

und

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}i} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Anschließend werden aus der Matrix  $\mathcal{H}_{Dipol}$  die Eigenzustände und Eigenwerte berechnet, welche in Tabelle 3.3 aufgelistet sind.<sup>35(S. 165)</sup> Die Darstellungen sind ähnlich zu den  $p_{x,y,z}$ -Orbitalen wie in Tabelle 3.1 und besitzen die Eigenschaften

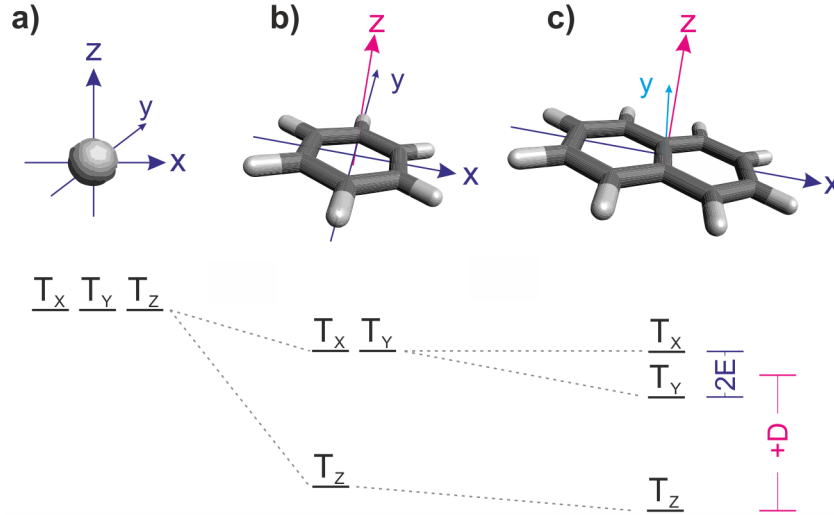
$$\hat{S}_z|T_X\rangle = \hbar T_Y, \quad \hat{S}_z|T_Y\rangle = \hbar T_X, \quad \hat{S}_z|T_Z\rangle = 0, \quad (3.10)$$

$$\hat{S}_x|T_X\rangle = 0, \quad \hat{S}_y|T_Y\rangle = 0. \quad (3.11)$$

Gleichungen 3.10 zeigen, dass auch der Rotationscharakter wie für den Drehimpulsoperator vorhanden ist (s. Gleichungen 3.2). Zusammen mit den Eigenschaften der Gleichungen 3.11 können die Zustände wie folgt interpretiert werden: Der Spin von  $T_X$  präzediert in der yz-Ebene, der von  $T_Y$  in der xz-Ebene und jener von  $T_Z$  in der xy-Ebene (s. Abbildung 3.4b). Die ungepaarten Elektronen erzeugen ein internes Magnetfeld und somit den paramagnetischen Charakter des Moleküls. Dieses Feld führt zu einer energetischen Aufspaltung der Triplett-Zustände und liefert zugleich molekülgebundene Quantisierungsachsen (s. Tabelle 3.3). Diese Aufspaltung bei Abwesenheit eines externen Magnetfeldes nennt man *Nullfeldaufspaltung* und ist durch die Parameter  $E$  und  $D$  charakterisiert. Die Parameter sind ein Maß für den räumlichen Überlapp der Spins bzw. deren Elektronwellenfunktionen. Da die Spins aber an die Wellenfunktionen gekoppelt sind, sind diese Werte ebenfalls ein Maß für die Ausdehnung der Wellenfunktionen in den Raumrichtungen. Das Verhältnis der Parameter beschreibt die Symmetrie der räumlichen Ausdehnung. Während  $D$  eine Verzerrung in z-Richtung beschreibt, so gibt der Parameter  $E$  eine Abweichung von der axialen Symmetrie an. Für ein sphärisches Molekül gilt  $E = D = 0$  (s. Abbildung 3.5a). Besitzt das Molekül eine Rotationssymmetrie um die z-Achse, so müssen zwei Fälle unterschieden werden: Ist das Molekül in z-Richtung stärker ausgedehnt als in der axialen Ebene (prolat), dann gilt  $D < 0$ . Ist das Molekül flach (oblat), so gilt  $D > 0$  (s. Abbildung 3.5b). Besitzt das Molekül keine Rotationssymmetrie, so ist auch  $E \neq 0$  (s. Abbildung 3.5c). Mit der Vorstellung der Nullfeld-Spinfunktionen als

Eigenzustand	Eigenwert
$T_X = \frac{1}{\sqrt{2}}( T_-\rangle -  T_+\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}( \beta_1\beta_2\rangle -  \alpha_1\alpha_2\rangle)$	$\frac{1}{3}D - E$
$T_Y = \frac{1}{\sqrt{2}}( T_-\rangle +  T_+\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}( \beta_1\beta_2\rangle +  \alpha_1\alpha_2\rangle)$	$\frac{1}{3}D + E$
$T_Z =  T_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}( \alpha_1\beta_2\rangle +  \alpha_2\beta_1\rangle)$	$-\frac{2}{3}D$

**Tabelle 3.3:** Nullfeld-Spineigenzustände des Hamiltonoperators mit Dipol-Dipol-Wechselwirkung.



**Abbildung 3.5:** Energieschema für die Nullfeld-Triplett-Zustände in Abhängigkeit der Molekülsymmetrie. Umso mehr Platz die Spins eines bestimmten Triplets in einer Ebene haben, desto weiter wird die Energie abgesenkt.

Rotation des Spins in der zur indizierten Achse senkrechten Ebene wird die Definition und Interpretation der Parameter  $E$  und  $D$  zu einer anschaulichen Größe. Ist die Ausdehnung der Wellenfunktion in der Ebene größer, so können sich die beiden ungepaarten Spins „aus dem Weg gehen“ und die entsprechenden Zustände erniedrigen ihre Energie. Ist die Ausdehnung auf ein kleines Volumen eingeschränkt, so steigt zwangsweise der Überlapp und die Energie der Zustände wird angehoben. So wird z. B. beim Übergang vom sphärischen zum rotationssymmetrischen oblaten Molekül (Abbildung 3.5a und b) die Ausdehnung in der  $xy$ -Ebene größer, daher nimmt die Energie des Zustandes  $T_z$  ab. Abbildung 3.5c zeigt die Situation, wenn die Ausdehnung des Moleküls in der  $x$ -Achse weiter zunimmt. Die energetische Entartung zwischen  $T_x$  und  $T_y$  wird durch Absenken der Energie für  $T_y$  um  $2E$  aufgehoben.

Wird nun ein externes magnetisches Feld angelegt (hier in  $z$ -Richtung), ändern sich sowohl die Zusammensetzungen der Eigenzustände als auch deren Eigenwerte. Der vollständige Spinterm (Zeeman und Dipol) kann wieder in Matrixform geschrieben werden. Als Basis Zustände werden nun die Nullfeld-Spinfunktionen gewählt

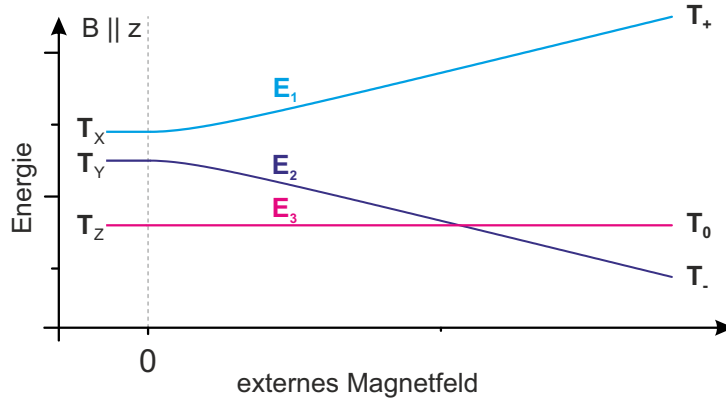
$$\mathcal{H}_{\text{Spin}} = \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{Dipol}} = \begin{pmatrix} \frac{D}{3} - E & g_e \mu_B B_z & 0 \\ g_e \mu_B B_z & \frac{D}{3} + E & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2D}{3} \end{pmatrix}.$$

Die Eigenwerte ergeben

$$E_1 = \frac{D}{3} + \sqrt{g_e^2 \mu_B^2 B_z^2 + E^2}, \quad E_2 = \frac{D}{3} - \sqrt{g_e^2 \mu_B^2 B_z^2 + E^2}, \quad E_3 = -\frac{2D}{3}.$$

Der Verlauf der Eigenwerte in Abhängigkeit des Magnetfeldes ist in Abbildung 3.6 skizziert. Die entsprechenden Eigenzustände für  $E_1$  und  $E_2$  sind magnetfeldabhängige





**Abbildung 3.6:** Energetische Lage und Komposition der Spineigenzustände in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes. Ohne externes Feld gibt die Dipol-Dipol-Kopplung der Spins die Quantisierungsachsen vor. Übersteigt die Zeeman-Energie durch ein externes Feld die Kopplungsenergie, gibt dieses die Quantisierungsachse vor. Im Zwischenbereich sind die Tripletts-Zustände Mischzustände.

Linearkombinationen aus  $T_X$  und  $T_Y$ :<sup>36</sup>

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{1 + \frac{E}{\sqrt{g_e^2 \mu_B^2 B_z^2 + E^2}}} T_X - \sqrt{1 - \frac{E}{\sqrt{g_e^2 \mu_B^2 B_z^2 + E^2}}} T_Y \right) \stackrel{B \gg 0}{\cong} T_+,$$

$$T_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{1 - \frac{E}{\sqrt{g_e^2 \mu_B^2 B_z^2 + E^2}}} T_X + \sqrt{1 + \frac{E}{\sqrt{g_e^2 \mu_B^2 B_z^2 + E^2}}} T_Y \right) \stackrel{B \gg 0}{\cong} T_-,$$

$$T_3 = T_Z.$$

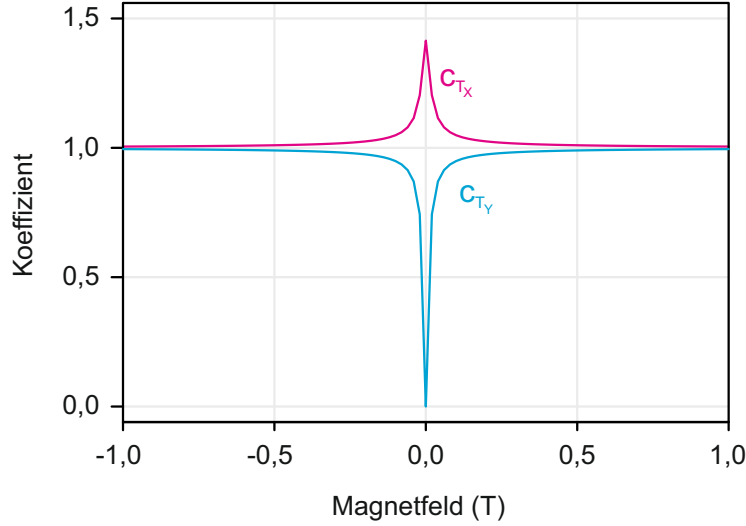
$T_1$  und  $T_2$  entsprechen für  $B = 0$  den Zuständen  $T_X$  bzw.  $T_Y$ . Nimmt das B-Feld zu, so mischen die beiden Zustände über magnetfeldabhängige Koeffizienten.  $T_1$  lässt sich beispielhaft beschreiben mit

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{T_X}^+ \cdot T_X - c_{T_Y}^+ \cdot T_Y).$$

Den feldabhängigen Verlauf der Koeffizienten zeigt Abbildung 3.7 mit  $g_e = 2$  und  $E = 9,38 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .\*

---

\*Dieser Wert wurde von einer noch folgenden Messung vorgegriffen und soll lediglich als Repräsentant von typischen Werten dienen.



**Abbildung 3.7:** Feldabhängigkeit der Koeffizienten für den Triplet-Zustand  $T_1$ . Bei Nullfeld entspricht  $T_1$  dem  $T_X$ -Triplet, bei hohen Feldern konvergiert  $T_1$  zu  $T_+$ .

### 3.4 Spin-Bahn-Wechselwirkung

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist ein relativistischer Effekt und ergibt sich auf natürliche Weise aus der Diracgleichung.<sup>37</sup> Semiklassisch betrachtet umkreist das Elektron den Kern auf einer Kreisbahn. Aus Sicht des Elektrons rotiert der Kern um das Elektron, erzeugt somit einen Kreisstrom und dadurch ein Magnetfeld am Ort des Elektrons. Daraus folgt die Kopplung zwischen dem Magnetfeld und dem Spin des Elektrons. Für ein wasserstoffähnliches Atom mit Zentralfeldpotential besitzt der Spin-Bahn-Operator die Form<sup>38</sup>

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

mit dem Coulomb-Potential  $V = V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Der Erwartungswert dieses Terms gibt die Energieverschiebung durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung an. Für ein Elektron mit Spin-oben-Orientierung ergibt sich

$$\Delta E_{\text{SO}} = \frac{m_e c^2 Z^4 \alpha^4 l}{4n^3 l(l+1/2)(l+1)}.$$

mit der Feinstrukturkonstante  $\alpha$ . Für ein Mehrelektronensystem, insbesondere für Moleküle, wird der Operator durch eine Summe von Einteilchenoperatoren ersetzt<sup>39</sup>

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_K^M \sum_e^n \frac{Z_{K,l}^{\text{eff}}}{r_{eK}^3} \hat{\mathbf{l}}_{eK} \cdot \hat{\mathbf{s}}_e.$$

Bei Mehrelektronensystemen kann nun auch der Spin eines Elektrons mit dem Bahndrehimpuls eines anderen Elektrons wechselwirken, allerdings können diese Beiträge

zu einer effektiven Kernladung  $Z^{\text{eff}}$  vereinfacht werden.<sup>39</sup> Der Index  $K$  läuft über die Anzahl der Atomkerne und  $e$  indiziert die Elektronen.  $\hat{\mathbf{l}}_{eK} = \hat{\mathbf{r}}_{eK} \times \hat{\mathbf{r}}_e$  ist der Drehimpuls des  $e$ -ten Elektrons relativ zum Kern  $K$ .

Die bisherigen Hamiltonoperatoren für Moleküle konnten in einen Orts- und Spinanteil separiert und die Gesamtwellenfunktion als Produktansatz geschrieben werden. Denn mit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Ort}} + \mathcal{H}_{\text{Spin}} \quad \text{und} \quad |\Psi\rangle = |\psi\rangle|\chi\rangle$$

folgt

$$\begin{aligned} \Rightarrow \mathcal{H}|\Psi\rangle &= |\chi\rangle\mathcal{H}_{\text{Ort}}|\psi\rangle + |\psi\rangle\mathcal{H}_{\text{Spin}}|\chi\rangle = \\ &= |\chi\rangle E_{\text{Ort}}|\psi\rangle + |\psi\rangle E_{\text{Spin}}|\chi\rangle = \\ &= (E_{\text{Ort}} + E_{\text{Spin}})|\Psi\rangle. \end{aligned}$$

Der Spin-Bahn-Operator besitzt die Form  $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$  und wirkt auf den Orts- und Spinanteil gleichzeitig, wodurch eine Separation der Wellenfunktion eigentlich nicht mehr möglich ist. Aufgrund der schwachen Spin-Bahn-Wechselwirkung in metallfreien Systemen können jedoch die Lösungen der Schrödingergleichung störungstheoretisch aus den ungestörten Funktionen heraus konstruiert werden. Es folgen die Singulett- und Triplett-Zustände

$$|\Psi'_S\rangle = |\Psi_S\rangle + \sum_n \frac{\langle\Psi_S|\mathcal{H}_{\text{LS}}|\Psi_{T_n}\rangle}{|E_S - E_{T_n}|} |\Psi_{T_n}\rangle$$

und

$$|\Psi'_T\rangle = |\Psi_T\rangle + \sum_n \frac{\langle\Psi_T|\mathcal{H}_{\text{LS}}|\Psi_{S_n}\rangle}{|E_T - E_{S_n}|} |\Psi_{S_n}\rangle \quad (3.12)$$

mit den ungestörten, spinreinen Singulett- und Triplett-Zuständen

$$\begin{aligned} |\Psi_S\rangle &= \mathcal{N}|\text{gefüllte Orbitale}\rangle (|t_1 u_2\rangle + |t_2 u_1\rangle) \times |\chi_S\rangle, \\ |\Psi_{T_\mu}\rangle &= \mathcal{N}|\text{gefüllte Orbitale}\rangle (|v_1 w_2\rangle - |v_2 w_1\rangle) \times |\chi_{T_\mu}\rangle. \end{aligned}$$

mit  $\mu = X, Y, Z$  und den ungepaarten Elektronen  $u, w$  bzw. Lochelektronen  $t, v$  (s. Gl. 3.7 bzw. Tab. 3.2). Folglich besitzen die gestörten Singulett-Zustände einen Anteil Triplett-Charakter und die Triplett-Zustände einen Anteil Singulett-Charakter. Die Übergangsmomente für die Hochfeld-Spinzustände ergeben (Rechnung siehe Anhang A.2)

$$\begin{aligned} \langle\Psi_S|\mathcal{H}^{\text{SO}}|\Psi_{T_+}\rangle &= \frac{e^2\hbar}{2m_e^2c^2} \sum_K^M Z_{K,l}^{\text{eff}} \langle v | \frac{\hat{l}^x + i\hat{l}^y}{r_{uK}^3} | u \rangle, \\ \langle\Psi_S|\mathcal{H}^{\text{SO}}|\Psi_{T_-}\rangle &= \frac{-e^2\hbar}{2m_e^2c^2} \sum_K^M Z_{K,l}^{\text{eff}} \langle v | \frac{\hat{l}^x - i\hat{l}^y}{r_{uK}^3} | u \rangle, \\ \langle\Psi_S|\mathcal{H}^{\text{SO}}|\Psi_{T_0}\rangle &= \frac{-e^2\hbar}{m_e^2c^2} \sum_K^M Z_{K,l}^{\text{eff}} \langle v | \frac{\hat{l}^z}{r_{uK}^3} | u \rangle. \end{aligned}$$

Die Übergänge aus den  $T_+$ - und  $T_-$ -Zuständen erfolgen durch eine Summe von zwei Drehimpulsoperatorkomponenten, welche dem Auf- bzw. Absteigeoperator Gl. 3.4 entsprechen. Diese erhöhen bzw. erniedrigen die Magnetquantenzahl ( $\Delta m_l = \pm 1$ ). Gleichzeitig wird beim Übergang die Spinquantenzahl verändert ( $\Delta m_s = \mp 1$ ). Dementsprechend kann die Wirkung der Spin-Bahn-Wechselwirkung wie folgt interpretiert werden:

***Eine Änderung der Spinmultiplizität ist möglich, wenn diese gleichzeitig durch die Änderung des Drehimpulses kompensiert wird.***

Die Übergangselemente können nun in der Basis der Nullfeld-Spinfunktionen nach Tabelle 3.3 konstruiert werden

$$\begin{aligned}\langle \Psi_S | \mathcal{H}^{\text{SO}} | \Psi_{T_X} \rangle &= \frac{-e^2 \hbar}{2m_e^2 c^2} \sum_K^M Z_{K,l}^{\text{eff}} \langle v | \frac{\hat{l}^x}{r_{uK}^3} | u \rangle \langle \chi_S | \hat{\sigma}_x | \chi_{T_X} \rangle, \\ \langle \Psi_S | \mathcal{H}^{\text{SO}} | \Psi_{T_Y} \rangle &= \frac{-e^2 \hbar}{2m_e^2 c^2} \sum_K^M Z_{K,l}^{\text{eff}} \langle v | \frac{\hat{l}^y}{r_{uK}^3} | u \rangle \langle \chi_S | \hat{\sigma}_y | \chi_{T_Y} \rangle, \\ \langle \Psi_S | \mathcal{H}^{\text{SO}} | \Psi_{T_Z} \rangle &= \frac{-e^2 \hbar}{2m_e^2 c^2} \sum_K^M Z_{K,l}^{\text{eff}} \langle v | \frac{\hat{l}^z}{r_{uK}^3} | u \rangle \langle \chi_S | \hat{\sigma}_z | \chi_{T_Z} \rangle.\end{aligned}\quad (3.13)$$

Dies entspricht einer Auswahlregel insofern, dass der Übergang vom Triplet  $T_\mu$  zum Singulett nur durch die  $\mu$ -te Komponente des Spin-Bahn-Operators erfolgen kann.

Die Funktionen  $|v\rangle$  und  $|u\rangle$  können stets als Linearkombination von Atomorbitalen dargestellt werden. Die Atomorbitale  $|\varphi_i\rangle$  sind dabei die Lösungen für das Wasserstoffatom und sind an den einzelnen Atomkernen des Moleküls angeheftet. So folgt

$$|u\rangle = \sum_{K'} \sum_i c_{u,i}^{K'} |\varphi_i^{K'}\rangle$$

und

$$|v\rangle = \sum_{K''} \sum_j c_{v,j}^{K''} |\varphi_j^{K''}\rangle.$$

Eingesetzt in eine der obigen Gleichungen, z. B. für den Übergang vom  $\Psi_{T_x}$ -Zustand, ergibt dies

$$\langle \Psi_S | \mathcal{H}^{\text{SO}} | \Psi_{T_X} \rangle = \frac{-e^2 \hbar}{2m_e^2 c^2} \sum_{K,K',K''}^M \sum_{i,j} Z_{K,l}^{\text{eff}} c_{u,i}^{K'} c_{v,j}^{K''} \langle \varphi_j^{K''} | \frac{\hat{l}^x}{r_{iK}^3} | \varphi_i^{K'} \rangle \langle \chi_S | \sigma_x | \chi_{T_X} \rangle.$$

Um diesen Ausdruck besser zu verstehen, werden mehrere Fallunterscheidungen diskutiert: Zunächst gibt es drei Fälle, wo die Indizes  $K$ ,  $K'$  und  $K''$  entweder alle gleich, teilweise gleich oder vollständig unterschiedlich sind. Diese Terme sollen als Ein-Kern bzw. Zwei- und Drei-Kerne-Integrale (engl. *one-, two-, three-center integrals*) bezeichnet werden. Die Fälle sollen nun für zwei ( $\pi\pi^*$ )-Anregungen betrachtet werden, welche vorrangig in organischen Molekülen auftreten. Die dazu beitragenden Orbitale sind in der Regel

$p_z$ -Orbitale. Es ist daher interessant, die Übergangselemente für solche Orbitale zu analysieren.

Für den Fall, dass  $K'' = K' = K$  (Ein-Kern-Integral) gilt, so kann auf den Fall  $M = 1$  beschränkt und als Atomorbital das  $p_z$ -Orbital gewählt werden. Der relevante zu betrachtende Faktor ergibt sich dann zu

$$\langle p_z | \frac{\hat{l}^x}{r^3} | p_z \rangle \stackrel{(3.6)}{=} -i\hbar \langle p_z | \frac{1}{r^3} | p_y \rangle = 0,$$

denn die Orbitale besitzen einen radialen und winkelabhängigen Anteil und die Funktion lässt sich dementsprechend als Produkt schreiben. Es zeigt sich aber mit den Definitionen der p-Orbitale (s. Tabelle 3.1), dass das Integral über die Winkelanteile Null ergibt. So lässt sich allgemein sagen, dass unter der Wirkung des Spin-Bahn-Operators kein Übergang zwischen gleichen Orbitalen möglich ist, sofern sie am selben Kern  $K$  angeheftet sind.

Nun gibt es aber die Möglichkeit, dass die betrachteten Atomorbitale an unterschiedlichen Atomkernen sitzen (Zwei- und Drei-Kerne-Integral). Hierbei wird der Winkelanteil nicht sofort Null. Allerdings wird durch den „großen“ Abstand zwischen den Atomkernen der  $1/r^3$ -Term bedeutend. Zusätzlich führt die Symmetrie in Systemen mit gleicher Bindungslänge und gleichen Bindungswinkeln dazu, dass sich die Anteile von Zwei-Kerne-Integralen gegenseitig aufheben.<sup>40</sup> Da dies für die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen zutrifft, findet in solchen Materialien kaum Spin-Bahn-Wechselwirkung statt, sofern die symmetrische Anordnung der Atome nicht durch Störungen aufgehoben wird. So können vibronische Moden die Moleküle verbiegen. Zum Beispiel entsteht die Phosphoreszenz von Benzen durch Schwingungen der C-H-Bindung aus der Ebene heraus, welche eine Hybridisierung der reinen p-Orbitale mit sich zieht und einen Anteil von s-Charakter untermischt.<sup>19(S. 120)</sup> Zusätzlich können strukturelle Verzerrungen des Atomgerüsts im angeregten Zustand die Symmetrie reduzieren.

Eine Mischung von zwei ( $\pi\pi^*$ )-Anregungen durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung besitzt ein kleines Übergangsmoment. Der nächste zu betrachtende Fall ist ein Übergang, wenn zwei unterschiedliche Anregungen involviert sind, z. B. ( $\pi\pi^*$ ) und ( $n\pi^*$ ). Die  $n$ -Orbitale liegen in der Molekülebene und können als eine Kombination von  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitalen betrachtet werden. Das Übergangselement für ein Ein-Kern-Integral beinhaltet folglich den relevanten Term

$$\langle p_z | \frac{\hat{l}^x}{r^3} | p_y \rangle \stackrel{(3.6)}{=} i\hbar \langle p_z | \frac{1}{r^3} | p_z \rangle.$$

Es ist sofort ersichtlich, dass dieser Term von Null verschieden ist, ferner dass sich die Orbitale perfekt überdecken. Der Abstand  $r_{iK}$  zwischen dem Kern und dem Elektron ist für Ein-Kern-Integrale kleiner als für Drei-Kerne-Integrale. Der Einfluss durch den  $1/r^3$ -Term wird nun deutlich und kann abgeschätzt werden, indem jeweils die Kern-Elektron-Abstände eingesetzt werden. Dafür kann einerseits für das Ein-Kern-Integral

der Abstand  $r_{1K}$  nach Gl. 3.1 für ein  $p$ -Atomorbital ( $l = 1$ ) des Stickstoffatoms ( $Z = 7$ ) errechnet und andererseits für das Drei-Kerne-Integral der Abstand  $r_{3K}$  zwischen dem Stickstoff und dem nächstgelegenen Kohlenstoffatom für Phenazin „gemessen“ werden. Aus Gleichung 3.1 folgt

$$\frac{1}{r_{1K}^3} = 915 \cdot 10^{30} \text{ m}^{-3}$$

$$\Rightarrow r_{1K} = 0,10 \text{ \AA}$$

und für den Atomabstand, bestimmt aus den numerischen Simulationen (s. Abb. 3.3a), folgt  $r_{3K} = 1,3 \text{ \AA}$ . Das Verhältnis der Spin-Bahn-Wechselwirkung in Abhängigkeit der Abstände ergibt

$$\frac{\frac{1}{r_{1K}^3}}{\frac{1}{r_{3K}^3}} = \frac{r_{3K}^3}{r_{1K}^3} = \frac{(1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3}{(0,10 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3} = 2197.$$

Der Unterschied durch den Abstand der Wellenfunktionen liefert einen Faktor von der Größenordnung  $10^3$ . Neben der Kernladungszahl (Emitter zweiter Generation) und der Energiedifferenz (Emitter dritter Generation) liefert auch der Abstand einen verstärkenden Faktor. Hierauf beruhen die dualen Emitter. Die Tabelle 3.4 fasst nochmals die einzelnen Fälle zusammen.

Übergang	Ein-Kern-Integral	Zwei-/Drei-Kerne-Integral	Summe
$\pi \leftrightarrow \pi$	0	klein	klein
$\pi \leftrightarrow \sigma$	groß	klein	groß
$\pi \leftrightarrow n$	groß	klein	groß

**Tabelle 3.4:** Beiträge der Molekülübergänge mittels Spin-Bahn-Wechselwirkung durch die unterschiedlichen Kern-Integrale. Der größte Beitrag stammt von Ein-Kern-Integralen, wenn die Molekülorbitale räumlich unterschiedlich ausgerichtet sind.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung beruht auf der Erhaltung der Gesamtspinorientierung von  $\Delta m_l + \Delta m_s = 0$ . So ist eine Änderung der Spinorientierung und damit der Spinmultiplizität erlaubt, wenn diese gleichzeitig durch die Änderung der Magnetquantenzahl kompensiert wird. Diese ist mit der Orientierung des Molekülorbitals im Raum verbunden. Daher ist ein Übergang bevorzugt möglich, wenn das Molekül ein Molekülorbital besitzt, welches sich räumlich vom Ausgangszustand unterscheidet. Der Übergang findet jedoch nicht real, sondern virtuell statt, da er innerhalb der Störungstheorie abläuft. M. El-Sayed untersuchte in den 60er Jahren ausführlich den Zusammenhang zwischen den nichtbindenden Elektronen und der Phosphoreszenz.<sup>41,42</sup> Die Gesetzmäßigkeit wurde daher nach ihm benannt („El-Sayed Regel“).

Theoretisch ließen sich nun die Übergangselemente numerisch berechnen. Für eine qualitative Diskussion hingegen wäre ein intuitiveres Konzept sehr von Vorteil. Die

Gleichungen 3.13 zeigten bereits, dass der Spin-Bahn-Operator immer nur mit einer Komponente (x, y oder z) zwischen den Spin- und Ortsanteilen vermittelt und somit eine gewisse Symmetrie besitzt. Ferner zeigte sich, dass bestimmte Übergänge zwischen den Atomorbitalen wegen ihrer Symmetrie bzw. Orthogonalität teilweise sofort Null ergeben und nicht weiter betrachtet werden müssen. Eine Erweiterung auf Molekülorbitale liefert die *Gruppentheorie*. Im Anhang B findet sich eine kurze Einführung dazu.

## 3.5 Intramolekulare Übergänge

Übergänge von einem initialen Zustand  $\Psi_i$  in einen finalen Zustand  $\Psi_f$  können im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie berechnet werden. Allgemein folgt für die Übergangsrate  $k$  durch einen Störoperator  $\hat{V}$

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (3.14)$$

mit  $V_{fi} = \langle \Psi_f | \hat{V} | \Psi_i \rangle$  und der Delta-Funktion  $\delta(E_i - E_f)$ , welche die Energieerhaltung garantiert. <sup>43(S. 326)</sup> Optische Übergänge entstehen durch die Kopplung der Elektronenladung und einem elektrischen Feld. Das Übergangsmoment kann näherungsweise ausgedrückt werden durch

$$V_{if} \propto \langle \Psi_f | e\mathbf{r} | \Psi_i \rangle.$$

Die Stärke des Übergangs wird durch die *Oszillatorstärke*

$$f_{i \rightarrow f} = \frac{8\pi^2 m_e}{3he^2} \nu |\langle \Psi_f | e\mathbf{r} | \Psi_i \rangle|^2$$

ausgedrückt, welche experimentell durch die Messung der Absorbanz bei bekannter Konzentration zugänglich ist. <sup>43(S. 342)</sup>

Während der strahlende Zerfall des Singulettts als Fluoreszenz spin-erlaubt ist, verbietet das Pauli-Prinzip einen optischen Übergang vom angeregten Triplett in den Singulett-Grundzustand. Allerdings kann der Spin-Bahn-Operator die spinreinen Zustände durchmischen, so dass ein strahlender Übergang aus dem Triplett-Zustand als Phosphoreszenz möglich ist. Hierbei „leht“ sich der Triplett-Zustand das Dipolmoment eines Singulett-Übergangs. Es handelt sich dabei nur um einen virtuellen Übergang, d.h. er unterliegt nicht der Energieerhaltung, da das Elektron auch nicht wirklich den Singulett-Zustand besetzt. Die Übergangsraten für Fluoreszenz (F) und Phosphoreszenz (P) besitzen die Abhängigkeiten

$$k_{\text{F1}} \propto |\langle \Psi_{S_0} | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_{S_1} \rangle|^2,$$

$$k_{\text{P}} \propto |\langle \Psi_{S_0} | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_{T_1} \rangle|^2 \stackrel{(3.12)}{=} \sum_n |\langle \Psi_{S_0} | \mathbf{r} | \Psi_{S_n} \rangle \frac{\langle \Psi_{S_n} | \mathcal{H}_{LS} | \Psi_{T_1} \rangle}{|E_{S_n} - E_{T_1}|}|^2.$$

Die Phosphoreszenz „leht“ sich das Dipolmoment des koppelnden Singulett-Zustands.

Neben den strahlenden Übergängen existieren auch nichtstrahlende (engl. *non-radiative*, nr) Übergänge, z. B.  $S_1 \rightarrow S_0$  oder  $T_1 \rightarrow S_0$ . Bei der *internen Konversion* (engl. *internal conversion*, IC) bleibt die Spinmultiplizität erhalten, während sie sich bei der Interkombination (engl. *intersystem crossing*, ISC) ändert. Die Übergangsraten für strahlende und nichtstrahlende Übergänge sind in beiden Fällen von dem Überlapp der vibronischen Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand abhängig. Beim strahlenden Zerfall wird der Großteil der Energie in Licht, der geringere Teil in Schwingungen umgewandelt. Der Übergang wird durch das Franck-Condon-Prinzip beschrieben.<sup>19</sup> Beim nichtstrahlenden Übergang muss jedoch die gesamte Energiedifferenz als vibronische Energie dissipiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang wird in den meisten Fällen durch das Energielückengesetz (engl. *energy gap law*) beschrieben<sup>44</sup>. Vereinfacht lässt es sich schreiben als<sup>45</sup>

$$k_{nr} \propto \exp\left(-\frac{\gamma \Delta E}{\hbar \omega_M}\right) \quad (3.15)$$

mit der Konstante  $\gamma$ , welches alle Informationen über die Verschiebung der Potentialflächen beinhaltet, der Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den elektronischen Zuständen (ohne vibronische Moden) und der Frequenz  $\omega_M$  der Eigenschwingung mit der höchsten Frequenz.

Die Lebenszeit eines angeregten Zustandes wird durch strahlende und nichtstrahlende Übergänge bestimmt und ergibt sich aus dem Inversen der Summe der Raten. Als Beispiel ergibt sich für die Singulett-Lebenszeit

$$\tau_S = \frac{1}{k_r + k_{IC} + k_{ISC}} = \frac{1}{k_r + k_{nr}}.$$

Mit dieser Größe ist auch die Quanteneffizienz (engl. *quantum yield*, QY) eines Emitters verbunden, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein angeregter Zustand unter Emission von Licht zerfällt. Gemessen wird diese Größe durch das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen

$$QY = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{\text{Anzahl emittierter Photonen}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}}. \quad (3.16)$$

## 3.6 Zusammenfassung: Phosphoreszenz

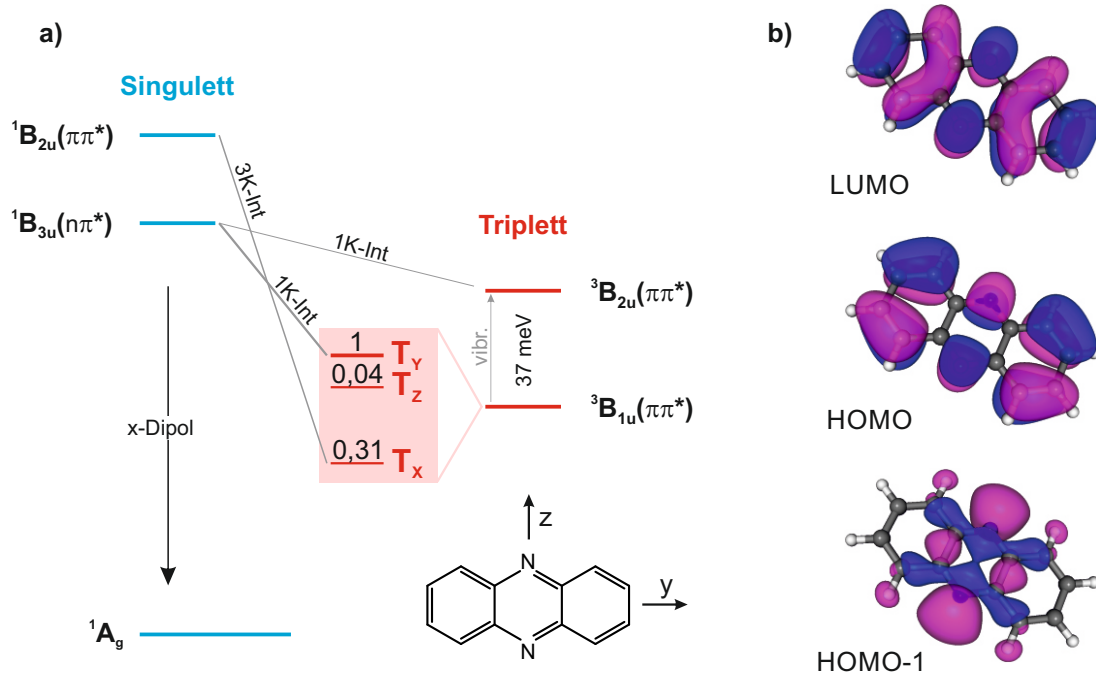
Der strahlende Zerfall eines Triplett-Zustandes als Phosphoreszenz entsteht durch Beimischung eines Singulett-Charakters mittels der Spin-Bahn-Wechselwirkung, welche eine Störung der spinreinen Zustände hervorruft. Der Spin-Bahn-Operator entspricht einer Rotation von Orbitalen und Spinzuständen. Die Größe des Übergangsmoments ist einerseits von der Geometrie der involvierten Molekülorbitale abhängig, sowie von einem „Verstärkungsfaktor“ (Kernladungszahl, Energiedifferenz oder Abstand der Elektronspins). Die Gruppentheorie verbindet die Wirkung des Spin-Bahn-Operators mit den Symmetrieeigenschaften des Moleküls und gibt eine Auswahl an möglichen Übergängen. Besitzen die



koppelnden Orbitale eine orthogonale Ausrichtung zueinander, so können diese über stark lokalisierte Ein-Kern-Integrale koppeln, welche wegen der  $1/r^3$ -Abhängigkeit zu einem großen Beitrag führen. Andernfalls findet die Wechselwirkung über Zwei-Kerne-Integrale, welche sich aber in zyklischen Molekülen oftmals gegenseitig aufheben, oder über sehr schwache Drei-Kerne-Integrale statt. Vibronische Kopplungen können die Mischung von Zuständen ermöglichen und einen zusätzlichen Kanal für die Spin-Bahn-Wechselwirkung öffnen.

# 4 Experimentelle und theoretische Untersuchungen von Phenazinderivaten

Phenazin zeigt eine starke Phosphoreszenz bei gleichzeitig kaum detektierbarer Fluoreszenz. Aus den Messergebnissen von Asano *et al.*<sup>46</sup> und Pavlopoulos *et al.*<sup>47</sup> lassen sich die energetische Landschaft der Zustände rekonstruieren sowie die relativen Besetzungen der Triplett-Zustände und deren Zerfallsraten (s. Abb. 4.1a). Phenazin besitzt die  $D_{2h}$ -Symmetrie. Die dazugehörigen Charakter- und Multiplikationstafel finden sich im Anhang Tab. B.5 und B.6. Unter optischer Anregung in den ersten Singulett-Zustand mit der Darstellung  ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$  kann dieser wieder strahlend durch Fluoreszenz zerfallen, indem er über die x-Komponente des Dipoloperators an den Grundzustand koppelt. Alternativ kann der Singulett-Zustand durch Interkombination in einen der  ${}^3B_{1u}(\pi\pi^*)$ -Triplett-Zustände übergehen. Lediglich ein Operator mit der Darstellung  $\Gamma(B_{3u}) \otimes \Gamma(B_{1u}) = \Gamma(B_{2g})$  kann zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand vermitteln. Die Charaktertafel gibt an, dass daher die Kopplung über die y-Komponente des Drehimpulsoperators und folglich nur mit dem  $T_Y$ -Triplett stattfindet. Die nichtbindenden Elektronen des n-Orbitals am Stickstoffatom, welche in der Ebene liegen (s. HOMO-1 in Abb. 4.1b), überdecken sich nach einer Drehung um  $90^\circ$  um die y-Achse deutlich mit den  $\pi$ -Orbitalen des HOMO. Es handelt sich um Beiträge durch Ein-Kern-Integrale, welche eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorrufen. Dies spiegelt sich auch in der relativ starken Besetzung des  $T_Y$ -Zustandes wider. Der  $T_X$ -Zustand kann nur mit einem  ${}^1B_{2u}$ -Zustand über die x-Komponente des Drehimpulsoperators koppeln. Ein solcher Zustand befindet sich 0,25 eV über dem ersten angeregten Singulett-Zustand. Jedoch besitzen beide Zustände reinen  $\pi$ -Charakter. Daher kann es sich hierbei nicht um ein Ein-Kern-Integral handeln, sondern lediglich um ein Zwei- oder Drei-Kerne-Integrale. Die schwache Besetzung des  $T_Z$ -Zustandes rührt daher, dass dieser durch eine vibronische Störung mit einem höher liegenden  ${}^3B_{2u}$ -Triplett mischt, welcher dann an den  ${}^1B_{3u}(n\pi^*)$ -Singulett koppelt. Die gemessenen Triplett-Lebenszeiten durch Detektion der Phosphoreszenz nach gepulster optischer Anregung bei 365 nm betragen bei 1,2 K für den  $T_X$ -,  $T_Y$ - und  $T_Z$ -Zustand jeweils 238 ms, 6 ms bzw. 45 ms.<sup>46</sup> Die Variation der Lebenszeiten reflektiert ebenfalls die unterschiedlich starke Spin-Bahn-Wechselwirkung der Triplett-Zustände.

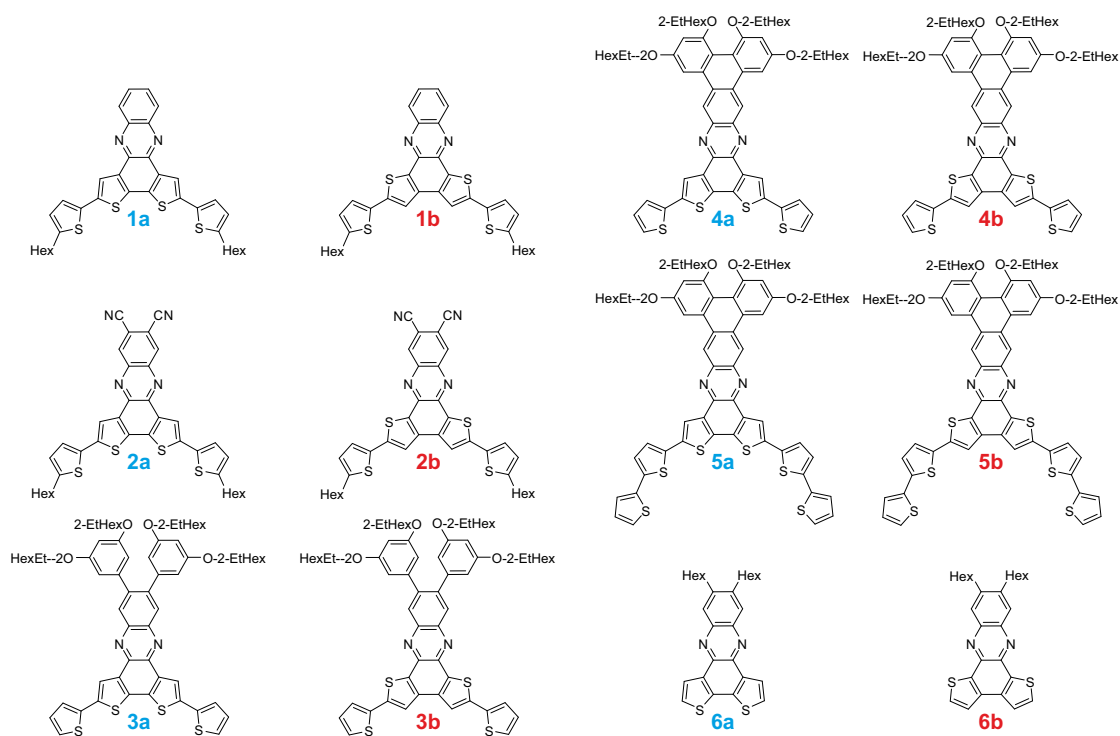


**Abbildung 4.1:** a) Energetische Landschaft der Zustände und mögliche Übergänge, sowie chemische Struktur von Phenazin mit eingezeichneten Molekülachsen. Der erste angeregte Singulett-Zustand besitzt  $(n\pi^*)$ -Charakter und koppelt optisch über den  $x$ -Dipol an den Grundzustand. Die drei Unterniveaus des ersten angeregten Triplett  $^3B_{1u}(\pi\pi^*)$  koppeln jeweils über unterschiedliche Mechanismen an einen Singulett:  $T_Y$  über ein Ein-Kern-Integral (1K-Int) an den ersten angeregten Singulett,  $T_X$  über ein Drei-Kerne-Integral (3K-Int) an den zweiten angeregten Singulett. Der  $T_Z$ -Zustand kann nur über eine vibronische Kopplung mit einem höher liegenden Triplett und folgender Ein-Kern-Integral-Mischung an das erste angeregte Singulett koppeln. Die Zahlen an den Triplett-Zuständen geben die normierten Besetzungshäufigkeiten an und sind als Maß für die Stärke der Singulett-Triplett-Mischung zu interpretieren. b) Molekülorbitale des Phenazins. Berechnet mit ORCA<sup>33</sup> (B3LYP/6-311G\*\*<sup>34</sup>) in der  $S_0$ -Geometrie.

Die hohe Anregungsenergie von  $3,4\text{ eV}^*$  macht Phenazin als spinsensitives Emittermaterial ungeeignet, da dieses als Fallenzustand agieren soll und somit eine niedrigere Energie als die Wirtsmatrix haben muss. Außerdem zeigt Phenazin kaum Fluoreszenz, da der  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang direkt mit der großen Singulett-Triplett-Interkombinationsrate von über  $5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  konkurriert.<sup>48</sup> Beide Probleme können gelöst werden, indem Phenazin als Gerüst verwendet und weiter modifiziert wird.

Die duale Emission von thiophenerweiterten Phenazinderivaten wurde 2012 von Chaudhuri *et al.* zur Untersuchung von oberflächenverstärkter Raman-Streuung (engl. *surface enhanced raman scattering*, SERS) verwendet.<sup>49</sup> Dieselben Arbeitsgruppen (Lupton und Höger) verwendeten derartige Emittter ebenfalls für OLEDs und konnten 2013 zum

\*Dieser Werte wurde durch das Anregungsspektrum von Phenazin gelöst in Dichlormethan bestimmt.



**Abbildung 4.2:** Isomerpaare der Phenazinderivate. Die Emitterklassen **a** und **b** unterscheiden sich in der Position der Schwefelatome.

ersten Mal duale Emission bei Raumtemperatur beobachten.<sup>50</sup> Die Klasse von Molekülen wird auch für Farbstoffsolarzellen verwendet. Das (Oligo-)Thiophen bildet hierbei den Donator.<sup>51,52</sup>

Ziel von *Teil I* ist es, ein genaues Verständnis über die Funktionsweise der dualen Emitter zu erlangen. Im Zuge dieser Arbeit wurden von Dr. Lisa Schmitt am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, Lehrstuhlinhaber Prof. Dr. Sigurd Höger entsprechende Moleküle als Isomerpaare synthetisiert. Zur Erweiterung des Phenazins wurden Thiophen, Triphenylen und Benzen sowie etwaige Seitengruppen für die Löslichkeit verwendet (s. Abb. 4.2). Drei unterschiedliche Messmethoden analysieren die wirkenden Mechanismen um diese Materialklasse bestmöglich zu verstehen: Die *Elektrolumineszenz* ist eine spektrale Analyse und gibt Auskunft über das Verhältnis der Fluoreszenz, Phosphoreszenz und nichtstrahlenden Raten. Die *Elektronenspinresonanz* ermöglicht einen Zugang zu den nichtstrahlenden Triplett-Zuständen und gibt durch Messung der E- und D-Parameter\* Auskunft über die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktionen. Die *Quantenchemie* errechnet Erwartungswerte für etwaige Übergangsraten und hilft bei der Interpretation der Messdaten.

\*Eine ausführliche Erklärung der Parameter erfolgte bereits im Abschnitt 3.3.

## 4.1 Elektrolumineszenz

### Funktionsweise von OLEDs

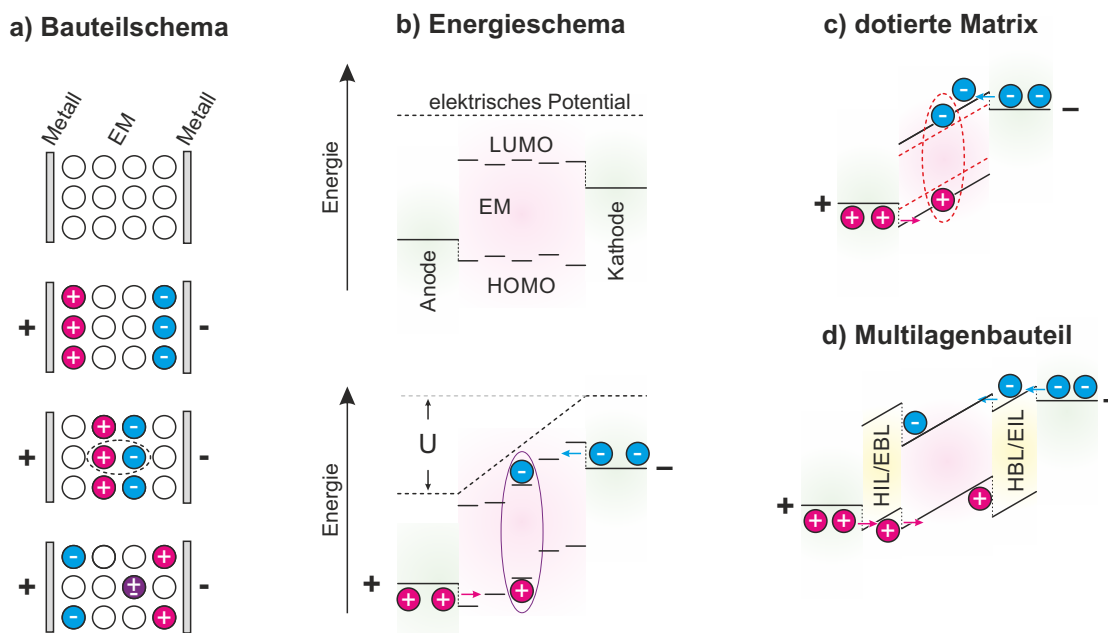
Eine organische LED besteht aus einem Metall/Organik/Metall-Schichtsystem. Die Metalle sind in der Regel nicht ferromagnetisch. HOMO und LUMO der Emitter sind vergleichbar mit Valenz- bzw. Leitungsband in anorganischen Halbleitern.\* Beim Anlegen einer Spannung in Vorwärtsrichtung werden an den Grenzflächen zwischen Metall und Organikschicht Elektronen in das LUMO injiziert oder aus dem HOMO ausgelöst und es entstehen negativ oder positiv geladene Radikale (s. Abb. 4.3a und b). Diese werden als *Elektron* und *Loch* oder gemeinsam als *Polaronen* bezeichnet, wie es für anorganische Halbleiter üblich ist.† Im elektrischen Feld driften die Ladungen zu der gegenüberliegenden Elektrode, indem durch einen Redoxprozess (Elektronentransfer) die Elektronen sukzessiv von Molekül zu Molekül „hüpfen“. Zusätzlich fördert die attraktive Coulombkraft eine Annäherung von Elektron und Loch. Sind Elektron und Loch nah genug, jedoch noch auf unterschiedlichen Molekülen lokalisiert, bilden sie einen schwachgebundenen Zustand und werden als *Radikalpaar* bezeichnet. Die Spins der ungepaarten Elektronen besitzen eine relative Orientierung und Phase zueinander, so dass sie Singulett- oder Triplett-Charakter besitzen. Eine statistische Betrachtung ergibt ein 1:3-Verhältnis zwischen Singulett- und Triplett-Radikalpaaren. Wegen der schwachen Bindung kann sich der Spinzustand durch eine Änderung der relativen Phase oder Orientierung zeitlich weiterentwickeln und zwischen Singulett- und Triplett-Charakter wechseln. Das Radikalpaar kann nun entweder wieder zu freien Ladungsträgern *dissoziieren* oder auf einem Molekül *rekombinieren*. Durch Rekombination entsteht ein ladungsneutraler angeregter Singulett- oder Triplett-Zustand, welcher als *Exziton* bezeichnet wird. Das Exziton kann sowohl strahlend als auch nichtstrahlend mit den Raten  $k_r$  bzw.  $k_{nr}$  zerfallen.

Die Emitter selbst besitzen oftmals schlechte Ladungstransporteigenschaften. Abhilfe schafft ein Mischsystem aus einer Wirtsmatrix, welche mit einer geringen Konzentration im Prozentbereich mit den Emittlern dotiert wird. Die Matrix übernimmt den Ladungstransport, während die Emitter in Form von Fallenzuständen die Ladungen einfangen. Hierfür müssen HOMO und LUMO der Matrix unter- respektive oberhalb der entsprechenden Energieniveaus des Emitters liegen (s. Abb. 4.3c). Jedoch führt dies zu einer erhöhten Energiebarriere für die Ladungsinjektion und benötigt eine höhere Betriebsspannung. Das Einfügen von Elektron- bzw. Lochinjektionsschichten (engl. *electron/hole injection layer*, EIL/HIL) reduziert diese. Zusätzliche Schichten können die Effizienz der

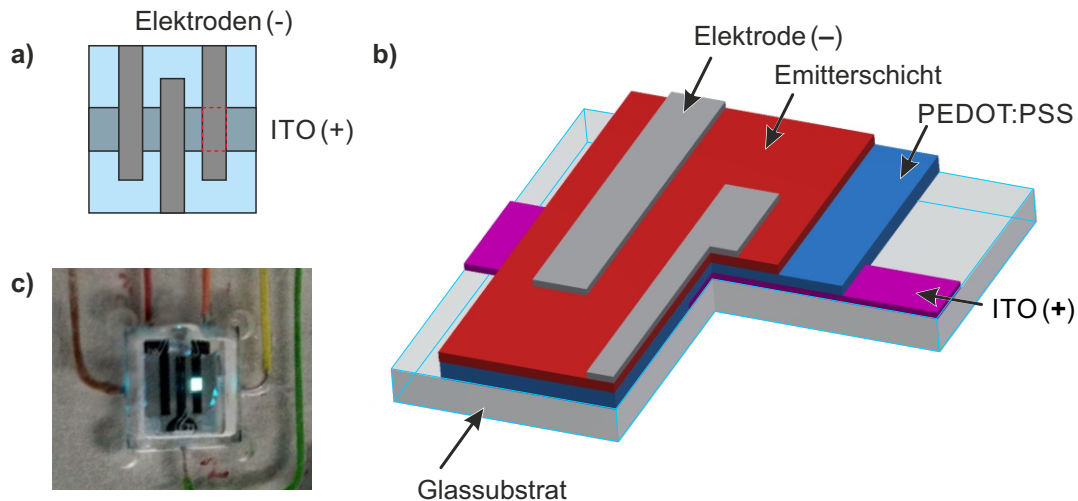
---

\*Es sei an der Stelle betont, dass die Wellenfunktionen in amorphen organischen Halbleitern stark auf den einzelnen Molekülen lokalisiert sind. Ein Bandtransport wie in anorganischen Halbleitern findet nicht statt, auch wenn dies in der Literatur oft derart suggeriert wird.

†In der Literatur werden hier je nach Situation und Fachbereich unterschiedliche Begriffe gleichwertig verwendet: Elektron und Loch, Radikale, Radikationen, Polaronen. Die Bezeichnungen Elektron und Loch können schnell missinterpretiert werden. Jedoch sind diese Begriffe insbesondere zur Beschreibung des Ladungstransports sehr sachdienlich. Der Leser soll sich an dieser Stelle der teilweise abweichenden Semantik der verwendeten Begrifflichkeiten bewusst sein, da diese aus angrenzenden Fachbereichen übernommen wurden oder historisch bedingt sind.



**Abbildung 4.3:** **a)** Das Bauteilschema zeigt die räumliche Darstellung der OLED. Zwischen zwei Metallkontakten befindet sich eine organische Emitterschicht (EM). Beim Anlegen einer Spannung werden an den Grenzflächen Ladungen injiziert, welche im elektrischen Feld driften. Sind sich zwei unterschiedlich geladene Radikale nah genug, so bilden sie ein schwachgebundenes *Radikalpaar* (gestricheltes Oval), welches auf einem Molekül zu einem angeregten Zustand (*Exziton*, lila) rekombinieren kann. Die restliche Ladung driftet ohne Rekombination weiter durch das Bauteil und trägt nur zum Ladungstransport aber nicht zur Lichtemission bei. **b)** Das Energieschema stellt die Energieniveaus der Metalle und der Organikschicht dar. Bei den organischen Molekülen liegt eine Unordnung der Niveaus vor. Beim Anlegen einer Spannung kann die Potentialbarriere zwischen Metall und Organikschicht überwunden und Ladung injiziert werden. Der Ladungstransport für Elektron und Loch erfolgt als Hüpfprozess innerhalb der LUMO- bzw. HOMO-Niveaus. **c)** Fallenzustände durch Dotierung der Matrix. Transport- und Emissionseigenschaften von unterschiedlichen organischen Halbleitern können durch das Dotieren einer Wirtsmatrix ausgenutzt werden. Die durchgezogenen Linien in der aktiven Schicht stellen die Energieniveaus der Wirtsmatrix dar. Die inhomogene Verteilung der Niveaus der einzelnen Moleküle wird zur einfacheren Darstellung nicht berücksichtigt. Die Emitter bilden dabei Fallenzustände (gestrichelte rote Linie), welche die Ladungen einfangen. **d)** Bauteil mit mehreren funktionalen Schichten (gelb schattiert). Um die Potentialbarrieren und den Leckstrom zu verkleinern, können zusätzliche Injektions- und Blockschichten eingebracht werden. Zum Beispiel werden die Löcher an der Anode zuerst in die Lochinjektionsschicht (HIL) und anschließend in die aktive Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Elektronen an der Potentialbarriere der selben Schicht daran gehindert (Elektronenblockade, EBL), von der Anode absorbiert zu werden.



**Abbildung 4.4:** a) Schema einer OLED in der Draufsicht mit dem querliegenden ITO-Streifen und drei Metallelektroden. Die Lichtemission erfolgt rückseitig durch das Glassubstrat. Die Überlappung zwischen ITO und Elektrode definiert das Pixel. b) Schnitt durch ein Bauteil. Die Lagen sind zur besseren Darstellung schichtweise abgetragen. Der ITO-Streifen wird jedoch stets von den darüberliegenden Schichten befreit, damit dieser elektrisch kontaktiert werden kann. c) Bauteil im Betrieb mit sichtbarer Emission des rechten Pixels.

Bauteile steigern, indem sie Blockaden für den Loch- bzw. Elektronenstrom darstellen (engl. *hole/electron blocking layer*, HBL/EBL) und den Anteil an *Leckstrom* reduzieren. Das ist jener Strom, der ohne Rekombination durch das Bauteil fließt. Meist übernimmt eine Schicht beide Funktionen als Injektor und Blockade gleichzeitig (s. Abb. 4.3d). Ein Maß für die Effizienz von Bauteilen ist die *externe Quanteneffizienz* (EQE), welches aus dem Verhältnis zwischen injizierten Ladungen und emittierten Photonen gebildet wird

$$\text{EQE} = \frac{\text{Anzahl der Photonen}}{\text{Anzahl der Ladungen}}.$$

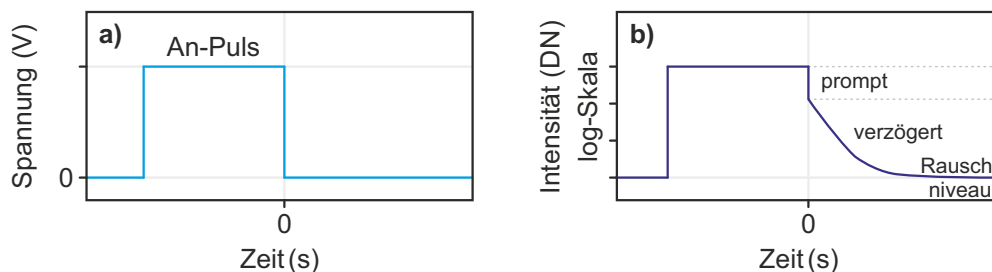
Die Minimalstruktur für eine ausreichend gut funktionierende OLED besteht aus einer Schichtstruktur aufgebaut auf einem Glassubstrat, beschichtet mit Indium-Zinnoxid (ITO), Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) dotiert mit Polystyrol-Sulfonat (PEDOT:PSS) als Lochinjektor, einer aktiven Emitterschicht (EM), einer Elektrode und Schutz elektrode sowie einer Verkapselung (s. Abb. 4.4). Das ITO besitzt eine gute elektrische Leitfähigkeit mit geringer optischer Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Das Licht wird daher durch die Unterseite des Bauteils ausgekoppelt. Die Herstellung erfolgt mittels einer Kombination von nass-chemischer Rotationsbeschichtung, Sublimation und Verdampfen der Materialien. Der genaue Prozess wird im Anhang C beschrieben.

## Methodik

Die spektral aufgelöste Elektrolumineszenz ist eine Erweiterung der sonst typischen Photolumineszenz unter optischer Anregung. Einerseits werden in OLEDs die Triplett-Zustände durch die unkorrelierte Injektion der Ladungen statistisch bevölkert und zugleich verhindert die solide Matrix Triplett-Auslöschung durch Sauerstoff und vibronisch gestützte nichtstrahlende Zerfälle.<sup>53</sup>

Für die Herstellung der OLEDs wurden die Emmitter zusammen mit der Matrix (Gewichtskonzentration 1:99) in Chlorbenzol gelöst. Daraus wurden OLEDs mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/Matrix:Emmitter(30 nm)/Ca(10 nm)/Al nass-chemisch hergestellt. Als Matrix dient entweder 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-Biphenyl (CBP) oder ein Mischsystem aus Poly(9-Vinylcarbazol) (PVK), 2-(4-Biphenyl)-5-Phenyl-1,3,4-Oxadiazol (PBD) und N,N'-Bis(3-Methylphenyl)-N,N'-Diphenylbenzidin (TPD) im Gewichtsverhältnis von 65:25:10. Die Wahl der Matrix ist abhängig von der energetischen Lage der Niveaus. Diese bestimmen sowohl wie effizient die Ladungen von den spinsensitiven Emmitter eingefangen werden (s. Abb. 4.3c), als auch die Wahrscheinlichkeit, dass der angeregte Zustand unerwünscht von dem Emmitter auf die Matrix zurückfällt.

Die OLEDs wurden mit einer konstanten Spannung betrieben. Diese wurde so niedrig wie möglich gewählt, um die Auslöschung der Triplett-Zustände durch Triplett-Triplett- oder Triplett-Polaron-Annihilation möglichst gering zu halten.<sup>54</sup> Das Elektrolumineszenzspektrum wurde mit einem Spektrometer und einer CCD-Kamera gemessen. Zeitaufgelöste Messungen der Zerfallskinetik nach dem Abschalten des Bauteils (transiente Elektrolumineszenz) geben Aufschluss über die Zerfallskinetik der angeregten Zustände. Hierzu wird



**Abbildung 4.5:** Messmethode für die verzögerte Lumineszenz und zur Bestimmung der Triplett-Lebensdauer. **a)** Die OLED wird mit einem Spannungspuls angeregt, welcher zwischen 100 ms und 300 ms lang ist. Die Aus-Zeit wird in Abhängigkeit der Triplett-Lebensdauer gewählt und kann bis zu zwei Sekunden betragen. Das Anregungsmuster wird meist für 20 Minuten wiederholt und die Lumineszenz zeitaufgelöst summiert. **b)** Während des An-Pulses leuchtet die OLED. Nach dem Abschalten fällt die detektierte Lumineszenz innerhalb der Zeitauflösung von ca. 8  $\mu$ s sofort (prompt) um einen Anteil ab. Dieser entspricht der kurzlebigen Fluoreszenzkomponente. Anschließend ist ein verzögertes Nachleuchten zu beobachten, welches primär von der Phosphoreszenz stammt. Die Intensitätskurve geht in das Rauschniveau der Hardware über.



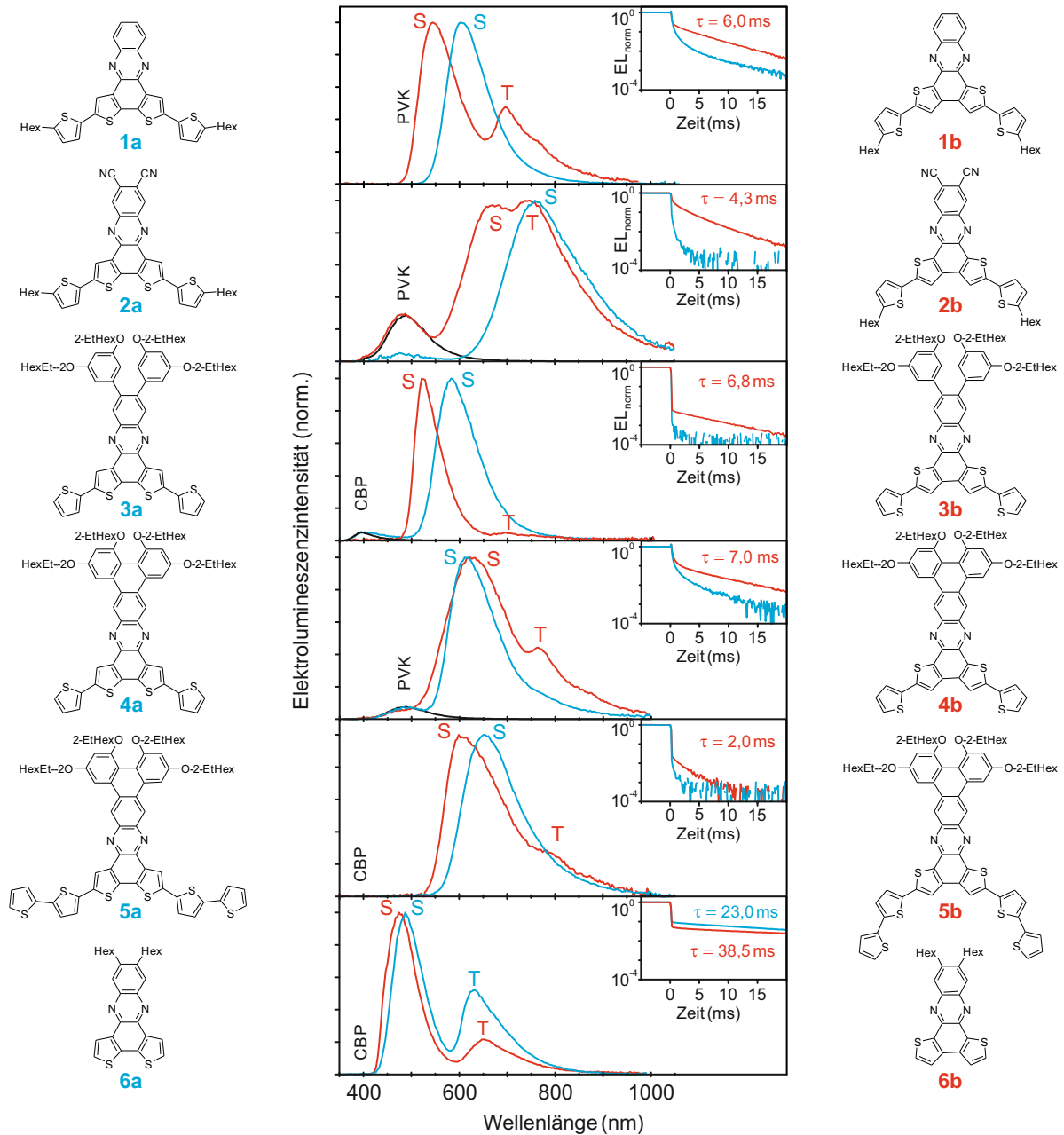
die OLED mit einer Rechteckspannung angeregt (s. Abb. 4.5). Eine APD (engl. *avalanche photodiode*, APD) zusammen mit einem Vielkanal-Impulszähler misst die zeitabhängige Bauteillumineszenz.

## Messungen

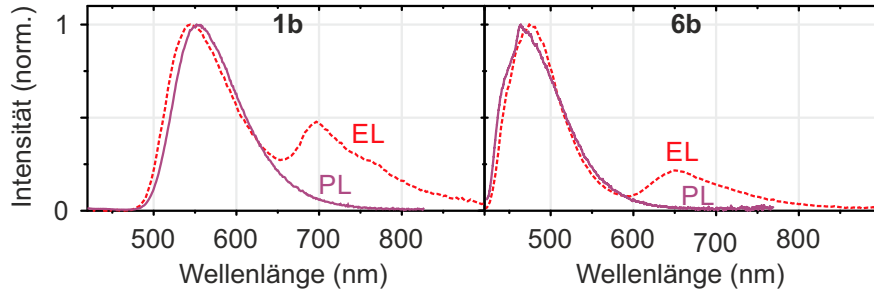
Abbildung 4.6 zeigt die Elektrolumineszenzspektren sowie die transiente Elektrolumineszenz. In manchen Fällen wird die Matrixemission nicht ausreichend unterdrückt, wie z. B. bei **2b** im Bereich um 480 nm. Um diese zu identifizieren wurden OLEDs ohne Emitter angefertigt und die entsprechenden Elektrolumineszenzspektren als dünne schwarze Kurve eingetragen.

Sämtliche Isomere der Klasse **b**, mit dem Schwefel an der oberen Position, zeigen einen zweiten Peak im roten Spektralbereich, welcher bei den **a**-Isomeren nicht auftritt. Nur die Emitter **6** bilden eine Ausnahme. Photolumineszenzspektren der Emitter in Lösung zeigen dieses Merkmal hingegen nicht (s. Abb. 4.7). Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich bei den Peaks in den **b**-Isomeren um Phosphoreszenz handelt, da in Lösung die langlebigen Triplett-Zustände durch Sauerstoff ausgelöscht werden. Ein weiteres Unterscheidungskriterium zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz ist die Lebenszeit der angeregten Zustände. Während die Singulettts auf einer Zeitskala von Nanosekunden zerfallen,<sup>55</sup> besitzen die Triplett-Zustände Lebenszeiten in der Größenordnung von Mikrosekunden bis Sekunden.<sup>32</sup> Die eingebetteten Plots in Abbildung 4.6 zeigen die zeitaufgelöste spektral integrierte Emission nach dem Abschalten der OLED. Die Emission der **a**-Isomere fällt nach dem Abschalten deutlich stärker ab und wird teilweise von einer verzögerten Emission begleitet, welche von der PVK-Matrix durch thermische Aktivierung gefangener Ladungen in Triplett-Exziplex-Zuständen stammt.<sup>56,57</sup> Für die **b**-Isomere ist ein langes Nachleuchten erkennbar. Eine Kurvenanpassung mit einem exponentiellen Modell ergibt die Triplett-Lebensdauer.

Verallgemeinert zeigt sich, dass Isomere der Klasse **b** deutlich phosphoreszieren, während für die Emitter der Klasse **a** die Phosphoreszenz unterdrückt wird. Eine Ausnahme bilden die Isomere **6a** und **6b**. Beide zeigen Phosphoreszenz, allerdings mit unterschiedlichen Lebenszeiten. Die Elektrolumineszenz als spektroskopische Methode besitzt den Vorteil, dass sowohl der Singulett- als auch der Triplett-Zustand detektiert werden kann - sofern dieser emittiert. Für die Untersuchung von nichtstrahlenden Triplettts eignet sich die Elektronenspinresonanz.



**Abbildung 4.6:** Chemische Strukturen der Emitter mit dem Schwefel an der unteren Position (**1a-6a**) bzw. an der oberen Position (**1b-6b**). Elektrolumineszenzspektren der Emitter, sowie die transiente Emission nach dem Abschalten des Bauteils zur Bestimmung der Triplett-Lebensdauer.



**Abbildung 4.7:** Elektrolumineszenzspektrum (EL) einer OLED im Vergleich zum Photolumineszenzspektrum (PL) in Lösung für die Emittoren **1b** und **6b**. Die EL zeigt zwei Peaks, welche der Singulett- bzw. Triplett-Emission zugeordnet werden können. In Lösung führt der ambiente Sauerstoff im Lösungsmittel zur Auslöschung der Triplett-Zustände und unterdrückt die Phosphoreszenz. Es ist nur noch die Singulett-Emission zu erkennen.

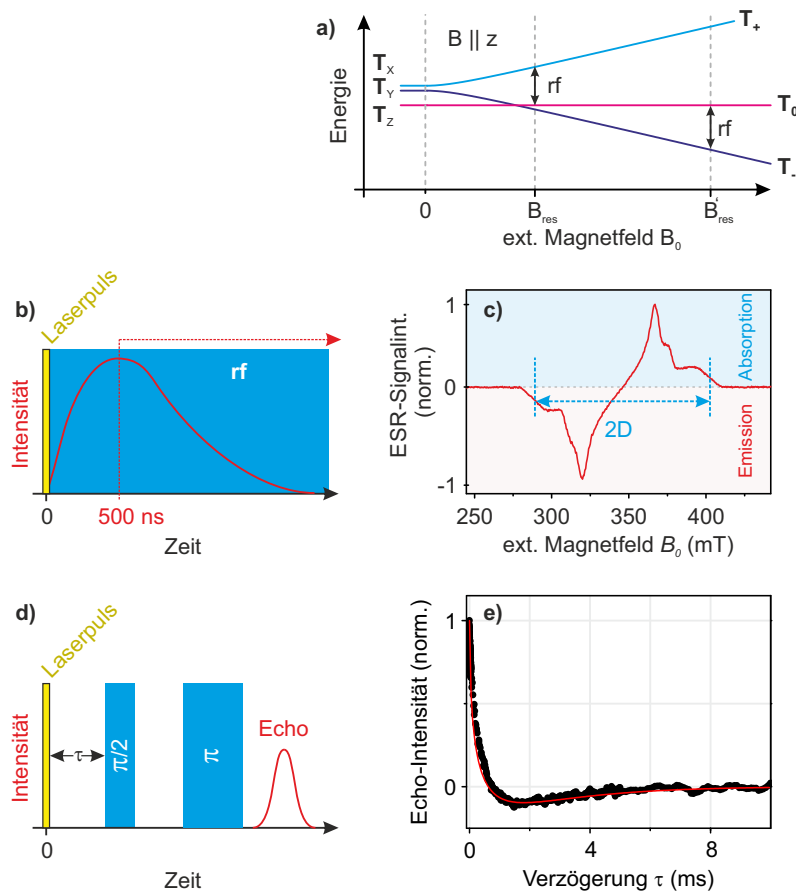
## 4.2 Elektronenspinresonanz

### Methodik

Bei der Elektronenspinresonanz (ESR) erzeugt ein externes magnetisches Feld  $B_0$  eine Zeemanaufspaltung der paramagnetischen Triplett-Zustände. Resonante Hochfrequenzstrahlung  $B_{\text{rf}}$  (engl. *radio frequency*, rf) mit senkrechter Orientierung zu  $B_0$  treibt magnetische Dipolübergänge zwischen den Zuständen mit der Bedingung  $\Delta m_s = \pm 1$ . Befinden sich die Zustände im thermischen Gleichgewicht, dann sind sie entsprechend der Boltzmann-Statistik bevölkert. Im Versuch werden Magnetfelder von max. 400 mT verwendet und die Proben auf 40 K abgekühlt. In einem vereinfachten Zweiniveausystem führt die Zeeman-Aufspaltung zu einem Besetzungsverhältnis von

$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{g\mu_B B}{k_B T}} = 0,987 \quad (4.1)$$

und ist nahe an einer Gleichverteilung. Die Messgröße bei der ESR ist die Absorption oder Emission von Hochfrequenzleistung. Bei einer Gleichbesetzung der Zustände sind die Raten für Emission und Absorption identisch und es gibt kein resultierendes Signal. Voraussetzung ist somit, dass die Zustände unterschiedlich bevölkert sind. Die Besetzung der Triplett-Zustände erfolgt durch eine gepulste optische Anregung in den elektronischen  $S_1$ -Zustand mit nachfolgender Interkombination in die Triplett-Mannigfaltigkeit. Wegen unterschiedlich starker Kopplung zwischen dem Singulett und den Triplett-Unterniveaus durch den Spin-Bahn-Operator erfolgt eine ungleichmäßige Besetzung der drei Triplett-Zustände (s. Abschnitt 3.5, insbesondere Abb. 4.1). Zu jeder festen Hochfrequenz existieren wegen der aufgehobenen Entartung durch die Spin-Spin-Wechselwirkung zwei unterschiedliche Feldstärken, an denen ein resonanter Übergang möglich ist (s. Abb. 4.8a). Bei kontinuierlicher (engl. *continuous wave*, CW) Einstrahlung des Hochfrequenzfeldes ergibt sich ein magnetfeldabhängiges Muster, woraus sich die Parameter E und D der



**Abbildung 4.8:** a) Energien der Triplet-Zustände in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes. Bei Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes mit fester Frequenz existieren zwei resonante Feldstärken  $B_{\text{res}}$  und  $B'_{\text{res}}$ . b) **CW-Experiment:** Signalintensität in Abhängigkeit der Zeit nach dem Laserpuls. Die Probe wird dabei permanent mit dem hochfrequenten Feld bestrahlt. Die Messung erfolgt 500 ns nach der optischen Anregung bei maximaler Effektamplitude (rote Linie). c) Exemplarisches Spektrum einer EPR-Messung in Abhängigkeit des Magnetfeldes. Das Signal wird mit einem Lock-in-Verstärker aufgenommen und entspricht der Ableitung der Absorbanz. Hieraus lassen sich die E- und D-Parameter bestimmen. d) **Spin-Echo-Experiment:** Pulsfolge des Hochfrequenzfeldes nach dem optischen Anregungspuls. Als Messgröße dient das Spin-Echo in Abhängigkeit der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen Laserpuls und Beginn der Zwei-Puls-Sequenz. e) Beispielmessung. Durch Variation der Verzögerung  $\tau$  lässt sich die Populationskinetik messen. Die Funktionalität zeigt einen biexponentiellen Verlauf.

Nullfeldaufspaltung sowie die relative Tripletpopulation bestimmen lassen (s. Abb. 4.8b und c).

Alternativ erfolgt die Detektion des Spin-Echos nach einer Zwei-Puls-Sequenz, welche mit variierender Verzögerung  $\tau$  nach dem Laserpuls angewendet wird. Dies gibt Aufschluss über die Kinetik der Triplet-Populationen (s. Abb. 4.8d und e). Die Triplet-Zustände werden nach der optischen Anregung über Interkombination unterschiedlich stark bevöl-

kert. Dieser Unterschied verschwindet mit der Zeit aufgrund der Spin-Gitter-Relaxation. Jedoch stellt sich wegen der unterschiedlichen Zerfallsraten der Triplet-Unterkomplexe erneut ein detektierbares Ungleichgewicht ein. Das Ergebnis ist eine biexponentielle Zerfallskurve (s. Abb. 4.8e). Hieraus lassen sich die Spin-Gitter-Relaxationsraten und die Tripletzerfallsraten bestimmen.

## Messungen

Die Messungen wurden von Dr. Hideto Matsuoka am Lehrstuhl von Prof. Dr. Olav Schiemann am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, durchgeführt.

Die Isomerpaare **1,2** und **6** wurden in Toluol gelöst und für das CW- bzw. Spin-Echo-Experiment bei 40 K bzw. 10 K eingefroren. Die detaillierten Ergebnisse finden sich in (Ratzke *et al.*, 2016)<sup>58</sup> und (Matsuoka *et al.*, 2017)<sup>59</sup>. Tabelle 4.1 fasst die Resultate zusammen. Für die phosphoreszierenden Isomere der Klasse **b** ergibt sich ein größerer Wert für den D-Parameter. Dies bedeutet, dass die Spin-Spin-Wechselwirkung größer ist und somit die Wellenfunktion stärker lokalisiert ist. Hingegen ist diese für die nicht phosphoreszierenden Moleküle mit einem kleineren Wert für D weiter über das gesamte Molekül hinweg delokalisiert. Bei den Lebenszeiten zeigt sich für die Isomere **1** und **2**, dass sie bei den nicht phosphoreszierenden Molekülen um den Faktor 10 kleiner ist. Somit muss ein Zerfallskanal existieren, der die Triplet-Zustände schneller nichtstrahlend als strahlend zerfallen lässt. Für die Isomere **6** war ein monoexponentieller Zerfall zu beobachten, daher kann lediglich eine untere Abschätzung der Triplet-Lebenszeiten gegeben werden.

Molekül	1a	1b	2a	2b	6a	6b
Phosphoreszenz	×	✓	×	✓	✓	✓
D-Parameter ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ )	53	68	38	49	72	69
E-Parameter ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ )	3,1	3,3	1,3	3,5	9,4	9,4
Triplet-Lebenszeit (ms)	2,7	18,3	0,8	8,1	>5,5	>7,0
Spin-Gitter-Relaxationszeit (ms)	1,2	2,6	0,7	3,2	—	—
Populationsverhältnis ( $p_x:p_y:p_z$ )	10:8:0	10:6:3	10:8:1	10:8:0	—	—

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der Ergebnisse durch die CW- und Spin-Echo-Experimente. Für die Isomere **6** wurden monoexponentielle Zerfälle beobachtet, daher sind für die Lebenszeiten nur untere Limits angegeben.

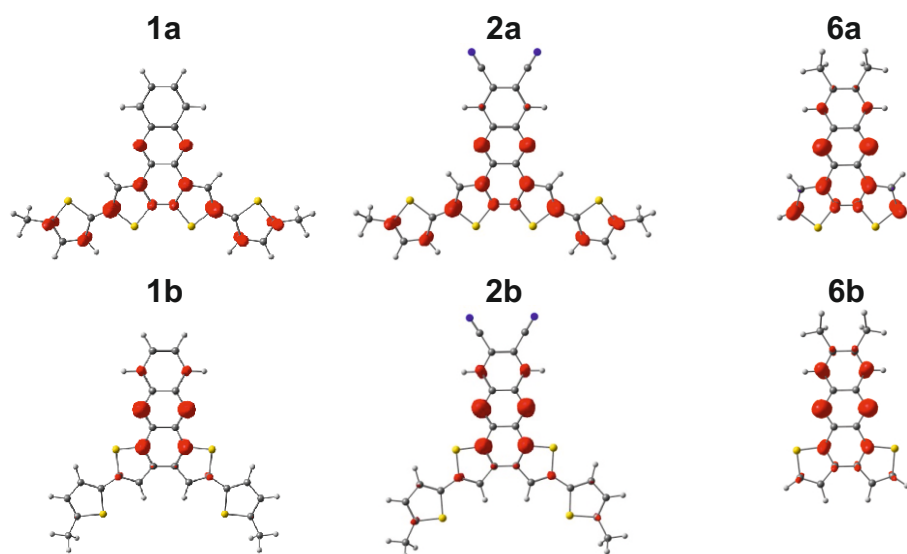
## 4.3 Quantenchemie

### Spindichten

Um die Ergebnisse der Elektronenspinresonanz besser interpretieren zu können, wurden von Dr. Marius Retegan vom Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim an der Ruhr, am Lehrstuhl von Prof. Dr. Frank Neese die Spindichten berechnet.

Die Spindichten ergeben sich aus der Differenz der  $|\alpha\rangle$ - und  $|\beta\rangle$ -Elektronendichten. Beiträge stammen daher primär von den ungepaarten Elektronen, welche für Triplets jedoch parallel gerichtet sind. Somit ist die Spindichte die Summe der Dichte von ungepaarten Spins. Entsprechend bedeutet eine hohe Dichte einen großen Überlapp der Elektronenwellenfunktionen und korreliert mit dem D-Parameter der Elektronenspinresonanz. Ferner kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung nur dort stattfinden, wo auch eine endliche Spindichte vorhanden ist. Somit ist die Spindichte ein lokales Maß, an welchen Stellen des Moleküls überhaupt Spin-Bahn-Wechselwirkung auftreten kann.

Für die phosphoreszierenden Moleküle **1b** und **2b** sind die Spindichten am Phenazin, insbesondere am Stickstoff, lokalisiert (s. Abb. 4.9). Hingegen sind sie für die nicht phosphoreszierenden Moleküle **1a** und **2b** weiter über das Molekül verteilt. Im Speziellen befindet sich ein großer Anteil auf den Thiophenen. Diese Berechnungen begründen den Unterschied in den D-Parametern aus den ESR-Messungen. Für die Moleküle **6** hingegen gab es für den D-Parameter kaum einen Unterschied. Dies spiegelt sich auch in den Spindichteplots wieder. Das Molekül ist so klein, dass die Wellenfunktion sich kaum weiter ausdehnen kann.



**Abbildung 4.9:** Spindichteplots für die Isomerpaare **1**, **2** und **6**. Die Spindichte der nicht phosphoreszenten Emitter der Klasse **a** ist primär auf den Thiophenen lokalisiert. Bei den phosphoreszenten Emittern der Klasse **b** wird die Spindichte von den Thiophenen weg und hin zum Phenazin verschoben. Für die Isomere **6** ist der Unterschied weniger markant.

## Spin-Bahn-Wechselwirkung

Weitere Berechnungen von Dr. Christoph Bannwarth am Mulliken Center for Theoretical Chemistry unter der Aufsicht von Prof. Dr. Stefan Grimme, Universität Bonn, sollen die Rolle der Spin-Bahn-Wechselwirkung ausführlicher untersuchen. Die Berechnungen laufen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie mit Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung (engl. *multi reference configuration interaction*, MRCI). Das zusätzliche Programm *SPOCK.CI*<sup>60</sup> berechnet die Übergangsmomente durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Zunächst wurden die Triplett-Lebenszeiten berechnet (s. Tab. 4.2). Es zeigen sich zwei unerwartete Aspekte: Die berechneten Lebenszeiten sind deutlich größer als sie durch die transiente Elektrolumineszenz und die Elektronenspinresonanz bestimmt wurden. Zusätzlich sind die berechneten Lebenszeiten für die nicht phosphoreszierenden Moleküle um meist eine ganze Größenordnung kleiner, was bedeutet, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung größer sein müsste. Das liegt zunächst im Widerspruch zu den bisherigen Erwartungen.

Molekül	1a	1b	2a	2b	6a	6b
Phosphoreszenz	×	✓	×	✓	✓	✓
Lebenszeit	0,77	2,8	1,4	4,7	0,56	5,3
$ \langle T_1   \mathcal{H}_{SO}   S_0 \rangle ^2$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 4.2:** Mittleres MRCI und *SPOCK.CI* berechnete Lebenszeiten in (s) durch den strahlenden Zerfall der Triplett-Zustände sowie Spin-Bahn-Übergangsmatrixelemente in ( $\text{cm}^{-2}$ ) vom angeregten Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand.

Entsprechend den bekannten Mechanismen des Phenazins, sollten auch die Phenazinderivate ihre Phosphoreszenz durch eine Durchmischung von ( $\pi\pi^*$ )- und ( $n\pi^*$ )-Anregungen erlangen. Um sicher zu gehen, dass der Hauptbeitrag der Spin-Bahn-Wechselwirkung tatsächlich vom  $n$ -Molekülorbital des Phenazins stammt, wurde eine Gegenprobe durchgeführt. Durch die „exotische“ Form des  $n$ -Molekülorbitals, d.h. es liegt in der Molekülebene anstatt wie die  $\pi$ -Orbitale senkrecht dazu, besitzt es auch eine „exotische“ gruppentheoretische Darstellung in der Punktgruppe (s. Abbildung 4.10). Im angeregten Triplett-Zustand untergeht das Molekülgerüst von **1b** eine Verzerrung, wodurch sich die Punktgruppe von  $C_{2v}$  auf  $C_s$  reduziert. In der  $C_s$  Gruppe besitzt das  $n$ -Orbital die Darstellung  $a'$ .

In einer Berechnung der Übergangsraten wurden selektiv jene Darstellungen in der  $C_s$  Punktgruppe berücksichtigt oder ausgeschlossen. Die Tabelle 4.3 zeigt die Übergangsraten, wenn

- die ersten drei  $a'$ -Zustände mit eingeschlossen
- sämtliche  $a'$ -Zustände ausgeschlossen

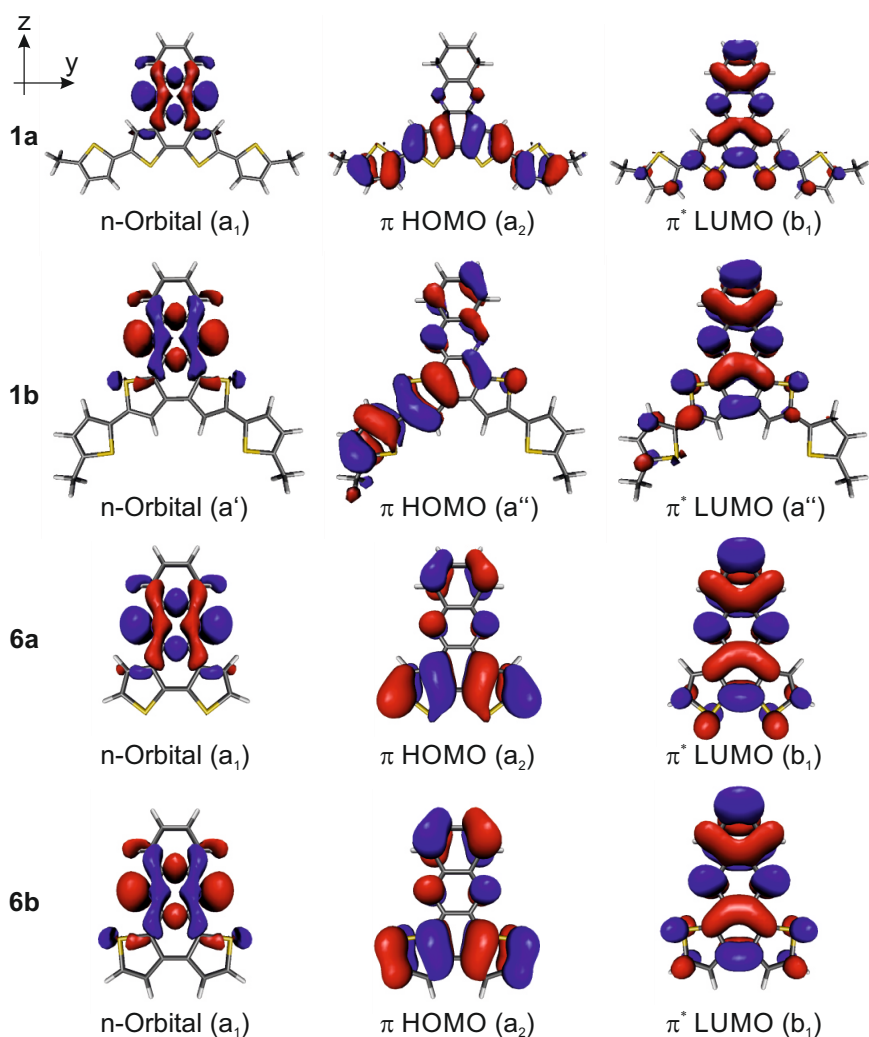


Abbildung 4.10:  $n$ -Orbitale, HOMO und LUMO der Isomere **1** und **6**.<sup>58</sup>

- nur jeweils der niedrigste Singulett- oder/und Triplett- $a'$ -Zustand berücksichtigt

wurden. Die erste Zeile entspricht dem Level, auf dem die Lebenszeiten in Tabelle 4.2 berechnet wurden. Die zweite Zeile (0/0) schließt alle  $a'$ -Orbitale aus und die Übergangsraten betragen nahezu Null. Es ist also damit klar, dass eine Mischung mit einem  $a'$ -Zustand notwendig ist, um einen Übergang zu erhalten. Die Werte der (1/0)-Zeile sind fast identisch mit der ersten Zeile. Es ist also der erste Singulett-Zustand mit der Darstellung  $a'$ , welcher die Phosphoreszenz ermöglicht. Bei diesem Zustand handelt es sich tatsächlich um das  $n$ -Molekülorbital. Eine Berechnung der abregenden Übergänge von  $S(n\pi^*) \rightarrow S_0$  zeigt, dass ein endliches Dipolmoment vorhanden ist und für alle Moleküle **1,2** und **3** die Abweichung vom Mittelwert der Dipolmomente maximal  $\pm 10\%$  beträgt.<sup>58</sup>



$S(a')/T(a')$	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>6a</b>	<b>6b</b>
3/3	1,3033	0,3548	1,7857	0,1872
0/0	0,0000	0,0007	0,0001	0,0004
1/0	1,3303	0,2835	2,0011	0,3600
0/1	0,0096	0,0981	0,0004	0,0216
1/1	1,2859	0,3985	1,9707	0,2208

**Tabelle 4.3:** Übergangsraten in ( $s^{-1}$ ) für unterschiedliche Inklusionen der Zustände mit  $a'$ -Darstellung.

Es stellt sich letztlich die Frage, warum die berechneten von den gemessenen Triplett-Lebenszeiten derart abweichen. Die Lebenszeit ergibt sich aus der Summe von strahlenden und nichtstrahlenden Übergängen

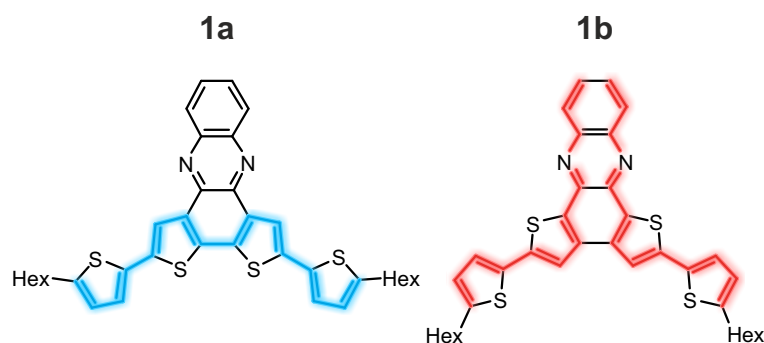
$$k = k_r + k_{nr}$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_r + k_{nr}}.$$

Somit fällt der Fokus auf die nichtstrahlenden Übergänge. Da auch der nichtstrahlende Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  eine Änderung der Spinmultiplizität benötigt, kann die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs mit dem Übergangsmoment durch den Spin-Bahn-Operator korreliert werden (s. Tabelle 4.2). Für die Isomere **1** und **2** ergeben sich Unterschiede von mindestens einem Faktor 20, während **6a** und **6b** sich nur um einen Faktor drei unterscheiden. Das Verhältnis zwischen den Isomerpaaren ist zumindest qualitativ korrekt.

## 4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Auftreten der Phosphoreszenz wird durch zwei konkurrierende Raten bestimmt, die aber dennoch beide von der Spin-Bahn-Wechselwirkung abhängig sind. Der strahlende Zerfall, die Phosphoreszenz, entsteht durch Mischung des ( $\pi\pi^*$ )-Triplett- mit dem ersten ( $n\pi^*$ )-Singulett-Zustand. Der nichtstrahlende Zerfall, die direkte Kopplung des Triplets mit dem Singulett-Grundzustand, benötigt für die Änderung der Multiplizität ebenfalls einen Spinumkehrprozess. Die Position des Schwefels kontrolliert den Konjugationspfad (s. Abb. 4.11). Für die phosphoreszenten Moleküle liegt die Anregung primär auf dem Phenazin. Bei den nichtphosphoreszenten Molekülen breitet sich die Wellenfunktion auf die Thiophene aus. Der Zusammenhang legt nahe, dass die Thiophene den nichtstrahlenden Zerfall hervorrufen. Dies kann durch den Schweratom-Effekt des Schwefels erfolgen als auch durch eine Verzerrungen des Atomgerüsts.



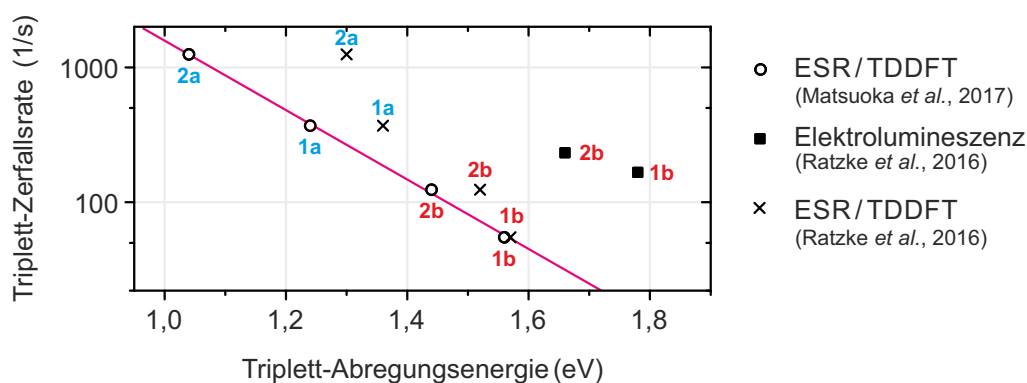
**Abbildung 4.11:** Konjugationspfad in Abhängigkeit der Schwefelposition. Befindet sich das Schwefelatom an der unteren Position (Molekül **1a**), so liegt die Wellenfunktion primär auf der Thiophen-Kette und zerfällt nichtstrahlend. Befindet sich der Schwefel an der oberen Position (Molekül **1b**), so liegt der Hauptteil der Anregung auf dem Phenazin und wird gleichzeitig von den Thiophenen abgezogen. Dadurch wird der nichtstrahlende Zerfall unterdrückt.

## 4.5 Unterdrückung der nichtstrahlenden Raten

Matsuoka *et al.* diskutieren in einer eigenständigen Publikation die Ergebnisse der Elektronenspinresonanz in Kombination mit weiteren TDDFT-Rechnungen.<sup>59</sup> Die Autoren führen die Unterdrückung der nichtstrahlenden Raten auf das Energielückengesetz Gleichung 3.15 zurück. Da jedoch der experimentelle Zugang zu der Triplett-Energie der nichtphosphoreszenten Molekülen fehlt, berufen sie sich auf berechnete Werte auf Basis der TDDFT. Der lineare Zusammenhang zwischen den berechneten Triplett-Abregungsenergien und den logarithmierten Zerfallsraten, gemessen durch die Elektronenspinresonanz, lässt das Energielückengesetz als Erklärung für die Unterdrückung der nichtstrahlenden Raten plausibel erscheinen (Kreise in Abb. 4.12). Im Vergleich zu den experimentellen Daten aus Abb. 4.6 (Vierecke) zeigt sich, dass die berechneten Energiewerte für **1b** und **2b** deutlich zu klein sind. Die Triplett-Abregungsenergien wurden bereits in (Ratzke *et al.*, 2016)<sup>58</sup> berechnet, jedoch vermutlich mit einem anderen Modell\*. Die entsprechenden Daten sind als Kreuze eingetragen. Es zeigt sich eine deutliche Diskrepanz der Energien abhängig vom verwendeten Rechenmodell, insbesondere für die Moleküle **1a** und **2a**. Der lineare Zusammenhang kann also auf den Ungenauigkeiten der Rechnungen beruhen und eine feste Aussage mit den vorliegenden Daten ist daher nicht möglich.

Nun soll wieder die Hypothese aufgegriffen werden, dass die nichtstrahlenden Zerfälle primär durch das Thiophen erfolgen. Diese kann überprüft werden, indem selektiv die Quellen der nichtstrahlenden Deaktivierung unterdrückt werden. Hierzu gibt es zwei Möglichkeiten: Das Substituieren des Schwefelatoms durch ein leichteres Atom reduziert die Spin-Bahn-Wechselwirkung durch den Einfluss der Kernladungszahl. Weiter kann

\*In (Matsuoka *et al.*, 2017)<sup>59</sup> finden sich keine Angaben zum verwendeten Level der Rechnungen. Ein Vergleich der Modelle ist daher nicht möglich.



**Abbildung 4.12:** Plot zur Darstellung des Energielückengesetzes. **Kreise:** Die Zerfallsraten wurden durch die Elektronenspinresonanz gemessen (s. Tabelle 4.1), die Triplett-Abregungsenergie durch die TDDFT berechnet.<sup>59</sup> Aufgetragen im Plot zeigt sich ein linearer Zusammenhang. **Quadrate:** Die Daten wurden vollständig experimentell bestimmt (s. Abb. 4.6): Die Zerfallsraten durch die Triplett-Lebensdauer und die Abregungsenergie durch das Elektrolumineszenzspektrum. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied der Triplett-Energien für die Moleküle 1b und 2b im Vergleich zu den berechneten Werten. **Kreuze:** Die Daten für die Zerfallsraten stammen wieder aus der Elektronenspinresonanz, die Energien wurden jedoch nach der in (Ratzke *et al.*, 2016)<sup>58</sup> beschriebenen Methode berechnet. Insbesondere für die nichtphosphoreszenten Moleküle **1a** und **2a** zeigt sich ein markanter Unterschied der Energien.

die Erhöhung der Rigidität die Verzerrung der Molekülstruktur verhindern und somit Störungen höherer Ordnung unterbinden.

Hierfür wurden am Lehrstuhl von Prof. Dr. Sigurd Höger (Universität Bonn) die entsprechenden Moleküle **7-10** synthetisiert. Die chemischen Strukturen finden sich in Abbildung 4.13c. Die OLEDs wurden durch Kosublimation mit einem Verhältnis der Aufdampfraten zwischen Emitter zu CBP-Matrix von 3:97 hergestellt. Die Bauteile besitzen die Struktur ITO/PEDOT:PSS/CBP:EM(60 nm)/Ba(3 nm)/Al. Abbildung 4.13c zeigt die Elektrolumineszenzspektren. Die OLEDs wurden gepulst betrieben (s. Abb. 4.13b) und die Spektren mit einer *gated intensified* CCD-Kamera\* aufgenommen. Die blaue Kurve zeigt das Spektrum während des An-Pulses. Die rote Kurve zeigt das Spektrum 2 ms nach dem Abschalten der OLED. Das Integrationsfenster betrug jeweils 2 ms. Die zeitaufgelösten und spektral integrierten Messungen der verzögerten Emission erfolgten nach der in 4.1 beschriebenen Methode. Langpassfilter selektierten bestimmte Teile des Spektrums, wie im Panel der Messdaten angegeben. Die Triplett-Lumineszenzlebenszeiten wurden durch Kurvenanpassung mit einer monoexponentiellen Funktion mit Achsenabschnitt bestimmt (rote Kurve). Die Datenpunkte kurz nach dem Abschalten wurden von der Anpassung ausgeschlossen.

\*Bei einer *gated intensified* CCD lösen die eintreffenden Photonen zunächst Elektronen aus einer Photokathode aus, welche dann in einem elektrischen Feld beschleunigt und in einer Mikrokanalplatte (engl. *microchannel plate*, MCP) vervielfacht werden bevor sie auf einen fluores- oder phosphoreszenten Schirm treffen. Das hierdurch erzeugte Licht wird von einem CCD-Sensor detektiert. Die Kontrolle der Spannung an der Photokathode erlaubt eine zeitliche Auflösung der Messung.



Die chemischen Strukturen der Moleküle **7** und **8** sind ähnlich zu **6a** und **6b** in Abbildung 4.6 und unterscheiden sich nur durch die Hexyl-Substitution. Diese soll die Löslichkeit der Moleküle verbessern. Da die OLEDs in Abbildung 4.13 durch Sublimation hergestellt wurden, sind die solche Molekülreste nicht weiter notwendig. Jedoch zeigte sich eine Rotverschiebung des Singulettts um etwa 20 nm. Für die Spinspektroskopie ist die Verkleinerung des spektralen Abstands zwischen den Singulett- und Triplett-Emissionspeaks unerwünscht. Die Lebenszeiten von 34 ms für **7** und 50 ms für **8** sind generell größer als für **6a** (23,0 ms) und **6b** (38,5 ms). Die Tendenz der Lebenszeiten zwischen „Schwefel unten“ (**7** und **6a**) und „Schwefel oben“ (**8** und **6b**) bleibt erhalten.

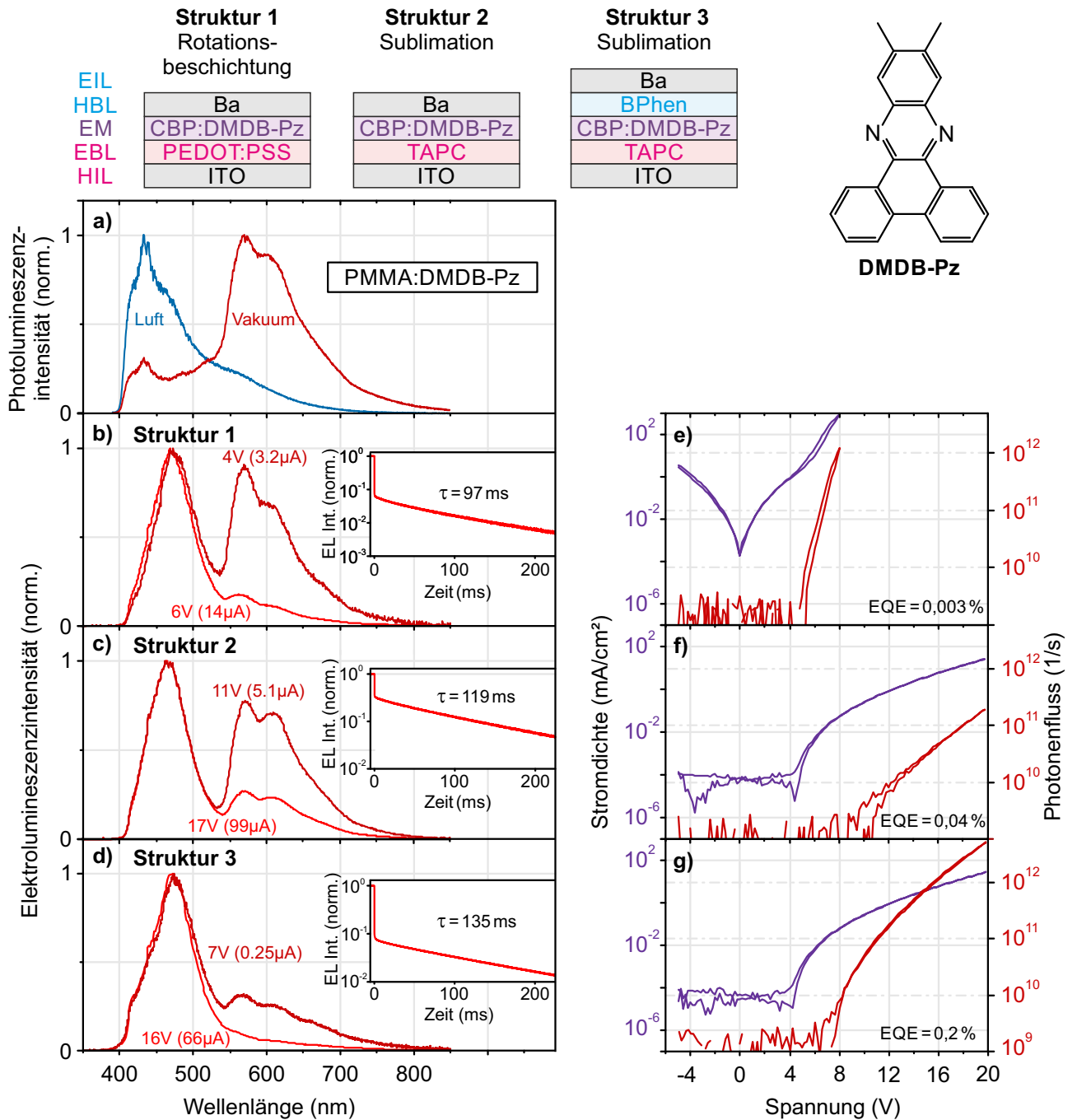
Der erste Schritt, um die nichtradiativen  $T_1 \rightarrow S_0$ -Raten zu unterdrücken, ist das Entfernen des Schwefels. Bei Molekül **9** wurde das Thiophen durch Benzen ersetzt und es zeigt eine Triplett-Lebenszeit von 111 ms. Im Vergleich mit den Molekülen **7** und **8** ist diese um einen Faktor drei bzw. zwei länger. Die Rigidität der Benzenringe in Molekül **10** wurde durch das Anbinden eines zusätzlichen Phenazins erhöht. Die Lebenszeit des Triplettts nimmt weiter auf einen Wert von 129 ms zu.

## 4.6 Kommerziell erwerblicher dualer Emitter DMDB-Phenazin

Die Spinspektroskopie benötigt spezielle duale Emitter, welche im Zuge dieser Arbeit am Lehrstuhl von Prof. Dr. Sigurd Höger an der Universität in Bonn synthetisiert wurden. Soll dieses Messkonzept jedoch einer breiten Masse zugänglich sein, darf die Verfügbarkeit des Materials keine Einschränkung darstellen; schließlich muss jemand die Emitter herstellen. Beim kommerziellen Chemikalienvertrieb *Sigma Aldrich* findet sich ein Phenazinderivat, welches dem Molekül **9** sehr ähnlich ist: 11,12-Dimethyldibenzo(a,c)Phenazin (DMDB-Pz, Struktur s. Abb. 4.14 rechts oben).

Wird DMDB-Pz in eine Polymethylmethacrylat-Matrix (PMMA) eingebettet und bei 370 nm **optisch angeregt**, so ist das Spektrum abhängig vom Sauerstoffeinfluss. Ist das Mischsystem dem Luftsauerstoff ausgesetzt, überwiegt die Fluoreszenzintensität. Befindet sich die Probe in einem Hochvakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-5}$  mbar), so fehlt der Sauerstoff zum Auslöschung der Triplett-Zustände und das Photolumineszenzspektrum wird von der Phosphoreszenz dominiert (s. Abb. 4.14a). Dies deutet klar darauf hin, dass die  $S_1 \rightarrow T_1$ -Interkombinationsrate für Phenazinderivate ebenfalls groß sein muss, ähnlich wie für Phenazin selbst.<sup>61</sup>

Als Emitter in einer CBP-Matrix eingebettet zeigt das Material unter **elektrischer Anregung** ein Spektrum mit zwei deutlich separierten Peaks, welche der Singulett- und Triplett-Emission zugeordnet werden (s. Abb. 4.14b). Im Vergleich zu Emitter **9** verschiebt sich die Singulett-Emission wieder zurück ins Blaue und die spektrale Lücke zwischen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmaximum wird größer. Für die spezielle Anwendung in der Spinspektroskopie ist dies ein wichtiger Vorteil. Die externe



**Abbildung 4.14:** a) Photolumineszenzspektrum von DMDB-Pz in PMMA, wenn sich die Probe in Umgebungsluft oder im Hochvakuum befindet. b) - d) Elektrolumineszenzspektren für unterschiedliche Bauteilstrukturen bei unterschiedlichen Betriebsspannungen. Die eingebetteten Plots zeigen die Zerfallskinetik der Emission nach dem Abschalten des Bauteils. e) - g) JLU-Kennlinien der Bauteile sowie die maximalen externen Quanteneffizienzen.

Quanteneffizienz des Bauteils liegt bei etwa 0,003%\*. Die aktuellen Spitzenwerte sind 10 000-mal größer.<sup>62</sup> Abbildung 4.14e zeigt die JLU-Kennlinie des Bauteils. Ab 4 V zeigt sich eine deutliche Elektrolumineszenz und definiert dadurch die Einschaltspannung. Für negative Spannungen lässt sich ein deutlicher Leckstrom identifizieren, welcher auch im Vorwärtsbetrieb vorhanden ist. Anstatt der nass-chemischen Herstellung kann das Bauteil auch rein durch Sublimation hergestellt werden. Dafür wird das PEDOT:PSS durch 4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-Methylphenyl)Benzenamin] (TAPC) ersetzt und die Emitterschicht durch Kosublimation aufgetragen. Dies hat wenig Einfluss auf das Spektrum, während die Triplett-Lebensdauer leicht zunimmt (s. Abb. 4.14c). Jedoch steigt die externe Quanteneffizienz auf 0,04% bei gleichzeitigem Verschwinden des Leckstroms (s. Abb. 4.14f). Der Ladungstransport findet in CBP primär durch Lochtransport statt,<sup>63</sup> daher kann das zusätzliche Aufbringen einer Lochblockerschicht die EQE weiter bis zu einem Wert von 0,2% steigern (s. Abb. 4.14f).

In jedem Graphen sind zwei Kurven gezeichnet, welche die Spektren bei unterschiedlichen Betriebspunkten darstellen. Bei höheren Spannungen bzw. Strömen sinkt das Triplett-zu-Singulett-Verhältnis. Dies kann durch das Auslöschung der Triplett-Zustände durch Triplett-Triplett- oder Triplett-Polaron-Wechselwirkung erklärt werden.<sup>54</sup>

---

\*Die Bestimmung der externen Quanteneffizienz (im speziellen des Photonenflusses) erfolgt mit einem kalibrierten Aufbau, bestehend aus einer Integrationskugel sowie einem fasergekoppelten Spektrometer mit CCD-Zeilensensor.

## 5 Zusammenfassung: duale Emitter

Duale Emitter nutzen die lokalisierte Spin-Bahn-Wechselwirkung der nichtbindenden Elektronen am Stickstoff des Phenazins. Der phosphoreszente  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang findet durch die Kopplung des  $(\pi\pi^*)$ -Triplets mit einem  $(n\pi^*)$ -Singulett statt. Gleichzeitig wird jener Molekülanteil isoliert, welcher ebenfalls mittels Spin-Bahn-Wechselwirkung eine nichtstrahlende  $T_1 \rightarrow S_0$ -Interkombination antreibt. Das Entfernen von schweren Atomen und die Erhöhung der molekularen Rigidität reduzieren die nichtstrahlenden Raten. Die Population der Triplett-Zustände erfolgt bei optischer Anregung durch die  $S_1 \rightarrow T_1$ -Interkombination und bei elektrischer Anregung zusätzlich über die Radikalpaarrekombination. Die spektral getrennte Fluoreszenz und Phosphoreszenz gibt einen optischen Zugang zu den angeregten Singulett- und Triplett-Spinzuständen. Durch Erweiterung der Konjugation der Emitter können Absorptions- bzw. Emissionsspektrum variiert werden, sodass für nahezu jede im visuellen Bereich emittierende Matrix ein passender dualer Emitter zur Dotierung gewählt werden kann.



# **Teil II**

## **Spinspektroskopie**

# 6 Magnetfeldeffekte in organischen LEDs

## 6.1 Überblick

Der Einfluss eines Magnetfeldes auf das Ladungstransportverhalten und die Änderungen der Elektrolumineszenzintensität in OLEDs wurde ab dem Jahr 2003 von verschiedenen Gruppen beschrieben.<sup>13,64,65</sup> Diese werden als Magnetowiderstand (*magneto resistance*, MR) und Magnetoleitfähigkeit (*magneto conductance*, MC) bzw. Magnetoelektrolumineszenz (MEL) bezeichnet. Abbildung 6.1 zeigt die Magnetoleitfähigkeit von unterschiedlichen Emittiermaterialien, für welche immer wieder zwei empirische Kurvenformen gefunden wurden:<sup>65</sup>

$$MC(B) = A \frac{B^2}{B_0^2 + B^2} \quad (\text{„Lorentzkurve“}) \quad (6.1)$$

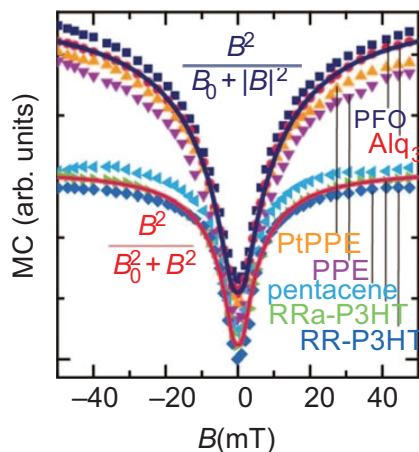
und

$$MC(B) = A \frac{B^2}{(B_0 + |B|)^2} \quad (\text{„Nicht-Lorentzkurve“}) \quad (6.2)$$

mit den freien Anpassungsparametern  $A$  und  $B_0$ , wobei  $B_0$  die Halbwertsbreite definiert. Für die Ursache der Magnetfeldeffekte haben sich historisch zwei Meinungsbilder etabliert.

**Transport-Modelle** führen die Ursache der Magnetfeldeffekte auf reine Transportphänomene zurück.<sup>64,65</sup> Dieses Konzept wurde beflügelt als der Zusammenhang zwischen der Elektrolumineszenz- und Widerstandsänderung von OLEDs untersucht wurde und die Autoren schlussfolgerten, dass *die Änderung der Elektrolumineszenz eine direkte Folge des Magnetowiderstands ist.*<sup>66</sup> Wie in der vorliegenden Dissertation noch gezeigt wird, unterliegt dieser Schluss einer Fehlinterpretation. Unglücklicherweise führte dies jedoch dazu, dass weitere Arbeitsgruppen ihre Messungen und Interpretationen auf den Ladungstransport reduzierten.<sup>67,68,69,70,71</sup>

Auf der anderen Seite wurde von Kalinowski *et al.* das aus der Spinchemie bekannte **Radikalpaar-Modell** als Erklärung herangezogen.<sup>13</sup> Hierbei untergehen die Radikalpaare einer anhaltenden Interkombination zwischen Singulett- und Triplett-Charakter. *Der Magnetowiderstand ist hierbei eine Konsequenz der unterschiedlichen Rekombinations- und Dissoziationsraten der Radikalpaar-Spinzustände.*



**Abbildung 6.1:** Zusammenfassungen von mehreren Magnetowiderstandsmessungen an unterschiedlichen Materialsystemen. Es zeigen sich wiederholend zwei charakteristische Kurvenformen. Entnommen aus (Wohlgenannt *et al.*, 2015)<sup>73</sup>.

Beide Modelle haben aktuell gemein, dass sie die Hyperfeinwechselwirkung als treibenden Mechanismus nennen, nur mit unterschiedlichen Folgerungen.<sup>72</sup> Der Test der Modelle ist durch Messung der beiden exzitonischen Spinzustände (Singulett und Triplett) in Abhängigkeit des Magnetfeldes möglich. Ist der Effekt durch ein Transportphänomen gegeben, so werden beide Spinspezies in ihrer Populationsänderung *korrelieren*. Unterliegt der Magnetfeldeffekt jedoch dem Radikalpaar-Mechanismus, so zeigt sich eine *Antikorrelation* zwischen Singulett- und Triplett-Population. Die Herausforderung liegt in der simultanen Detektion von Singulett- und Triplett-Emission. Bisher reduzierten sich die Experimente primär auf Emittmaterialien der entweder ersten oder zweiten Generation (s. Abb. 2.1), sofern überhaupt die Elektrolumineszenz gemessen wurde.

Erst in den Jahren 2012 und 2014 nutzten Peng *et al.* und Xu *et al.* eine Kombination von Emittmaterialien aus der ersten *und* zweiten Generation.<sup>74,75</sup> Hierbei wurde eine *Korrelation* zwischen Singulett- und Triplett-Emission beobachtet. Das ist zunächst ein klarer Hinweis, dass der Magnetfeldeffekt eher durch ein Transportphänomen als durch das Radikalpaar-Modell erklärt werden kann. Jedoch wird in dieser Dissertation eine messtechnische Besonderheit identifiziert, welche diesen Schluss ungültig macht. Letztendlich muss aber auch berücksichtigt werden, dass eine Überlagerung von mehreren Effekten das magnetfeldabhängige Verhalten bestimmen kann. Oftmals sind die Magnetfeldeffekte nicht so einfach zu beschreiben wie in Abb. 6.1. Dann kann eine Kurvenanpassung mit einer Linearkombination aus vier der obigen Funktionen (=acht freie Parameter) immer noch zu signifikanten Residuen führen.<sup>76</sup>

Im folgenden soll das Radikalpaar-Modell, sowie weitere Modelle vorgestellt werden.

## 6.2 Radikalpaar-Modell

Schwache magnetische Felder mit einer Energie deutlich kleiner als  $k_B T$  können den Ablauf von chemischen Prozessen steuern. Die Hyperpolarisation von Kernspins durch chemische Reaktionen in einem magnetischen Feld<sup>2,3</sup> war der Wegbereiter für jene Theorie, die auch den Magnetsinn von Tieren und die Magnetfeldeffekte in organischen LEDs erklären soll. 1969 und 1970 haben Kaptein und Oosterhoff<sup>5</sup> sowie Closs und Trifunac<sup>6</sup> das *Radikalpaar-Modell* formuliert.

Im Großteil der Experimente, welche sich auf das Radikalpaar-Modell stützen, befanden sich die Moleküle in Lösung und die Radikalpaare wurden durch Elektronentransfer nach optischer Anregung oder durch chemische Prozesse aus dem Singulett-Grundzustand heraus erzeugt.<sup>77,78</sup> Dadurch ist einerseits der initiale Spinzustand bekannt und andererseits besitzen die erzeugten Zustände in der Regel nicht genug Energie, um in den angeregten Singulett-Zustand zurück zu kehren. Es verbleibt nur der Singulett-Grundzustand oder je nach Situation der Triplett-Zustand als (meta)stabiler Endzustand. Die Reaktionsprodukte werden meist durch (transiente) Absorption oder durch Resonanzexperimente detektiert.\* In den genannten Fällen jedoch beeinflusst die notwendige Wechselwirkung für die Messung das System selbst. Unter optischer Anregung können sich weitere Reaktionsrouten für die Radikale durch erneute Absorption öffnen.<sup>80</sup> Und unter Spinresonanz ändert sich das Spin-Populationsverhältnis. Eine Messung des ungestörten Systems ist auf diese Art gar nicht möglich.

Die Rekombinationswahrscheinlichkeit der erzeugten Radikalpaare in Lösung hängt zusätzlich von der diffusionsbedingten Wahrscheinlichkeit ab, dass sich die Radikalpaare zufällig wiedertreffen.<sup>81</sup> Zum Anfangszeitpunkt wird eine Spinbeziehung bezüglich Orientierung und Phase zwischen den Radikalen des Paares definiert. Die beiden Radikale können sich allerdings räumlich trennen und zu einem späteren Zeitpunkt wiedertreffen (engl. *re-encounter*). Die zeitliche Entwicklung der relativen Orientierung und Phase zueinander entscheidet über den weiteren Reaktionsverlauf. Das Wiedertreffen

Eigenschaft	Lösung	OLED
<b>Aggregatzustand</b>	flüssig	fest
<b>Ladungstransport</b>	Radikaldiffusion	Elektronentransfer
<b>Wiedertreffen</b>	wahrscheinlich	unwahrscheinlich
<b>initialer Spinzustand</b>	bekannt	unbekannt
<b>Endprodukt</b>	abgeregt	angeregt
<b>Messung</b>	externe Störung	strahlender Zerfall

**Tabelle 6.1:** Unterschiede der Bedingungen für das Radikalpaar-Modell zwischen Experimenten in Lösung und OLEDs.

\*Eine umfangreiche Liste von Review-Artikeln hierzu findet sich in (Steiner & Ulrich, 1989)<sup>79</sup>.

beschränkt sich allerdings nicht auf ein einmaliges Ereignis, sondern kann beliebig oft hintereinander auftreten.<sup>82</sup>

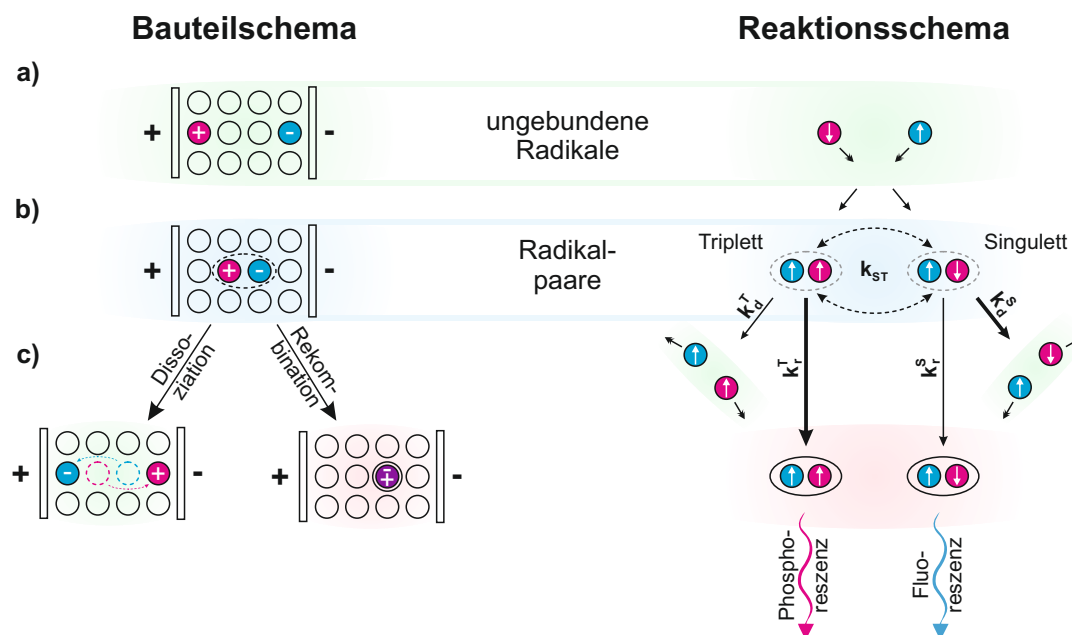
In organischen LEDs entstehen die Radikale durch Reduktion und Oxidation an den Metall/Organik-Grenzflächen, wobei die Verteilung für Spin-oben- zu Spin-unten-Radikale statistisch im 1:1-Verhältnis erfolgt. Elektron und Loch können energetisch angeregte Zustände im Singulett- als auch im Triplett-Zustand bilden. Die Moleküle sind ortsfest und der Ladungstransport erfolgt primär mittels Drift der Ladungen durch Elektronentransfer im elektrischen Feld. Die Detektion der Spinzustände erfolgt hier ohne einen „externen Eingriff“ durch optische oder hochfrequente Strahlung. Die angeregten Zustände zerfallen strahlend durch Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz: Es sind die Zustände selbst, welche ohne externe Störung die Information über ihre Spinkomposition preisgeben. Eine Zusammenfassung der Unterschiede zwischen Experimenten in Lösung und OLEDs zeigt Tabelle 6.1.\*

Das Grundkonzept soll nun auf die Rahmenbedingungen einer OLED übertragen werden.

Nachdem Elektron und Loch in die Organikschicht einer OLED injiziert wurden (s. Abb. 6.2a), nähern sie sich getrieben durch das elektrische Feld und die wechselseitige Coulomb-Anziehung an. Der Ladungstransport findet durch subsequenten Elektronentransfer von Molekül zu Molekül statt. Befinden sich schließlich zwei gegenpolige Ladungen auf unterschiedlichen Molekülen nah genug, so bilden sie ein schwachgebundenes *Radikalpaar* mit kleiner, aber endlicher Austausch- und Dipolwechselwirkung (s. Abb. 6.2b). Dabei definiert die relative Orientierung und Phase der beiden ungepaarten Elektronenspins der Radikale den Gesamtspinzustand, welcher entweder singulett- oder triplettähnlich ist. Die Spins können sich nun unabhängig voneinander zeitlich entwickeln, während die kohärente Spinbeziehung erhalten bleibt. Infolgedessen oszilliert das Radikalpaar zwischen Singulett- und Triplett-Charakter.<sup>84,85</sup> Hierbei repräsentiert die Rate  $k_{ST}$  die Kombination aller Übergangsraten zwischen den vier Spinzuständen. Das Radikalpaar kann nun entweder mit den Raten  $k_d^S$  und  $k_d^T$  wieder *dissoziieren* oder mit den Raten  $k_r^S$  und  $k_r^T$  zu einem Singulett oder Triplett Exziton *rekombinieren*, indem entweder Loch oder Elektron auf das jeweils andere Molekül transferiert wird (s. Abb. 6.2c). Sind Rekombinations- und Dissoziationsraten spinabhängig, so führt dies zu einer Überschusspopulation für entweder Singulett- oder Triplett-Exzitonen.<sup>86,87,88,89</sup> Externe Manipulationen, z. B. mittels statischer oder resonanter Magnetfeldern können die Rate  $k_{ST}$  beeinflussen. Die dualen Emitter aus *Teil I* können die Spinzustände durch Phosphoreszenz und Fluoreszenz in Licht unterschiedlicher Wellenlänge umwandeln. Änderungen der Raten bilden sich direkt in der Farbe der OLED-Emission ab. Die Spinzustände können somit gemessen werden, ohne dass eine weitere Wechselwirkung die Abläufe stört. Die Essenz liegt nun im physikalischen Verständnis, welche Mechanismen die Rate  $k_{ST}$  definieren. Dazu müssen

---

\*Es sei angemerkt, dass die Detektion in Lösung auch über Fluoreszenz möglich ist.<sup>83</sup> Die Tabelle soll jedoch die signifikantesten Unterschiede zur Messung mit OLEDs hervorheben, somit können nicht alle Einzelfälle berücksichtigen.



**Abbildung 6.2:** Radikalpaar-Modell für eine organische LED. Das Bauteilschema (links) zeigt eine räumliche Darstellung der Prozesse, das Reaktionsschema (rechts) illustriert die Prozesskinetik. **a)** Radikale mit einem gleichverteilten Verhältnis zwischen Spin oben und Spin unten werden an den Übergängen zwischen Metallelektroden und Organikschicht erzeugt. Der Abstand ist so groß, dass zwischen den Radikalen noch keine Wechselwirkung auftritt. **b)** Die Ladungen werden durch Elektronentransfer von Molekül zu Molekül transportiert. Die wechselseitige Coulombkraft führt dazu, dass sie sich annähern. Unterschreiten sie einen kritischen Radius (Onsageradius), so übersteigt die Elektron-Loch-Bindungsenergie die thermische Energie. Sie bilden einen schwach gebundenen Zustand und werden Radikalpaare genannt. Es sei angemerkt, dass im Sinne der Spineffekte für die Definition eines Radikalpaares nicht die elektrostatische Bindung maßgebend ist, sondern jener Moment, wo die ungepaarten Spins eine kohärente Beziehung besitzen. Dies setzt aber zugleich eine räumliche Nahbeziehung voraus. Da die Austauschwechselwirkung noch schwach ist, oszilliert der Spinzustand des Paares mit der Rate  $k_{ST}$  zwischen Singulett und Triplett. Die Amplitude und Frequenz dieser Oszillation ist abhängig von den Störungen, welche sowohl von intrinsischer Natur sein können, als auch durch externe Einflüsse gesteuert werden können. **c)** Das Radikalpaar kann nun entweder dissoziieren oder rekombinieren. Die entsprechenden Raten sind für Singulett- und Triplett-Radikalpaare unterschiedlich. Folglich besitzen Dissoziations- und Rekombinationsprodukte eine gegensätzliche Spinpräferenz.

die Übergangsmomente zwischen den orthogonalen Spinzuständen des Radikalpaares berechnet werden.

### 6.2.1 Übergangsmomente

Da der anfängliche Spinzustand der Radikalpaare in OLEDs nicht bekannt ist, kann dieser als Superposition von Singulett und Triplett geschrieben werden:

$$|\Psi_{\text{RP}}(t)\rangle = \sum_{\nu=1}^3 c_{T\nu}(t) |\Psi_{\text{RP}}^{T\nu}\rangle + c_S(t) |\Psi_{\text{RP}}^S\rangle. \quad (6.3)$$

Die zeitliche Entwicklung des Zustandes wird dabei von sämtlichen Prozessen beeinflusst, in denen die Elektronenspins involviert sind. Folgende Terme kommen hierfür in Betracht:

$$\mathcal{H}_{\text{exc}} = -J \left( \frac{1}{2} + \frac{2\hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2}{\hbar^2} \right) \quad (\text{„Austausch-Term“}) \quad (6.4)$$

$$\mathcal{H}_{\text{Ze}} = \frac{1}{\hbar} (g_1 \hat{S}_{1z} + g_2 \hat{S}_{2z}) \mu_B B_z \quad (\text{„Zeeman-Term“}) \quad (6.5)$$

$$\mathcal{H}_{\text{Hyp}} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \hat{\mathbf{S}}_1 \sum_j^1 A_j \hat{\mathbf{I}}_j + \hat{\mathbf{S}}_2 \sum_k^2 A_k \hat{\mathbf{I}}_k \right) \quad (\text{„Hyperfein-Term“}) \quad (6.6)$$

$$\mathcal{H}_{\text{D}} = 2\hat{\mathbf{S}}_1 \mathbf{F} \hat{\mathbf{S}}_2 \quad (\text{„Dipol-Term“}) \quad (6.7)$$

$$\mathcal{H}_{\text{LS}} = \sum_{i=1,2} \zeta_i \hat{\mathbf{L}}_i \hat{\mathbf{S}}_i \quad (\text{„Spin-Bahn-Term“}) \quad (6.8)$$

Hierbei sind  $\sum_j^1$  bzw.  $\sum_k^2$  die Summen über die Kernspins von Radikal 1 bzw. Radikal 2. Die Parameter entsprechen der Austauschwechselwirkung  $J$ , den g-Faktoren  $g_1$  und  $g_2$  der Radikale 1 bzw. 2, den Hyperfeinstrukturkonstanten  $A_j$  und  $A_k$  für die Kernspins von Radikal 1 bzw. 2, dem Feinstrukturtenor  $\mathbf{F}$  und den Spin-Bahn-Kopplungskonstanten  $\zeta_i$ . Der resultierende Hamiltonoperator ergibt sich nun aus der Summe des elektronischen Ortsanteils sowie des Elektronen- und Kernspin-Anteils. Da sämtliche Wechselwirkung schwach sind, kann die Lösung in die entsprechenden Komponenten faktorisiert werden

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle_{\text{Ort}} |\chi\rangle_{\text{Spin}} |\mu\rangle_{\text{Kern}}.$$

Für Radikalpaare ist die Dipol-Dipol Wechselwirkung schwach, so dass die Spineigenzustände denen der Hochfeld-Spinfunktionen entsprechen (s. Tabelle 3.2). Die Kernspin-Funktionen  $|\mu\rangle$  beinhalten alle Kernspins des Radikals 1 bzw. 2

$$\begin{aligned} |\mu\rangle &= \prod_j |I_j, m_{I_j}\rangle_1 \cdot \prod_k |I_k, m_{I_k}\rangle_2 = \\ &= |\mu_j\rangle_1 \cdot |\mu_k\rangle_2 = |\mu_j, \mu_k\rangle. \end{aligned}$$

Der **Austausch-Term** Gl. 6.4 separiert den Singulett- und Triplett-Zustand energetisch. Für die angeregten Zustände gelten

$$\langle \Psi_S | \mathcal{H}_{\text{exc}} | \Psi_S \rangle = +J$$

und

$$\langle \Psi_{T_n} | \mathcal{H}_{\text{exc}} | \Psi_{T_n} \rangle = -J$$

mit  $n = 0, \pm 1$ . Die Größe der Austauschwechselwirkung ist abhängig vom Überlapp der Wellenfunktionen, entsprechend muss  $J$  für Radikalpaare abstandsabhängig sein<sup>82</sup>

$$J(r) = J_0 \cdot e^{-\zeta r}$$

$$\Rightarrow J(r_{\text{RP}}) = J_{\text{RP}}$$

mit dem Radikalpaar-Abstand  $r_{\text{RP}}$  und einer Konstante  $\zeta$ .

Der **Zeeman-Term** hebt oder senkt die Energie, je nach Orientierung der Elektronenspins. Der **Hyperfein-Term** besitzt eine analoge Struktur zur Spin-Bahn-Wechselwirkung für Moleküle und kann entsprechend interpretiert werden. Die Wechselwirkung ermöglicht einen Elektronenspin-Umkehrprozess, sofern ein Kernspin ebenfalls seine Orientierung ändert. Der Hyperfein- und Zeeman-Term besitzen eigentlich eine Anisotropie, d.h. die g-Faktoren  $g_1$  und  $g_2$  sowie die Hyperfeinstrukturkonstanten  $A_j$  und  $A_k$  sind Tensoren. Insbesondere wird der Hyperfein-Term in einen isotropen (Fermi-Kontakt-Wechselwirkung) und anisotropen (dipolare Wechselwirkung) Teil separiert.<sup>35</sup> Der Einfachheit halber sollen die g-Faktoren und Hyperfeinstrukturkonstanten als Skalare angenommen werden. Der **Dipol-** und **Spin-Bahn-Term** liefern sehr komplexe Beiträge.<sup>90,91,92</sup> Da diese nicht zur Verständlichkeit des Radikalpaar-Modells beitragen, werden sie weggelassen. Resultierend verbleibt:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{\text{exc}} + \mathcal{H}_{\text{Ze}} + \mathcal{H}_{\text{Hyp}} =$$

$$= -J_{\text{RP}} \left( \frac{1}{2} + \frac{2\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2}{\hbar^2} \right) + \hbar^{-1}(g_1\hat{S}_{1z} + g_2\hat{S}_{2z})\mu_{\text{B}}B_z + \hbar^{-2}\hat{\mathbf{S}}_1 \sum_j^1 A_j\hat{\mathbf{I}}_j + \hbar^{-2}\hat{\mathbf{S}}_2 \sum_k^2 A_k\hat{\mathbf{I}}_k.$$

Hieraus können die Übergangsmomente zwischen orthogonalen Spinzuständen konstruiert werden. Eine gute Einführung zu der Methodik findet sich in „Introduction to Dynamic Spin Chemistry“ von H. Hayashi.<sup>82</sup>

### $\mathbf{T}_0 \leftrightarrow \mathbf{S}$ -Übergangsmoment

Das Übergangsmoment ergibt sich aus dem Integral

$$\langle T_0, \mu | H' | S, \mu \rangle.$$

Hierbei kommt es zu keiner Spinumkehr, sondern lediglich zu einer Phasenverschiebung zwischen den Elektronenspins (s. Abb. 3.4). Der **Austauschterm** liefert keinen Beitrag, denn mit

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2.$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \hat{\mathbf{S}}_1^2 + \hat{\mathbf{S}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2,$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = S(S+1)\hbar^2,$$



folgt

$$\begin{aligned}
 -J_{\text{RP}}\left(\frac{1}{2} + \frac{2\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2}{\hbar^2}\right)|S\rangle &= -\frac{J_{\text{RP}}}{\hbar^2}\left(\frac{\hbar^2}{2} + \hat{\mathbf{S}}^2 - \hat{\mathbf{S}}_1^2 - \hat{\mathbf{S}}_2^2\right)|S\rangle = \\
 &= -J_{\text{RP}}\left(\frac{1}{2} + 0(0+1) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)\right)|S\rangle = J_{\text{RP}}|S\rangle \\
 &\Rightarrow \langle T_n | J_{\text{RP}} | S \rangle = 0.
 \end{aligned}$$

Der Anteil des **Zeeman-Terms** ergibt für den  $S \leftrightarrow T_0$ -Übergang

$$\begin{aligned}
 \langle T_0 | \mathcal{H}_{\text{Ze}} | S \rangle &= \frac{1}{2} (\langle \alpha_1 \beta_2 | + \langle \beta_1 \alpha_2 |) \mathcal{H}_{\text{Ze}} (|\alpha_1 \beta_2\rangle - |\beta_2 \alpha_1\rangle) = \\
 &= \frac{\mu_{\text{B}} B_z}{2\hbar} (\langle \alpha_1 \beta_2 | g_1 \hat{S}_{1z} + g_2 \hat{S}_{2z} | \alpha_1 \beta_2 \rangle - \langle \alpha_2 \beta_1 | g_1 \hat{S}_{1z} + g_2 \hat{S}_{2z} | \alpha_2 \beta_1 \rangle) = \\
 &= \frac{\mu_{\text{B}} B_z}{2\hbar} \left( \frac{g_1}{2} - \frac{g_2}{2} - \left( -\frac{g_1}{2} + \frac{g_2}{2} \right) \right) = \\
 &= \frac{1}{2} (g_1 - g_2) \mu_{\text{B}} B_z = \frac{1}{2} \Delta g \mu_{\text{B}} B_z. \tag{6.9}
 \end{aligned}$$

Ein Unterschied in den g-Faktoren von Loch und Elektron führt zu einer Mischung zwischen  $S$  und  $T_0$ . Dabei findet keine Spinumkehrung statt, sondern nur eine Verschiebung der relativen Phase zwischen den beiden Spins. Dies wird als  **$\Delta g$ -Effekt** bezeichnet (s. Abb. 6.3a).

Für die Berechnung des **Hyperfein-Terms** wird das Produkt  $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}$  durch Auf- und Absteigeoperatoren nach Gleichung 3.4 und mittels der Identitäten nach Gleichung 3.5 ersetzt

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} = \frac{\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+}{2} + \hat{S}_z \hat{I}_z.$$

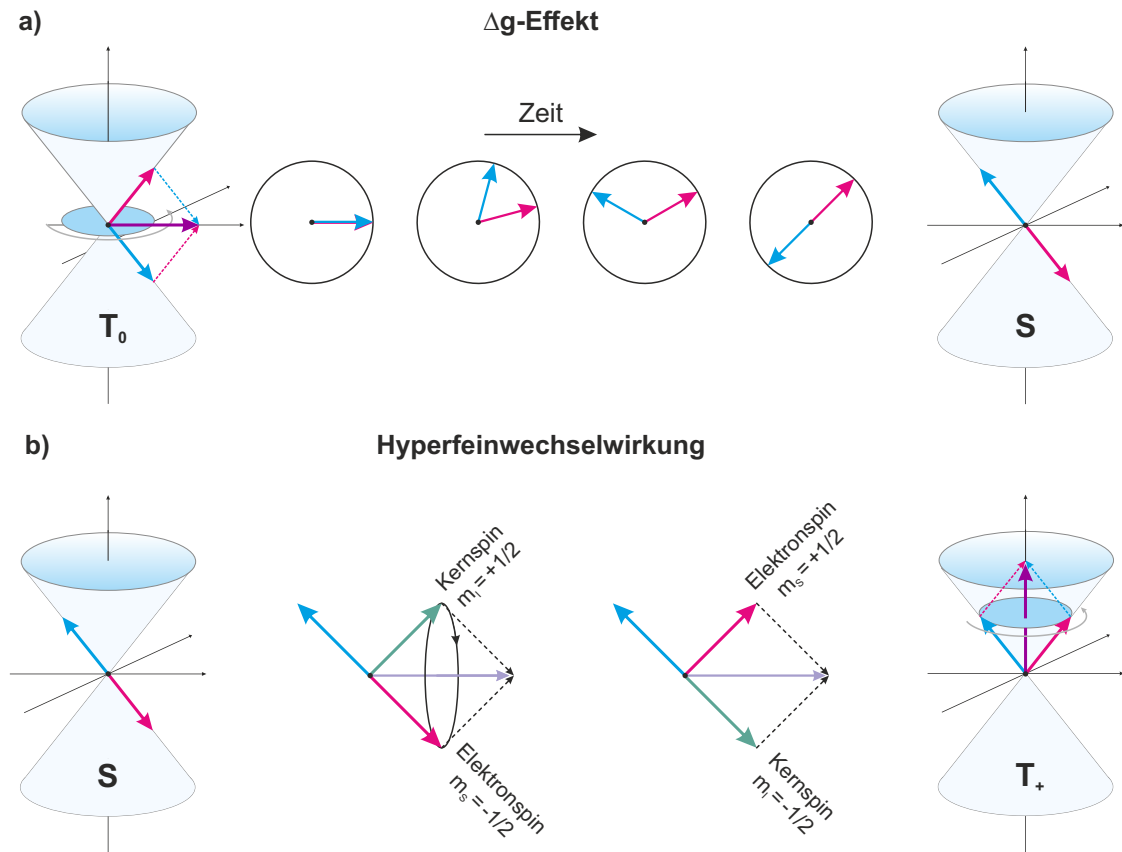
Die Komponenten mit Auf- und Absteigeoperatoren erzeugen beim  $S \leftrightarrow T_0$ -Übergang keinen Beitrag, da bei diesem Übergang keine Spinumkehr stattfindet. Lediglich die z-Komponente liefert einen Beitrag. Das Übergangsmoment ergibt mit zwei voneinander unabhängigen Kernspinkonfigurationen  $\mu^N$  und  $\mu^M$  im End- bzw. Anfangszustand

$$\begin{aligned}
 \langle T_0, \mu^N | \mathcal{H}_{\text{Hyp}} | S, \mu^M \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \langle T_0, \mu^N | \sum_j A_j \hat{S}_{1z} \hat{I}_{1jz} + \sum_k A_k \hat{S}_{2z} \hat{I}_{2kz} | S, \mu^M \rangle = \\
 &= \frac{1}{2} \left( \sum_j A_j m_I^j - \sum_k A_k m_I^j \right) \delta_{NM}. \tag{6.10}
 \end{aligned}$$

Dieser Beitrag kann ebenfalls eine Phasenverschiebung erzeugen. Zusammen ergibt sich

$$\langle T_0, \mu^N | \mathcal{H}' | S, \mu^M \rangle = \frac{1}{2} \Delta g \mu_{\text{B}} B_z + \left( \sum_j A_j m_I^j - \sum_k A_k m_I^j \right) \delta_{NM} = Q_{T_0 S}. \tag{6.11}$$

Eine grafische Interpretation der Hyperfeinwechselwirkung findet sich in Abbildung 6.3b.



**Abbildung 6.3:** a)  $\Delta g$ -Effekt: Besitzen Elektron und Loch unterschiedliche  $g$ -Faktoren, so präzedieren die Spins im externen magnetischen Feld mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen. Nach einer bestimmten Zeit ändert sich die Phasenbeziehung der Spins um  $\pi$ . Besaßen die Radikalpaarspins anfänglich einen  $T_0$ -ähnlichen Zustand, so gehen diese in einen singulettähnlichen Zustand über. Es kommt zu einer  $T_0 \leftrightarrow S$ -Mischung. Die  $T_{\pm}$ -Zustände können durch die Phasenverschiebung nicht in den  $T_0$ - oder Singulett-Zustand überführt werden. b) **Hyperfeinwechselwirkung:** Durch die Hyperfeinwechselwirkung koppeln Kern- und Elektronspin zu einem Gesamtspin. Da nur der Gesamtspin eine Erhaltungsgröße darstellt, können Kern- und Elektronspin um die Achse entlang des Gesamtspins präzedieren. Für die Radikalpaarelektronenspins entspricht dies einer Spinumkehrung. Dieser Mechanismus kann zwischen sämtlichen Spinzuständen vermitteln.

### $T_{\pm} \leftrightarrow S$ -Übergangsmoment

Für die Übergänge  $T_{\pm} \leftrightarrow S$  kann der Zeeman-Term wegen den Spinanteilen (vgl. Gl. 6.9) keinen Beitrag liefern, lediglich der Hyperfein-Term mit

$$\begin{aligned}
 \langle T_+, \mu^N | \mathcal{H}_{\text{Hyp}} | S, \mu^M \rangle &= \\
 & \frac{1}{\hbar^2 \cdot \sqrt{2}} \langle \alpha_1 \alpha_2, \mu^N | \sum_j A_j \left( \frac{\hat{S}_{1+} \hat{I}_{1-} + \hat{S}_{1-} \hat{I}_{1+}}{2} + \hat{S}_{1z} \hat{I}_{1z} \right) (|\alpha_1 \beta_2, \mu^M\rangle - |\alpha_2 \beta_1, \mu^M\rangle) + \\
 & + \frac{1}{\hbar^2 \cdot \sqrt{2}} \langle \alpha_1 \alpha_2, \mu^N | \sum_k A_k \left( \frac{\hat{S}_{2+} \hat{I}_{2-} + \hat{S}_{2-} \hat{I}_{2+}}{2} + \hat{S}_{2z} \hat{I}_{2z} \right) (|\alpha_1 \beta_2, \mu^M\rangle - |\alpha_2 \beta_1, \mu^M\rangle) = \\
 & = \frac{1}{\hbar^2 \cdot 2\sqrt{2}} \left( \langle \alpha_1 \alpha_2, \mu^N | \sum_j A_j \hat{S}_{1-} \hat{I}_{1+} | \alpha_1 \beta_2, \mu^M \rangle - \langle \alpha_1 \alpha_2, \mu^N | \sum_j A_j \hat{S}_{1+} \hat{I}_{1-} | \alpha_2 \beta_1, \mu^M \rangle + \right. \\
 & + \langle \alpha_1 \alpha_2, \mu^N | \sum_k A_k \hat{S}_{2+} \hat{I}_{2-} | \alpha_1 \beta_2, \mu^M \rangle - \langle \alpha_1 \alpha_2, \mu^N | \sum_k A_k \hat{S}_{2-} \hat{I}_{2+} | \alpha_2 \beta_1, \mu^M \rangle \left. \right) = \\
 & = \frac{1}{\hbar \cdot 2\sqrt{2}} \left( \sum_k A_k \langle \mu^N | \hat{I}_{2+} | \mu^M \rangle - \sum_j A_j \langle \mu^N | \hat{I}_{1-} | \mu^M \rangle \right).
 \end{aligned}$$

Angenommen nur Radikal 1 besitzt einen Kernspin, so folgt  $|\mu^M\rangle = |\mu_j^M, \mu_k^M\rangle = |(I_1^M, m_1^M), (0,0)\rangle = |I^M, m_I^M\rangle$  und das Übergangsmoment vereinfacht sich zu

$$\begin{aligned}
 \langle T_+, \mu^N | \mathcal{H}_{\text{Hyp}} | S, \mu^M \rangle &= -\frac{1}{\hbar \cdot 2\sqrt{2}} A \langle \mu^N | \hat{I}_{1-} | I^M, m_I^M \rangle = \\
 & = -\frac{1}{\hbar \cdot 2\sqrt{2}} A \langle I^N, m_I^N | \hat{I}_{1-} | I^M, m_I^M \rangle = \\
 & = -\frac{1}{2\sqrt{2}} A \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I-1)} \langle I^N, m_I^N | I^M, m_I^M - 1 \rangle = \\
 & = -\frac{1}{2\sqrt{2}} A \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I-1)} \cdot \delta_{m_I^N, m_I^M - 1}.
 \end{aligned}$$

Entsprechend lässt sich das Moment für  $T_-$  berechnen. Zusammenfassend ergibt sich

$$\langle T_{\pm}, \mu^N | \mathcal{H}_{\text{Hyp}} | S, \mu^M \rangle = \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} A \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I \mp 1)} \cdot \delta_{m_I^N, m_I^M \mp 1} = Q_{T_{\pm} S}. \quad (6.12)$$

Damit ist auch formal die Analogie zur Spin-Bahn-Wechselwirkung gezeigt. Eine Elektronspin-Umkehrung wird von einer Kernspin-Umkehrung begleitet.

## 6.2.2 Zeitentwicklung

### Analytische Lösung

Mit den Komponenten lässt sich die zeitliche Entwicklung eines Überlagerungszustands nach Gleichung 6.3 berechnen. Kaptein nutzte hierfür die zeitabhängige Schrödingerglei-

chung um die  $T_0 \leftrightarrow S$ -Mischung bei gleichzeitiger Unterdrückung der  $T_{\pm} \leftrightarrow S$ -Übergänge zu beschreiben.<sup>93</sup> Aus

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}' \Psi$$

und

$$|\Psi_{\text{RP}}(t)\rangle = c_{T_0}(t)|\Psi_{\text{RP}}^{T_0}\rangle + c_S(t)|\Psi_{\text{RP}}^S\rangle$$

folgt

$$i\hbar \left( \partial_t c_T(t) |\Psi_{\text{RP}}^T\rangle + \partial_t c_S(t) |\Psi_{\text{RP}}^S\rangle \right) = \mathcal{H}' \left( c_T(t) |\Psi_{\text{RP}}^T\rangle + c_S(t) |\Psi_{\text{RP}}^S\rangle \right).$$

Nach Multiplikation mit  $\langle \Psi_{\text{RP}}^T |$  und  $\langle \Psi_{\text{RP}}^S |$  ergeben sich zwei gekoppelte Differentialgleichungen erster Ordnung:

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t c_S(t) &= c_S(t) \langle \Psi_{\text{RP}}^S | \mathcal{H}' | \Psi_{\text{RP}}^S \rangle + c_{T_0}(t) \langle \Psi_{\text{RP}}^S | \mathcal{H}' | \Psi_{\text{RP}}^{T_0} \rangle, \\ i\hbar \partial_t c_{T_0}(t) &= c_{T_0}(t) \langle \Psi_{\text{RP}}^{T_0} | \mathcal{H}' | \Psi_{\text{RP}}^{T_0} \rangle + c_S(t) \langle \Psi_{\text{RP}}^{T_0} | \mathcal{H}' | \Psi_{\text{RP}}^S \rangle. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Mit  $\langle \Psi_{\text{RP}}^{S/T_0} | \mathcal{H}' | \Psi_{\text{RP}}^{S/T_0} \rangle = \pm J$  und  $\langle \Psi_{\text{RP}}^{T_0} | \mathcal{H}' | \Psi_{\text{RP}}^S \rangle = Q_{ST_0}$  folgt

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t c_S(t) &= +c_S(t)J + c_{T_0}(t)Q_{ST_0}, \\ i\hbar \partial_t c_{T_0}(t) &= -c_{T_0}(t)J + c_S(t)Q_{T_0S}. \end{aligned}$$

Dieses Gleichungssystem lässt sich analytisch lösen.<sup>93</sup> Für die Besetzungswahrscheinlichkeit als Betragsquadrat der zeitabhängigen Koeffizienten ergibt sich mit der Anfangsbedingung, dass das Radikalpaar wie z. B. nach einer optischen Anregung als Singulett vorliegt ( $|c_S(0)|^2 = 1$  und  $|c_{T_0}(0)|^2 = 0$ )

$$\begin{aligned} |c_S(t)|^2 &= 1 - (k_{T_0S}/\omega)^2 \sin^2(\omega t) \\ \text{und} \\ |c_{T_0}(t)|^2 &= (k_{T_0S}/\omega)^2 \sin^2(\omega t) \end{aligned} \quad (6.14)$$

mit  $\omega = \omega(B) = \frac{\sqrt{J^2 + Q_{T_0S}^2(B)}}{\hbar}$  und  $k_{T_0S} = \frac{Q_{T_0S}}{\hbar}$ .

Es findet eine Oszillation zwischen den beiden Spinzuständen statt. Die Frequenz nimmt mit der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen zu, während die Amplitude mit zunehmender Austauschwechselwirkung abnimmt.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Endprodukt erzeugt wird, hängt sowohl von der Besetzung des Spinzustands ab, als auch von der Wahrscheinlichkeit, dass sich beide Radikale treffen, welche durch eine zeitabhängige Funktion  $F(t)$  beschrieben wird. In Lösung wird  $F(t)$  von der Diffusion der Radikale abgeleitet („diffusives Modell“).<sup>81</sup> Um die Magnetfeldabhängigkeit mit der Produktausbeute zu verbinden, wählte Kaptein

den einfachen Ansatz, die Besetzungswahrscheinlichkeit (Gleichungen 6.14) mit einer endlichen Lebenszeit  $\tau$  der Radikalpaare zu versehen („exponentielles Modell“). Die Singulett-Ausbeute ergibt sich dann durch das Integral für den Grenzfall  $t \rightarrow \infty$

$$Y_S = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty |c_S(t)|^2 \cdot F(t) dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty |c_S(t)|^2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} dt \quad (6.15)$$

$$\Rightarrow Y_S \propto 1 - 2 \frac{Q_{T_0S}^2 \cdot \tau^2}{1 + 4\omega^2 \tau^2}. \quad (6.16)$$

Für den Fall, dass die Austauschwechselwirkung kleiner ist als die Summe aus dem Zeeman- und Hyperfein-Term gilt  $\omega \approx k_{T_0S}$  und somit

$$Y_S \propto 1 - 2 \frac{k_{T_0S}^2 \tau^2}{1 + 4k_{T_0S}^2 \tau^2}. \quad (6.17)$$

Dies entspricht einer Lorentzkurve mit der impliziten Magnetfeldabhängigkeit durch die Rate  $k_{T_0S}$ . Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass dieses Ergebnis nur für den Fall gilt, dass die initialen Radikalpaare vollständig im Singulett-Zustand polarisiert sind und dass eine Rekombination nur in den Singulett-Grundzustand erfolgt.

### Numerische Lösung

Ein alternativer Ansatz liegt in der numerischen Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen 6.13. Hierbei können auch die  $T_\pm \leftrightarrow S$ -Übergänge mit berücksichtigt werden. Dies soll nun mit zwei Vereinfachungen erfolgen: Zuerst wird angenommen, dass nur ein Molekül einen Kernspin von  $I = 1/2$  besitzt und folglich nur zwei Zustände einnehmen kann, während das zweite Molekül keinen Kernspin besitzt. Ein Übergang von z. B.  $T_0$  nach  $T_+$  durch die Hyperfeinwechselwirkung erfolgt durch simultanes Umdrehen von Elektron- und Kernspinorientierung. Da bei diesem Übergang  $\Delta m_S = +1$  gilt, muss folglich  $\Delta m_I = -1$  erfüllt werden. Dies ist jedoch nur möglich, wenn der initiale  $T_0$ -Zustand eine Kernspinorientierung nach oben besitzt ( $m_I = +1$ ). Besitzen  $T_0$  und  $T_+$  dieselbe Kernspinorientierung, ist das Übergangsmoment Null. In dieser restriktiven Situation gibt es für das Produkt aus Elektronen- und Kernspinfunktionen zwei Unterzyklen, welche nicht aneinander gekoppelt sind.

$$\text{Unterzyklus 1: } |S\rangle \otimes \uparrow, \quad |T_0\rangle \otimes \uparrow, \quad |T_+\rangle \otimes \downarrow.$$

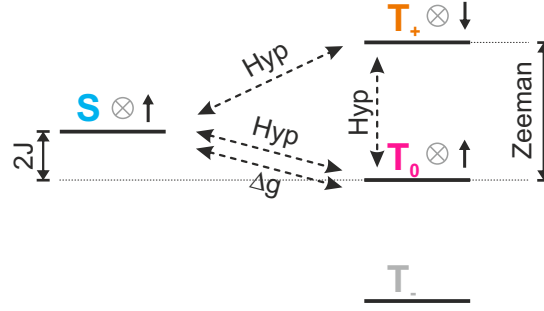
$$\text{Unterzyklus 2: } |S\rangle \otimes \downarrow, \quad |T_0\rangle \otimes \downarrow, \quad |T_-\rangle \otimes \uparrow.$$

Die zweite Vereinfachung liegt nun darin, nur den ersten Unterzyklus zu betrachten. Abbildung 6.4 zeigt diesen mit den relevanten Parametern. Aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung folgt:

$$i\hbar \partial_t c_S(t) = c_S(t) Q_{SS} + c_{T_0}(t) Q_{ST_0} + c_{T_+}(t) Q_{ST_+} \quad (6.18)$$

$$i\hbar \partial_t c_{T_0}(t) = c_{T_0}(t) Q_{T_0T_0} + c_S(t) Q_{T_0S} + c_{T_+}(t) Q_{T_0T_+} \quad (6.19)$$

$$i\hbar \partial_t c_{T_+}(t) = c_{T_+}(t) Q_{T_+T_+} + c_S(t) Q_{T_+S} + c_{T_0}(t) Q_{T_+T_0} \quad (6.20)$$



**Abbildung 6.4:** Mögliche Übergänge zwischen den Radikalpaaren im Unterzyklus 1 welche entweder durch die Hyperfeinwechselwirkung (Hyp) oder den  $\Delta g$ -Effekt getrieben werden. Zusätzlich sind die Energieverschiebungen durch die Austauschwechselwirkung  $J$  und die Zeeman-Energie eingezeichnet.

mit den Koeffizienten

$$\begin{aligned}
 Q_{SS} &= \langle S | \mathcal{H}_{\text{exc}} | S \rangle = +J \\
 Q_{T_0 T_0} &= \langle T_0 | \mathcal{H}_{\text{exc}} | T_0 \rangle = -J \\
 Q_{T_+ T_+} &= \langle T_+ | \mathcal{H}_{\text{exc}} + \mathcal{H}_{\text{Ze}} + \mathcal{H}_{\text{Hyp}} | T_+ \rangle = -J + 1/2 \cdot (g_1 + g_2) \mu_B B_z - A/4 \\
 Q_{T_0 T_+} &= Q_{T_+ T_0} = A/\sqrt{8} \\
 Q_{S T_0} &= Q_{T_0 S} = 1/2 \cdot (g_1 - g_2) \mu_B B_z + A/4 \\
 Q_{T_+ S} &= Q_{S T_+} = -A/\sqrt{8}
 \end{aligned} \tag{6.21}$$

Für folgende Abschätzungen und Simulationen muss der Hyperfeinstrukturkonstante  $A$  ein realistischer Wert zugeschrieben werden. In Molekülen existiert nicht nur ein Kernspin, sondern viele, welche ein effektives Hyperfeinfeld  $B_{\text{Hyp}}^*$  erzeugen. So kann die Hyperfeinstrukturkonstante  $A$  umgekehrt über das Hyperfeinfeld  $B_{\text{Hyp}}$  definiert werden<sup>94</sup>

$$A = \frac{1}{m_I} g_e \mu_B B_{\text{Hyp}}. \tag{6.22}$$

Für organische Moleküle liegen typische Werte für  $B_{\text{Hyp}}$  im Bereich von wenigen Millitesla.<sup>94,95</sup> So lassen sich z. B. mit Gleichung 6.21 die  $T_0 \leftrightarrow S$ -Übergangsraten  $k = E/\hbar$  durch die Hyperfeinwechselwirkung und den  $\Delta g$ -Effekt berechnen.

**Beispiel 1:**  $\Delta g = 0$ ;  $B_{\text{Hyp}} = 2 \text{ mT}$ ;  $B = 0$

$$\Rightarrow k_{\text{Hyp}} = \frac{2g_e \mu_B B_{\text{Hyp}}}{4\hbar} = 3,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

**Beispiel 2:**  $\Delta g = 0,001$ ;  $B_{\text{Hyp}} = 0 \text{ mT}$ ;  $B = 1 \text{ T}$

$$\Rightarrow k_{\Delta g} = \frac{\Delta g \mu_B B}{2\hbar} = 4,4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

\*Dieses ist nicht direkt mit dem Anpassungsparameter  $B_0$  der Funktionen 6.1 und 6.2 zu vergleichen. Der Zusammenhang zwischen beiden Größen ist noch Bestandteil aktueller Diskussionen.<sup>67,94</sup>

Ein in  $R$  geschriebenes Programm,<sup>96</sup> basierend auf dem *znode*-Löser von Brown, Byrne und Hindmarsh<sup>97</sup> löst dieses Gleichungssystem.\* Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände ergeben sich aus den Betragsquadraten der zeitabhängigen Koeffizienten:

$$P_S(t) = |c_S(t)|^2, \quad P_{T_0}(t) = |c_{T_0}(t)|^2, \quad P_{T_+}(t) = |c_{T_+}(t)|^2.$$

Das Gleichungssystem wurde immer mit den gleichen Anfangsbedingungen initiiert:

$$P_S(0) + P_{T_0}(0) + P_{T_+}(0) = \frac{9}{14} + \frac{1}{14} + \frac{4}{14} = 1.$$

Abbildung 6.5 zeigt den Einfluss der **Austauschwechselwirkung**  $J$  durch Variation des Parameters von 0 bis 10  $\mu\text{eV}$ . Der Wert ist abhängig vom Materialsystem und konnte für das Polymersystem PEDOT:PSS zu  $J < 30 \text{ neV}$  bestimmt werden.<sup>85</sup> Mit zunehmender Austauschwechselwirkung wird der Übergang zwischen dem Singulett und der Triplett-mannigfaltigkeit unterdrückt, während die Oszillation zwischen  $T_0$  und  $T_+$  erhalten bleibt.

Die **Magnetfeldabhängigkeit** lässt sich in zwei Regime unterteilen. Im Niederfeldbereich hebt die Zeeman-Aufspaltung die Entartung der Triplett-Zustände auf. Ab einem charakteristischen Wert ist die Zeeman-Energie größer als die Hyperfeinstrukturkonstante:

$$E_Z = \frac{g_1 + g_2}{2} \mu_B B \geq A.$$

Dies erklärt die obige Definition von  $B_{Hyp}$  nach Gleichung 6.22. Mit steigender Magnetfeldamplitude wird sowohl der Übergang  $S \leftrightarrow T_{\pm}$  als auch  $T_0 \leftrightarrow T_{\pm}$  unterdrückt (s. Abb. 6.6). Dieser Mechanismus ist analog zum Paschen-Back-Effekt, wie er für die Spin-Bahn-Wechselwirkung bekannt ist. Jedoch wird hier die Kopplung zwischen Elektron- und Kernspin aufgebrochen. Die Mischung zwischen  $S$  und  $T_0$  bleibt erhalten, jedoch mischen in Summe weniger Zustände mit dem Singulett. Im **Hochfeld-Bereich** wird die Mischung zwischen  $S$  und  $T_0$  durch den  $\Delta g$ -Effekt verstärkt (s. Abb. 6.7).

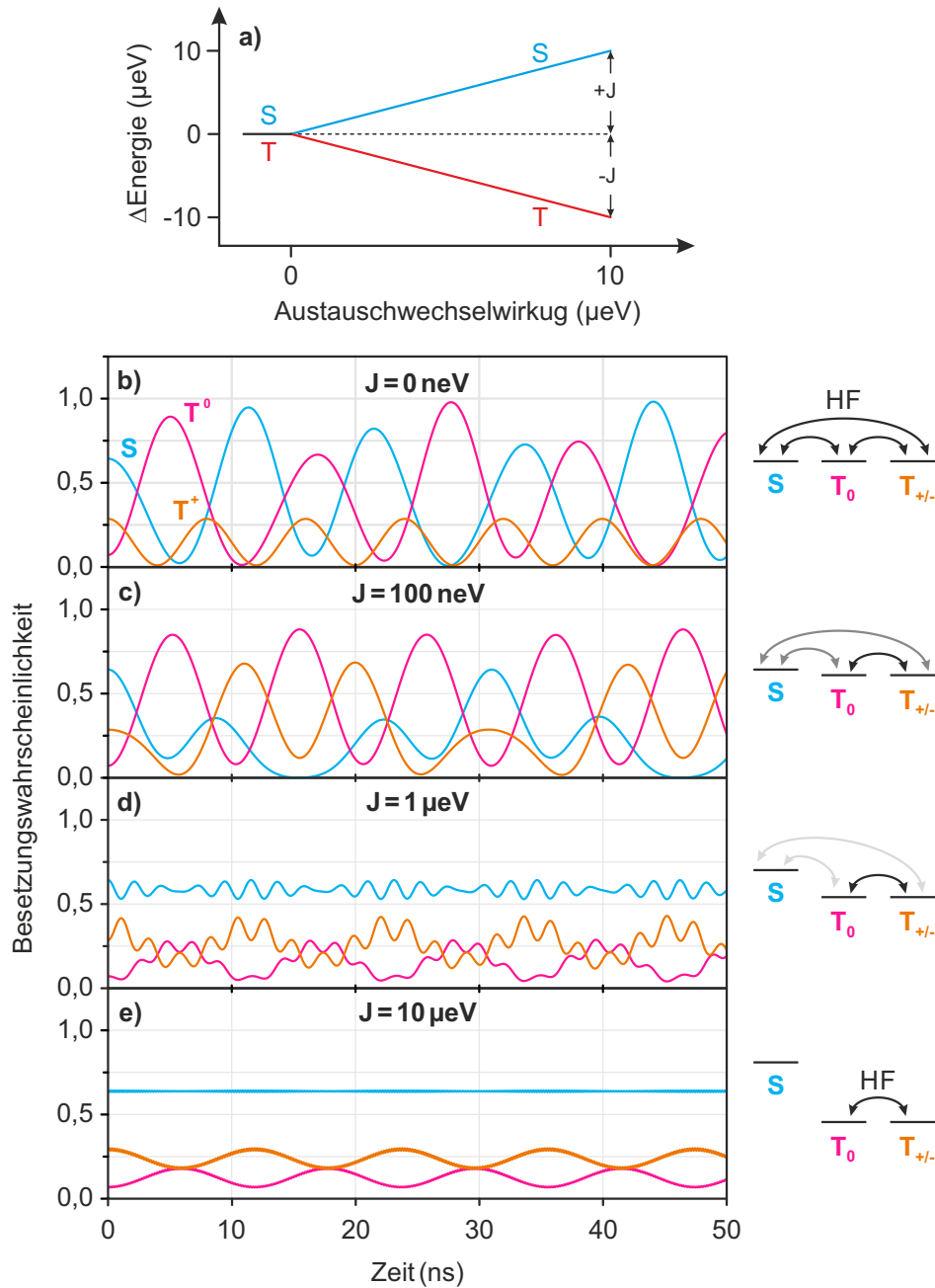
Für einen festen positiven Wert der Austauschwechselwirkung  $J$  existiert eine bestimmte Feldstärke  $B_{LC}$ , bei welcher der Singulett- und der  $T_+$ -Zustand durch die Zeemanaufspaltung *wieder* entartet sind (s. Abb. 6.8a), was als *Level-Crossing* (LC) bezeichnet wird mit

$$B_{LC} = \frac{J - \frac{A}{8}}{\mu_B}$$

für  $S^{\uparrow}$  und  $T_+^{\downarrow}$ . Für die Visualisierung des Effekts durch eine numerische Simulation wird eine relativ hohe Austauschwechselwirkung von  $J = 10 \mu\text{eV}$  gewählt, um die Überlagerung von mehreren Effekten zu vermeiden. Der Schnittpunkt liegt bei  $B_{LC} = 170,5 \text{ mT}$ . Abbildung 6.8b zeigt die  $S \leftrightarrow T_+$ -Oszillation bei  $B_{LC}$ , sowie bei Feldstärken, die jeweils  $\pm 10\%$  und  $\pm 50\%$  von  $B_{LC}$  entfernt sind. Es ist deutlich eine Oszillation zwischen  $S$  und  $T_+$  zu erkennen, die bei  $B_{LC}$  maximal ist und für abweichende Werte wieder verschwindet. Für  $J = 30 \text{ neV}$  und der Spinkonfiguration ( $S^{\uparrow}, T_+^{\uparrow}$ ) erfolgt dieser Schnittpunkt bei einer Feldstärke von  $B_{LC} = 2,5 \text{ mT}$  und gehört somit zu einem Niederfeldeffekt.

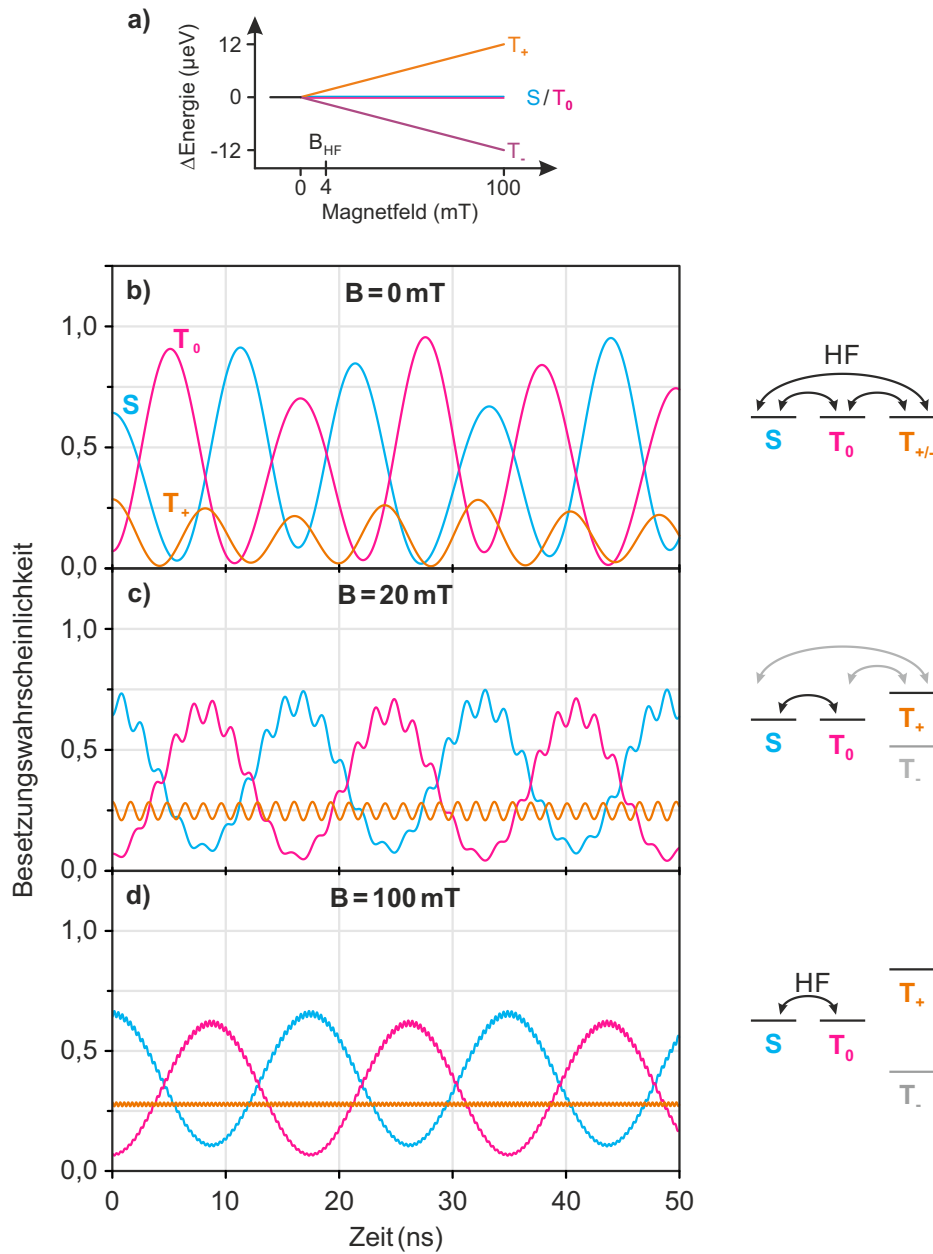
---

\*Genutzte Pakete: deSolve<sup>98</sup>, ggplot2<sup>99</sup>, scales<sup>100</sup>

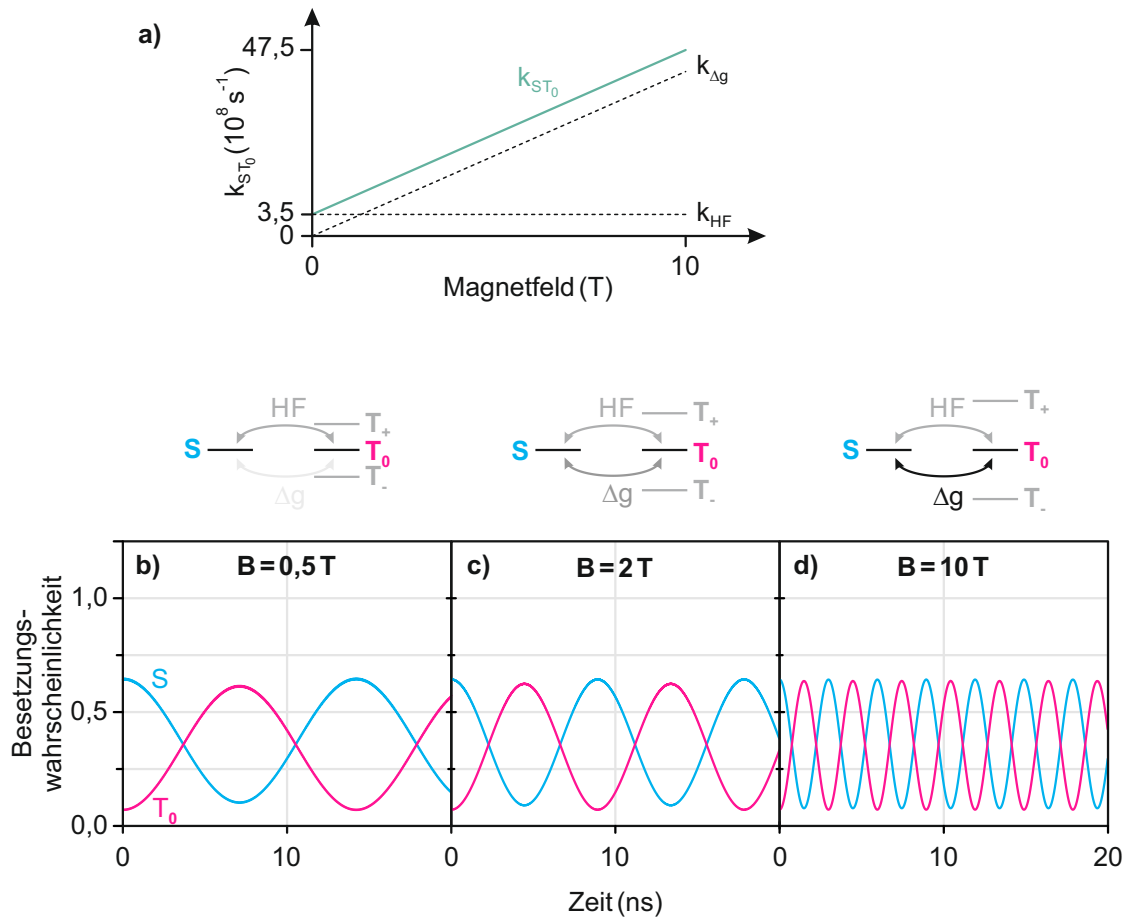


**Abbildung 6.5:** Einfluss der Austauschwechselwirkung auf die Übergänge zwischen den Spinzuständen. **a)** Für  $J > 0$  wird die Entartung der Singulett- und Triplett-Radikalpaare aufgehoben. **b)** Für  $J = 0$  koppelt die Hyperfeinwechselwirkung sämtliche Spinzustände. Der Plot zeigt, wie die Besetzungswahrscheinlichkeiten mit der Zeit oszillieren. **c)** und **d)** Bei Zunahme der Austauschwechselwirkung wird die Mischung zwischen den Singulett- und Triplett-Zuständen unterdrückt, während sie innerhalb der Triplets erhalten bleibt. **e)** Ist die Austauschwechselwirkung groß, so unterbindet sie die Mischung zwischen dem Singulett und den Triplets. Eine Oszillation zwischen den Triplett-Zuständen ist weiterhin vorhanden.

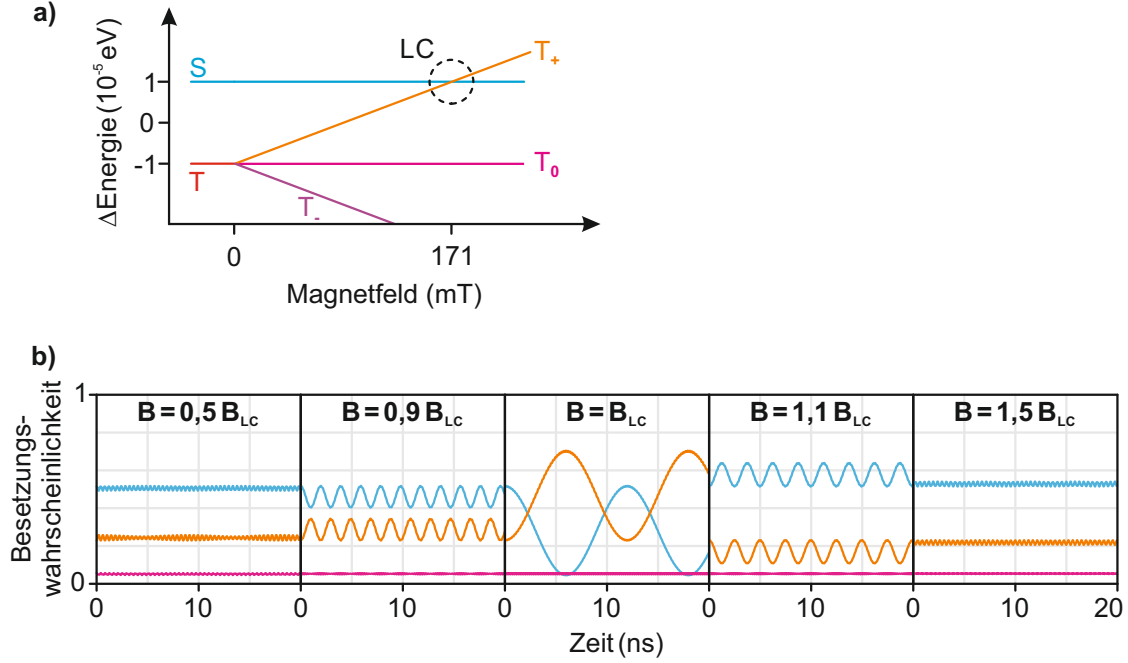




**Abbildung 6.6:** Einfluss eines externen Magnetfeldes  $B \leq 100 \text{ mT}$  für  $J = 0$ . **a)** Für  $B > 0$  hebt die Zeemanaufspaltung die Entartung der Triplett-Zustände auf. **b)** Bei  $B = 0$  koppelt die Hyperfeinwechselwirkung alle Spinzustände. **c)** und **d)** Mit zunehmender Magnetfeldstärke wird die Mischung zwischen  $T_0$  und  $T_+$  unterdrückt. Die Mischung zwischen  $S$  und  $T_0$  bleibt erhalten. Folglich koppeln weniger Zustände an das Singulett.



**Abbildung 6.7:** Hochfeld-Bereich. **a)** Die Mischrate  $k_{ST_0}$  besteht aus der konstanten Hyperfeinwechselwirkung und dem feldabhängigen  $\Delta g$ -Effekt. **b)** Die Mischung zwischen  $S$  und  $T_+$  ist bei dieser Feldstärke bereits vollständig unterdrückt, weshalb der Zustand  $T_+$  nicht mehr eingezeichnet ist. **c)** und **d)** Der  $\Delta g$ -Effekt erhöht mit Zunahme des Magnetfelds die Mischrate  $k_{ST_0}$ .

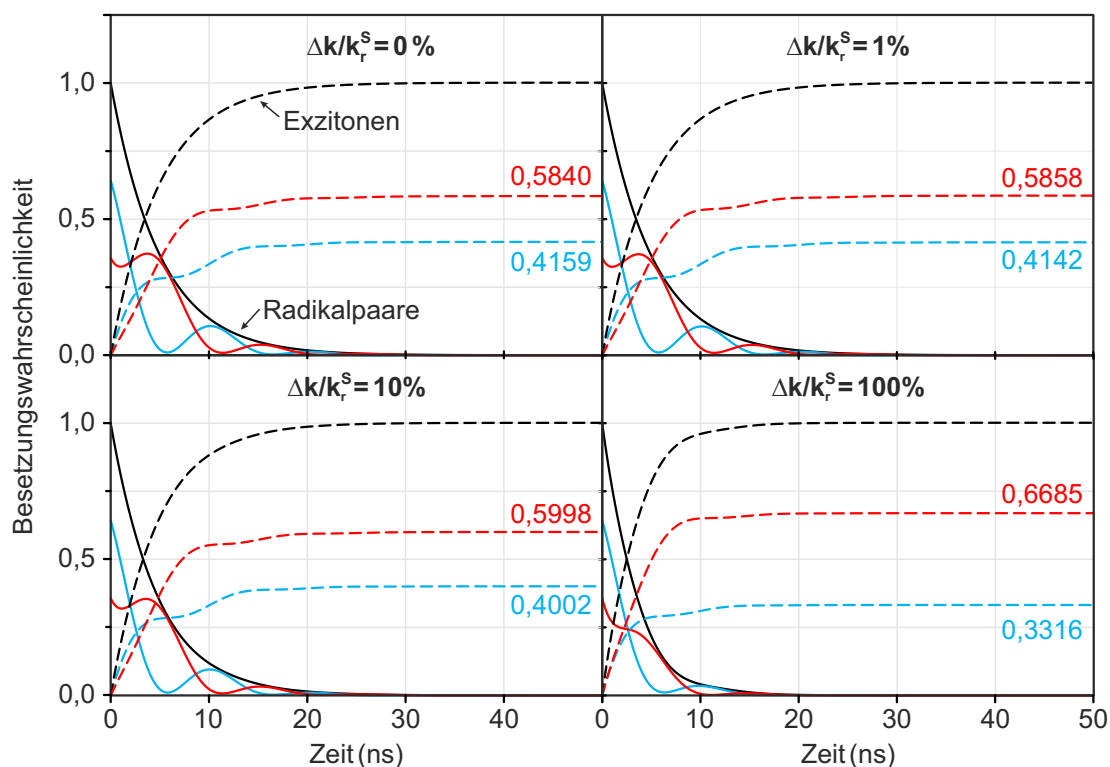


**Abbildung 6.8:** Level-Crossing (LC) zwischen  $T_+$  und  $S$ . **a)** Bei gegebener Austauschwechselwirkung  $J$  führt die Zeemanaufspaltung für  $B = 171$  mT zu einem Schnittpunkt zwischen  $T_+$  und  $S$ . **b)** Mischung zwischen den Spinzuständen in Abhängigkeit des Magnetfeldes relativ zu  $B_{LC}$ .

Nachdem die typischen Übergänge im Radikalpaar-Modell aufgezeigt worden sind, stellt sich die Frage, wieso es überhaupt zu einer Änderung des Singulett-Triplett-Verhältnisses für Exzitonen kommt, da sämtliche Übergänge symmetrisch sind. Wie bereits erwähnt, beruht das Modell darauf, dass sich die Rekombinations- bzw. Dissoziationsraten für Singulett- und Triplett-Radikalpaare unterscheiden. Das Gleichungssystem 6.20 kann hierfür um Terme, die die Rekombination bzw. Dissoziation beschreiben erweitert werden. Es sollen hier nur Rekombinationen der Singulett- und Triplett-Radikalpaare mit den Raten  $k_r^S$  bzw.  $k_r^T$  berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned}
 i\hbar\partial_t c_S(t) &= c_S(t)Q_{SS} + c_{T_0}(t)Q_{ST_0} + c_{T_+}(t)Q_{ST_+} - i\mathbf{c}_S(\mathbf{t})\mathbf{k}_r^S\hbar, \\
 i\hbar\partial_t c_{T_0}(t) &= c_{T_0}(t)Q_{T_0T_0} + c_S(t)Q_{T_0S} + c_{T_+}(t)Q_{T_0T_+} - i\mathbf{c}_{T_0}(\mathbf{t})\mathbf{k}_r^T\hbar, \\
 i\hbar\partial_t c_{T_+}(t) &= c_{T_+}(t)Q_{T_+T_+} + c_S(t)Q_{T_+S} + c_{T_0}(t)Q_{T_+T_0} - i\mathbf{c}_{T_+}(\mathbf{t})\mathbf{k}_r^T\hbar.
 \end{aligned} \tag{6.23}$$

Mit diesen Termen wird ein Anteil der Radikalpaare pro Zeitschritt aus dem Gleichungssystem entfernt. Durch Aufsummieren dieser Anteile erhält man die Gesamtanzahl der erzeugten Exzitonen in Abhängigkeit der Zeit. Der Grenzwert  $t \rightarrow \infty$  gibt das Verhältnis zwischen Singulett- und Triplett-Exzitonen. Die Singulett-Rekombinationsrate wurde konstant bei  $k_r^S = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  belassen, während  $k_r^T$  variiert wurde. Die Angabe der Änderung erfolgt relativ zu  $k_r^S$ . Die Wahl der Raten begründet sich primär in der anschaulichen Darstellung. Es existieren nur wenige Messwerte für



**Abbildung 6.9:** Rekombination der Radikalpaare zu Exzitonen für unterschiedliche Verhältnisse von  $k_r^S$  und  $k_r^T$  mit  $\Delta k = k_r^T - k_r^S$ . Die durchgezogenen Linien entsprechen den Besetzungswahrscheinlichkeiten der Radikalpaare, die gestrichelten Linien jene der Exzitonen. Zur grafischen Vereinfachung wurde nur die Summe der Triplett-Zustände (rot) eingezeichnet. Die schwarzen Linien sind die Summen der Radikalpaare bzw. Exzitonen. Das initiale Singulett-zu-Triplett-Verhältnis beträgt 0,64:0,36.

die Radikalpaarlebenszeit in OLEDs. McCamey *et al.* geben hierfür Werte in der Größenordnung von  $10 \mu\text{s}$  an.<sup>101</sup> Messwerte und Abschätzungen für andere organische Systeme umspannen jedoch ein sehr großes Intervall von  $10^{-7} - 10^{-3} \text{ s}$ .<sup>9,78,102</sup> Abbildung 6.9 zeigt den zeitlichen Verlauf der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Radikalpaare (durchgezogene Linien) und der Exzitonen (gestrichelte Linien) für unterschiedliche Verhältnisse der Rekombinationsraten. Mit Zunahme des Unterschieds steigt auch das Verhältnis zwischen Triplett- und Singulett-Exzitonen.

### Anmerkungen zum Radikalpaar-Modell

Die Hyperfeinwechselwirkung wurde vereinfacht durch einen einzelnen Kernspin dargestellt bei gleichzeitiger Vernachlässigung der anisotropen Komponente. Dies führt zu der strikten Auswahlregel  $\Delta m_F = \Delta m_s + \Delta m_I = 0$ . Unter Berücksichtigung der anisotropen Dipolwechselwirkung wird die Auswahlregel gelockert und es sind Übergänge mit  $\Delta m_F = 0, \pm 1$  möglich.<sup>95</sup>

In einem realistischen Molekül findet die Wechselwirkung jedoch mit einer Vielzahl von Kernspins statt. Die zufällig verteilten Kernspins summieren sich zu einem resultierenden Gesamtmagnetfeld  $\mathbf{B}_{\text{Hyp}}$  auf, während der Elektronspin um dieses präzediert. Da die Summe der Kernspins deutlich größer ist, kann  $\mathbf{B}_{\text{Hyp}}$  als klassisches konstantes Feld interpretiert werden.<sup>103</sup> Existiert ein zusätzliches externes Magnetfeld  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$ , so müssen  $\mathbf{B}_{\text{Hyp}}$  und  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  zu einem effektiven Feld  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$  aufaddiert werden, welches die Elektronspin-Präzessionsachse definiert. Es ist offensichtlich, dass mit Zunahme des externen Feldes die Wirkung des Hyperfeinfeldes vernachlässigbar wird und der Elektronspin durch das externe Feld stabilisiert wird. Dies ist die klassische Interpretation der Hyperfeinwechselwirkung.

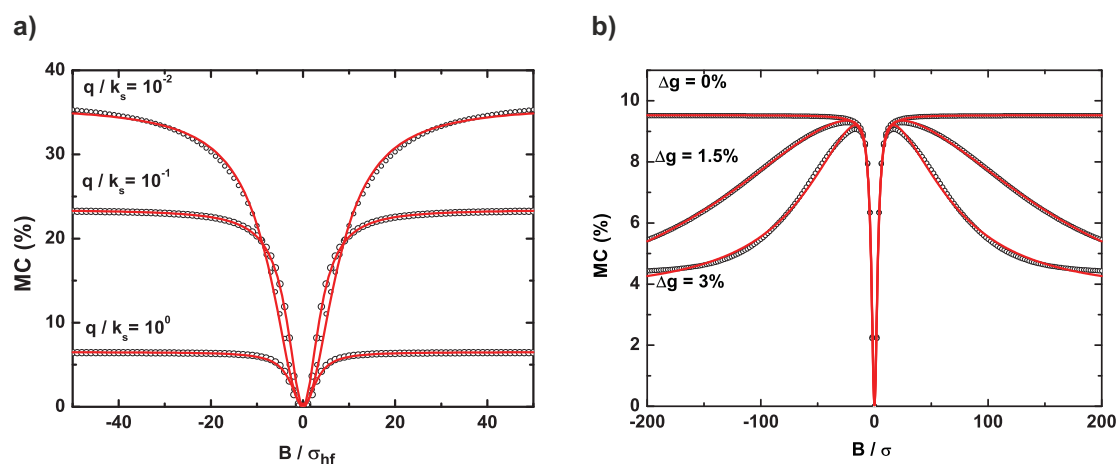
Kaptein hat als Lebenszeit stets die Radikalpaar-Lebenszeit angenommen, jedoch erscheint es sinnvoller, eine „Radikalpaar-Spinkohärenzzeit“ zu verwenden. Zwar existiert das Radikalpaar für eine bestimmte Zeit, jedoch „vergisst“ es zwischenzeitlich die Beziehung zwischen den ungepaarten Elektronen. Dies impliziert gleichzeitig, dass jeder Spin-Relaxationsprozess die Radikalpaar-Spinkohärenzzeit reduziert bzw. limitiert. Jedoch besitzen auch einzelne organische Systeme Kohärenzzeiten in der Größenordnung von 100  $\mu\text{s}$ .<sup>104</sup>

### 6.2.3 Modellierung des Radikalpaar-Modells

Die typischen Kurvenformen der Magnetfeldeffekte wie in Abb. 6.1 ließen sich mit dem vereinfachten Modell nach Gleichungen 6.23 nicht reproduzieren. Dafür kommen diverse technische Komplikationen in Frage, sowie die Unvollständigkeit des Modells selbst. Akkurater lassen sich die Prozesse mit dem Dichtematrix-Formalismus nachbilden, welcher für die Spinchemie ein etabliertes Werkzeug ist.<sup>82,105</sup> Schellekens *et al.* simulierten diverse Modelle zur Beschreibung der Magnetfeldeffekte in OLEDs, so auch das Radikalpaar-Modell.<sup>67</sup> Die Autoren berechneten die Magnetleitfähigkeit des Bauteils im raumladungslimitierten Transportregime<sup>106</sup> unter der Annahme, dass die Singulett- und Triplett-Dissoziationsraten gleich sind ( $q_s = q_t = q$ ) und nur das Singulett-Radikalpaar rekombiniert ( $k_s \neq 0, k_t = 0$ ). Abbildung 6.10a zeigt die Magnetleitfähigkeit für unterschiedliche Verhältnisse  $q/k_s$  zwischen Dissoziations- und Rekombinationsraten. Die Magnetleitfähigkeit nimmt mit kleineren Werten für  $q/k_s$  zunächst zu, erreicht aber bei  $q/k_s = 10^{-2}$  ein absolutes Maximum. Wird das Verhältnis noch kleiner, so nimmt die Magnetleitfähigkeit wieder ab, bis der Einfluss auf den Transport völlig verschwindet.\* Für  $q \rightarrow 0$  entspricht die Situation jener, wie sie durch die Gleichungen nach 6.23 beschrieben wird. Folglich ist es möglich, dass sich das Verhältnis zwischen Singulett- und Triplett-Exzitonen stark ändert ohne Einfluss auf den Ladungstransport. Der Magnetfeldeffekt durch den  $\Delta g$ -Effekts wird in Abbildung 6.10b gezeigt. Im Rahmen des in der Spinchemie typischen diffusiven Modells wird eine  $\sqrt{B}$ -Abhängigkeit erwartet.<sup>82</sup> Ist der Mechanismus aber nicht durch das zufällige Wiedertreffen der Radikalpaare bestimmt, so entspricht die Kurvenform ebenfalls einer Lorentzkurve.

---

\*Hier nicht mehr gezeigt, für Details siehe (Schellekens *et al.*, 2011)<sup>67</sup>.

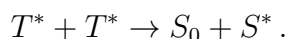


**Abbildung 6.10:** Modellierte Magnetoleitfähigkeit mittels Dichtematrix-Formalismus im Rahmen des Radikalpaar-Modells (Punkte) mit Anpassungsfunktionen (rote Linien). **a)** Magnetoleitfähigkeit für unterschiedliche Verhältnisse der Dissoziations- und Rekombinationsraten  $q/k_s$ . Das Magnetfeld ist in Einheiten des Hyperfeinfeldes angegeben. Die simulierten Daten wurden mit einer Lorentzkurve angepasst. **b)** Magnetoleitfähigkeit unter Berücksichtigung des  $\Delta g$ -Effekts. Die Kurvenanpassung erfolgte mit zwei Lorentzkurven. Entnommen aus (Schellekens et al., 2011)<sup>67</sup>.

## 6.3 Sonstige Modelle

In der frühen Phase der Untersuchungen der Magnetfeldeffekte in organischen LEDs wurde die Änderung der Elektrolumineszenz als direkte Folge des Magnetowiderstands beschrieben.<sup>66</sup> Ein Modell, welches den Ladungstransport durch die Wechselwirkungen zwischen Ladungen gleicher Polarität beschreibt, ist das **Biradikal-Modell\***:<sup>107,108</sup> Der Weitertransport einer Ladung über ein Radikal derselben Polarität ist nur dann möglich, wenn die ungepaarten Spins in einer Singulettkonfiguration vorliegen. Besitzen sie Triplettscharakter, so verbietet das Pauliprinzip die Besetzung desselben Niveaus. Der Weitertransport der Ladung über das Radikal ist blockiert, bis Spinnischung durch die Hyperfeinwechselwirkung das Radikalpaar in den Singulett-Zustand überführt. Wagemans et al. zeigten mit einer Monte-Carlo-Simulation, dass abhängig von den Parametern die Magnetoleitfähigkeit eine Lorentz- oder nicht-Lorentzkurve ergibt.<sup>109</sup> Bisher gibt es allerdings keine Belege, dass im Volumen von OLEDs überhaupt Biradikale existieren. Jedoch wiesen Dhanker *et al.* im Jahr 2017 eine hohe Dichte von Biradikalen an einer ITO/TPD<sup>†</sup>-Grenzfläche nach.<sup>110</sup>

Bei der **Triplet-Triplett-Annihilation** (TTA) werden zwei angeregte Tripletts-Zustände in einen angeregten und einen abgeregten Singulett-Zustand überführt

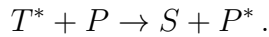


\*In der Literatur wird es auch oft als Bipolaron-Modell bezeichnet.

†N,N'-Bis(3-Methylphenyl)-N,N'-Diphenylbenzidin

Wegen der Austauschwechselwirkung werden daher zwei Zustände mit niedrigerer Energie in einen Zustand mit höherer Energie hochkonvertiert,<sup>111</sup> was z. B. für die Effizienzsteigerung von organische Solarzellen im Infrarotbereich von Bedeutung ist.

Auch eine **Triplet-Polaron**-Wechselwirkung kann einen Effekt sowohl auf den Ladungstransport als auch auf die Elektrolumineszenz haben, indem Triplet und Polaron Energie und Spin austauschen<sup>76,112</sup>



Dieser Prozess ist auch für Singulett-Zustände möglich.<sup>113</sup> Darüber hinaus kann im Sinne eines Streuprozesses eine Triplet-Polaron-Wechselwirkung zu einem reinen Transporteffekt führen, während der Triplet-Zustand selbst unbeeinflusst bleibt.<sup>114</sup> Die magnetfeldabhängigen Reaktionswahrscheinlichkeiten für Triplet-Triplet- und Triplet-Polaron-Wechselwirkungen wurden ebenfalls von Schellekens *et al.* modelliert und ergaben jeweils eine Lorentzkurve.<sup>67</sup>

Ein weiterer Prozess, der zwar magnetfeldabhängig ist, aber keiner direkten Spin-Spin-Wechselwirkung unterliegt, ist der **Triplet-Mechanismus**.<sup>79</sup> Die anisotrope Spin-Bahn-Wechselwirkung der Triplet-Zustände führt zu unterschiedlichen  $S_1 \rightarrow T_1$ -Interkombinationsraten sowie Triplet-Zerfallsraten (s. z. B. Abb. 4.1). Wird ein externes Magnetfeld angelegt, welches die Stärke der Nullfeldaufspaltung übersteigt, wird die Anisotropie aufgehoben (s. Abb. 3.6 und 3.7). Dies führt zu Änderungen der mittleren Besetzungs- bzw. Zerfallsraten.

## 6.4 Zusammenfassung

Die Magnetfeldeffekte zeigen immer wieder zwei charakteristische Formen, welche durch eine Lorentz- und eine Nicht-Lorentzkurve beschrieben werden. Es existieren mehrere Modelle, welche entweder ausschließlich den Ladungstransport beschreiben oder auch eine Änderung der Singulett-Triplet-Population. Der Interkombinationsprozess für Radikalpaare wurde ausführlich diskutiert. Die typischen Kurvenformen konnten mit einem vereinfachten Modell beruhend auf der zeitabhängigen Schrödingergleichung nicht reproduziert werden. Die Ausführungen wurden durch die Publikation von Schellekens *et al.* und Wagemans *et al.* erweitert. Die numerischen Simulationen darin zeigen, dass nahezu jedes Modell zur Beschreibung der Magnetfeldeffekte eine Lorentz- oder Nicht-Lorentzkurve ergibt. Eine Unterscheidung der Effekte durch Kurvenanpassung der gemessenen Magnetleitfähigkeit bzw. des Magnetowiderstands ist folglich kaum zu realisieren. Der Ladungstransport ist in allen Fällen lediglich eine Konsequenz der Spinstatistik.

Die dualen Emitter aus *Teil I* stellen eine neue Möglichkeit dar die Spins direkt zu messen und somit zwischen den einzelnen Komponenten zu unterscheiden. Wie dies experimentell möglich ist, wird im nächsten Abschnitt detailliert erläutert.

# 7 Experimenteller Aufbau zur Detektion dualer Emission

## 7.1 Optische Detektion lichtschwacher Quellen

Das Konzept der Spinspektroskopie beruht auf der energetischen Differenz zwischen dem Singulett- und Triplett-Spinzustand und den damit einhergehenden spektral unterschiedlichen Emissionswellenlängen. So wird die mikroskopische Quantenzahl  $S$  mit der makroskopischen Messgröße der spektralen Intensität direkt verbunden. Der Spin kann somit als Farbkomponente der Emission detektiert werden. Die geringe Quanteneffizienz der verwendeten Materialien und Bauteilstrukturen stellt eine besondere Herausforderung an die Sensitivität der optischen Detektion. Ziel ist ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis (engl. *signal-to-noise ratio*, SNR) bei geringer Intensität. Die durchgeführten Messungen waren teilweise nur mit dem speziell hierfür entwickelten Detektionsprinzip möglich und setzen einen neuen Maßstab für die Datenqualität.

### 7.1.1 Detektoren, Rauschen und Photonenstatistik

Bei der optischen Detektion werden Photonen in eine elektrische Ladung bzw. Spannung umgewandelt, welche dann messtechnisch ausgewertet werden kann. Die Messsituation bestimmt die Wahl des Detektors meist anhand der Kriterien von Lichtintensität, Belichtungszeit, Spektrum, zeitliche Auflösung, Objektgröße und anderen speziellen Anforderungen. Bisher wurden für die Messungen der Magnetoelktrolumineszenz zwei Detektortypen verwendet: Photomultiplier (engl. *photomultiplier tube*, PMT) und Silizium-Photodioden mit einem externen Verstärker. Bei PMTs schlagen die Photonen durch den photoelektrischen Effekt einzelne Photoelektronen aus einer Kathode heraus, welche in einem elektrischen Feld beschleunigt werden und in einer Kaskade von mehreren Dynoden erneut Sekundärelektronen erzeugen. Diese Detektoren sind in der Lage einzelne Photonen zu messen und werden daher für ultra-schwache Lichtquellen verwendet. Allerdings besitzen sie eine geringe Quanteneffizienz von maximal 40 %, welche im roten Spektralbereich deutlich abfällt, sowie ein starkes Rauschen. Der größte Nachteil liegt aber darin, dass die freien Ladungen im Magnetfeld des experimentellen Aufbaus abgelenkt werden. Zwar ist eine Abschirmung mit einem Schild aus  $\mu$ -Metall möglich, aber nicht immer effizient genug. Es ist daher fraglich, wie viele publizierte „neue“ Effekte der alten Lorentzkraft zuzuschreiben sind. Photodioden hingegen besitzen eine hohe Quanteneffizienz von über 80 %. Allerdings ist das Signal-Rausch-Verhältnis



erst bei hohen Lichtintensitäten gut.

Detektorsysteme, welche auf einem Array von tiefgekühlten Photodioden basieren, wie z. B. wissenschaftliche komplementäre Metall-Oxid-Halbleiter-Sensoren (engl. *scientific complementary metal-oxide-semiconductor*, sCMOS) und ladungsgekoppelte Sensoren (engl. *charge coupled device*, CCD) bilden eine Kombination aus hoher Quanteneffizienz und geringem Rauschen bei niedriger Intensität. Weitere Vorteile liegen in den großflächigen Sensoren von über 1 cm, womit eine OLED als Flächenleuchte ohne größere Verluste komplett auf dem Sensor abgebildet werden kann. Der wichtigste Unterschied zwischen sCMOS und CCD liegt darin, dass bei einem sCMOS-Sensor jedes einzelne Pixel einen Ladung-zu-Spannung-Konverter besitzt und die Pixel zeilenweise über einen oder zwei Zeilenverstärker ausgelesen werden. Bei einem CCD-Sensor werden die Ladungen weitergeschoben und von einem einzigen Ladung-zu-Spannung-Konverter und nachfolgendem Verstärker ausgelesen. Speziell für die CCD-Kamera gibt es noch Möglichkeiten, das Signal zu verstärken, zum Beispiel durch Stoßionisation in einem erweiterten Schieberegister (engl. *electron multiplying charge-coupled device*, EM-CCD). Jedoch erfolgt die Kontrolle der Belichtungszeit bei einer CCD-Kamera über einen mechanischen Verschluss. Kleine Variationen in den Öffnungs- und Verschlusszeiten fallen entsprechend ins Gewicht.

Zur quantitativen Analyse dient das Signal-Rausch-Verhältnis, welches als Quotient zwischen der Signalintensität (Erwartungswert  $\mu$ ) in Einheiten der erzeugten *Photoelektronen* und der Standardabweichung  $\sigma$  definiert ist

$$\text{SNR} = \frac{\mu}{\sigma}. \quad (7.1)$$

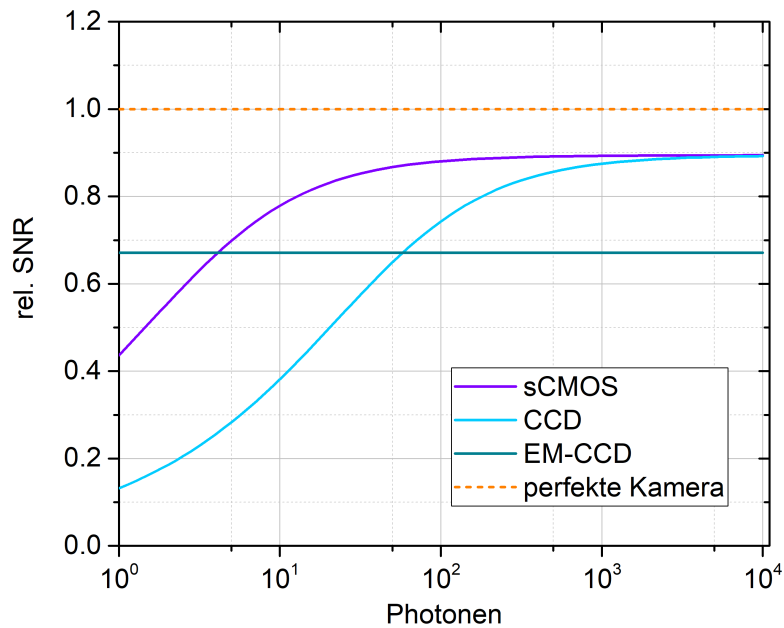
Experimentell wird dieser Wert bestimmt, indem mehrere Messungen bei gleichbleibender Intensität aufgenommen und als Histogramm dargestellt werden. Dieser Plot ergibt eine Normalverteilung, woraus  $\mu$  und  $\sigma$  direkt abgelesen werden können. Das Rauschen kann aus mehreren Quellen stammen, welche aber in der Regel ebenfalls der Normalverteilung folgen und sich daher zu

$$\sigma = \sqrt{\sum_i \sigma_i^2}$$

addieren. Unter der Annahme eines perfekten Detektors, welcher selbst kein Rauschen generiert, würde man dennoch ein Rauschen messen, welches auf den Quantencharakter der Photonen zurückzuführen ist. Dies wird als Schrotrauschen (engl. *shot noise*) bezeichnet. Dieses Rauschen skaliert mit der Wurzel der Intensität  $\sigma_{\text{shot}} = \sqrt{\mu}$ . Somit ergibt sich als physikalische Grenze ein SNR von

$$\text{SNR}_{\text{shot}} = \frac{\mu}{\sigma_{\text{shot}}} = \frac{\mu}{\sqrt{\mu}} = \sqrt{\mu}.$$

Ein zusätzlicher detektorabhängiger Beitrag zum Gesamtrauschen entsteht bei jedem Ausleseprozess durch die Elektronik der Kameras (engl. *read noise*). Dieser beträgt



**Abbildung 7.1:** Signal-Rausch-Verhältnis relativ zum Schrotrauschen. Bereits bei 4 Photonen pro Pixel erreicht die sCMOS-Kamera eine bessere Leistung als eine EM-CCD-Kamera. Eine konventionelle CCD-Kamera hingegen besitzt ein größeres Ausleserauschen und unterliegt daher stets der sCMOS-Technologie.

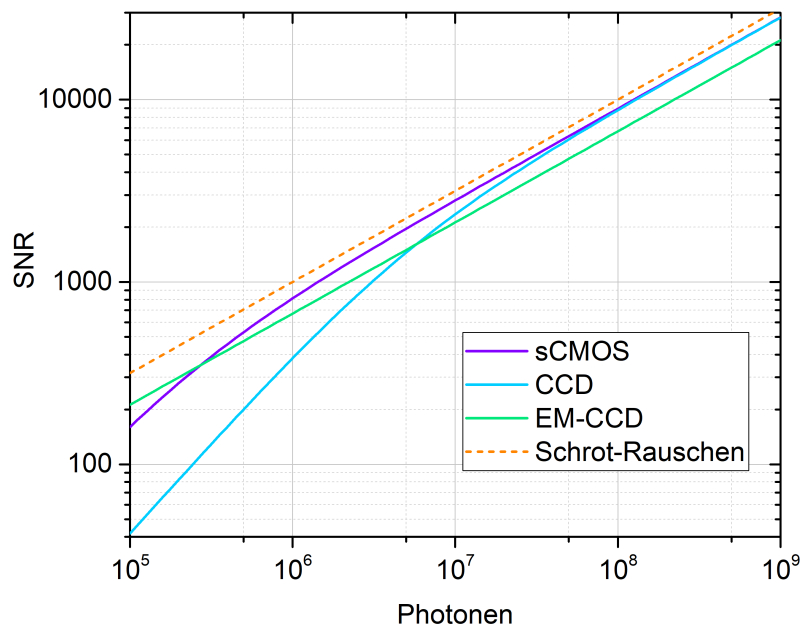
bei typischen sCMOS- und CCD-Kameras im quadratischen Mittel z. B. 1,3 bzw. 6,0 Elektronen pro Pixel. Somit ergibt sich für ein einzelnes Pixel

$$\text{SNR} = \frac{\mu}{\sqrt{\sigma_{\text{shot}}^2 + \sigma_{\text{read}}^2}} = \frac{\mu}{\sqrt{\mu + \sigma_{\text{read}}^2}}. \quad (7.2)$$

Thermisches Rauschen kann wegen der hier verwendeten kurzen Belichtungszeiten von unter einer Sekunde gänzlich vernachlässigt werden, insbesondere da die Sensoren auf typischerweise ca.  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt werden. Um die unterschiedlichen Kameratypen besser vergleichen zu können, wird das Schrotrauschen als Referenz verwendet und das relative Signal-Rausch-Verhältnis geplottet

$$\text{rel. SNR} = \frac{\text{SNR}}{\sigma_{\text{shot}}} = \sqrt{\frac{\eta I}{\eta I + \sigma_{\text{read}}^2}}.$$

mit der spektralen Quanteneffizienz  $\eta$  der Kamera und den einfallenden Photonen  $I$  pro Pixel. Für eine perfekte Kamera ohne Ausleserauschen wäre dieser Wert konstant gleich eins. Abbildung 7.1 zeigt das relative SNR für eine Quanteneffizienz von 0,8 für die sCMOS- und CCD-Kamera. Zusätzlich ist noch das Verhalten einer EM-CCD-Kamera abgebildet. Bei solchen Kameras wird das Signal vor dem Auslesen verstärkt, sodass



**Abbildung 7.2:** Signal-zu-Rausch-Verhältnis nach Integration über  $10^5$  Pixel.

das Ausleserauschen nahezu vernachlässigt werden kann. Jedoch wird durch den Verstärkungsmechanismus das Rauschen der Quelle, insbesondere das Schrotrauschen, um bis zu einen Faktor  $\sqrt{2}$  erhöht<sup>115</sup> und bereits ab sehr niedrigen Intensitäten von wenigen Photonen pro Pixel besitzen die konventionellen Kameras eine bessere Effizienz. Die Belichtung des Sensors wird bei CCD-Kameras wegen der elektronischen Ansteuerung der Pixel über einen mechanischen Schließer gesteuert und die Variation zwischen mehreren Aufnahmen kann daher schwer vorhergesagt werden. Deswegen werden für diese Arbeit auch CCD-Kameras ausgeschlossen. Da jedes Pixel nur eine maximale Anzahl an Photoelektronen in der Größenordnung von 10000 akkumulieren kann, ist auch das Signal-Rausch-Verhältnis auf maximal  $\sqrt{10000} = 100$  beschränkt. Hier kommt nun „die Weisheit der Vielen“ zum Tragen.

In dem gleichnamigen Buch von James Surowiecki<sup>116</sup> erzählt der Autor als Einleitung eine Anekdote über Francis Galton, einen britischen Naturforscher und Schriftsteller, der die Meinung vertrat, dass die Fähigkeit eine Gesellschaft zu leiten ein Privileg weniger Personen ist. 1906 besuchte Galton einen Viehmarkt, auf dem die Besucher bei einem Gewinnspiel das Schlachtgewicht eines Ochsen schätzen durften. Galton notierte dabei jede abgegebene Schätzung um „den Einen“ zu finden, der die Gabe besaß, das Gewicht richtig zu schätzen. Als der Ochse geschlachtet und ausgenommen wurde, betrug das gemessene Gewicht 1198 Pfund. Galton wertete seine Statistik aus und stellt fest, dass das beste Ergebnis ausgerechnet von allen stammt: Der *Mittelwert* aller 787 Schätzungen

betrug nämlich 1197 Pfund.

Ist der Messwert mit einem zufälligen Fehler behaftet, so mitteln sich die Fehler bei vielen Stichproben heraus. Bei der sCMOS-Kamera übernimmt das Pixel-Array die Aufgabe der „Vielen“, denn die Lichtquelle trifft nicht nur auf ein Pixel, sondern auf sehr viele. Wird nun über einen Bereich von  $n$  Pixeln räumlich integriert, so kann das SNR drastisch gesteigert werden

$$\text{SNR} = \frac{n\mu}{\sqrt{n\mu + n\sigma_{\text{read}}^2}} = \sqrt{n} \frac{\mu}{\sqrt{\mu + \sigma_{\text{read}}^2}}.$$

Unter der oben getroffenen Annahme, dass das maximale Signal-Rausch-Verhältnis eines Pixel bei 100 liegt, steigt es für einen typischen Integrationsbereich von  $10^5$  Pixeln um einen Faktor  $\sqrt{10^5} = 316$  auf 31600 an (s. Abbildung 7.2). Somit können theoretisch Effekte in der Größenordnung von 10 ppm mit einer einzigen Aufnahme gemessen werden. Eine weitere Verbesserung der Auflösung kann bis zu einem gewissen Grad durch das Mitteln mehrerer Messungen erfolgen.

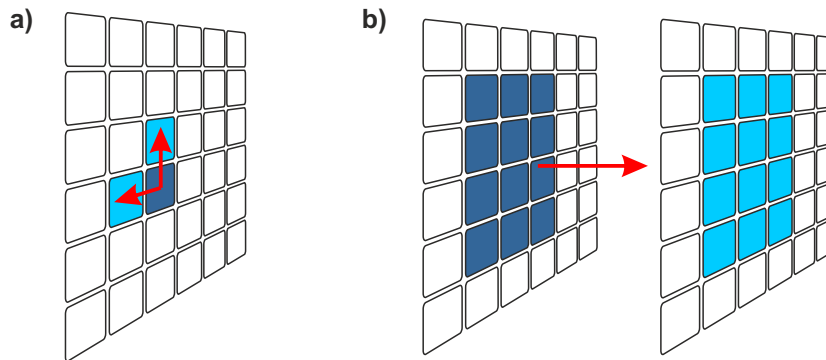
### 7.1.2 Benchmark

Kameras sind für eine maximale Homogenität zwischen den Pixeln *einer einzelnen Aufnahme* ausgelegt (s. Abb. 7.3a). Um dies trotz herstellungsbedingten Unregelmäßigkeiten zu gewährleisten, werden für jedes einzelne Pixel Korrekturen während der internen Datenverarbeitung im FPGA-Chip angewandt,\* womit speziell die unterschiedlichen Lichtsensitivitäten (engl. *photo response non-uniformity*, PRNU) und Dunkelsignale (engl. *dark signal non-uniformity*, DSNU) korrigiert werden. In der hier beschriebenen Anwendung wird allerdings über viele Pixel einer Aufnahme integriert und die Intensitäten *zwischen mehreren Aufnahmen* verglichen (s. Abb. 7.3b). Die Kamera wird somit außerhalb ihres zugeschriebenen Verwendungszwecks betrieben und ist dementsprechend nicht spezifiziert.<sup>117</sup> Selbst für die Vertreter der Firma Hamamatsu ist die Idee, das örtliche Auflösungsvermögen der Kamera aufzugeben, um ein räumlich integriertes Intensitätssignal zu messen, ein neues Anwendungsgebiet. Bisher waren keine experimentellen Daten bekannt, die dieser theoretischen Betrachtung entsprechen. Ein Test soll daher die Qualität dieser Idee quantifizieren.

Der Sensor einer Hamamatsu ORCA Flash4 v3.0 soll hierzu mit einer zeitlich und räumlich gleichmäßigen Lichtquelle beleuchtet werden. Dies wird am besten durch die Anordnung einer Integrationskugel und eines Diffusors erreicht (s. Abb. 7.4a). Eine Weißlicht-LED (Cree MK-R) dient dabei als Lichtquelle, welche von einem Keithley 236 betrieben wird. Die Intensität wird dabei über Neutralfilter (ND) geregelt, da bei einer Änderung des Stroms lange Zeit gewartet werden muss, bis das System im thermischen Gleichgewicht ist. Vor jedem Durchlauf wird bei ausgeschalteter Lichtquelle eine Hintergrundkorrektur durchgeführt, indem über 200 bis 1000 Aufnahmen gemittelt

---

\*Persönliche Korrespondenz mit S. Beer und K. Bennett von HAMAMATSU Photonics.



**Abbildung 7.3:** Vergleich der Anforderungen an die Bildhomogenität. **a)** Kameras sind dafür ausgelegt, dass bei gleicher Beleuchtungsintensität aller Pixel auch die Messwerte für alle einzelnen Pixel einer Aufnahme identisch sind. **b)** Für die angestrebte Anwendung wird ein Bereich von Pixeln aufsummiert und mit unterschiedlichen Aufnahmen verglichen. Die Bild-zu-Bild-Variation muss gering sein.

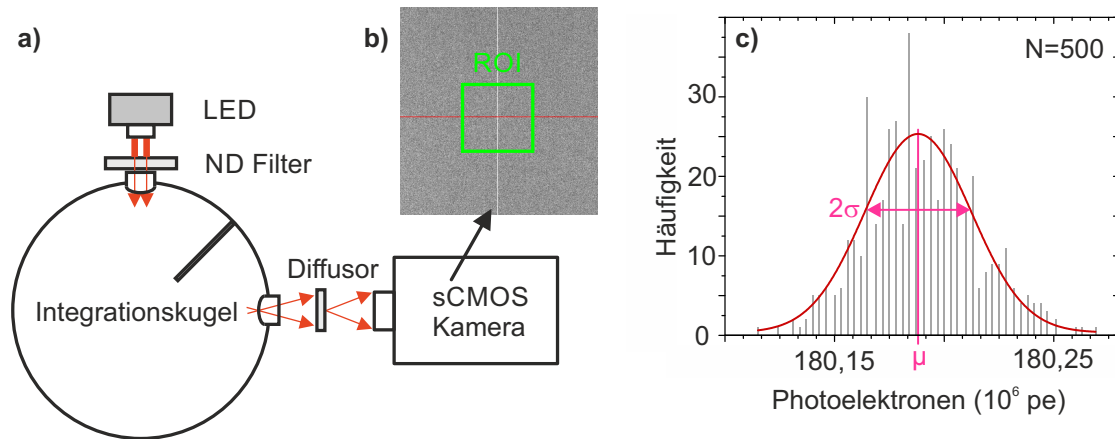
wird. Die Intensität der  $i$ -ten Messung  $\mu_i$  ergibt sich aus der Summe aller hintergrundkorrigierten Pixel innerhalb eines bestimmten Bereichs (engl. *region of interest*, ROI, s. Abb. 7.4b). Der von der Kamera ausgegebene Wert besitzt aber wegen der internen Konvertierungen (Verstärker, AD-Wandler) die Einheit *Digitale Nummer* (DN). Durch einen Konvertierungsfaktor  $K$  kann dieser Wert in die Anzahl der detektierten *Photoelektronen* (pe) umgerechnet werden

$$\mu_i = K \cdot \left( \sum_{p \in \text{ROI}} X_p - X_p^{\text{dunkel}} \right).$$

mit  $X_p$  der Intensität des  $p$ -ten Pixels innerhalb der ROI mit der Einheit DN. Mit 500 Aufnahmen wird ein Histogramm erstellt. Aus den Fitparametern einer Gaußfunktion können der Erwartungswert (mittlere Intensität) und die Standardabweichung und somit das SNR nach Gleichung 7.2 bestimmt werden (s. Abb. 7.4c). Wird diese Messung für unterschiedliche Intensitäten wiederholt, können diese in einem Plot aufgetragen werden. Abbildung 7.5 zeigt eine Versuchsreihe mit einem Integrationsbereich von  $10^5$  Pixeln bei unterschiedlichen Belichtungszeiten. Bis  $10^6$  Photoelektronen erzeugt, wie erwartet, das Ausleserauschen eine Abweichung vom Schrotrauschen. Im Bereich von  $10^6 - 10^8$  Photoelektronen ist das SNR primär durch das Schrotrauschen limitiert. Für Werte über  $10^8$  Photoelektronen ist eine weitere Abweichung zu erkennen, welche so nicht erwartet wurde. Es zeigt sich, dass ein zusätzliches Rauschen proportional zur Anzahl der Photoelektronen entsteht. Die Daten können mit der Funktion

$$\text{SNR} = \frac{\mu}{\sqrt{\mu + \sigma_{\text{read}}^2 + \mu^2 \sigma_u^2}} \quad (7.3)$$

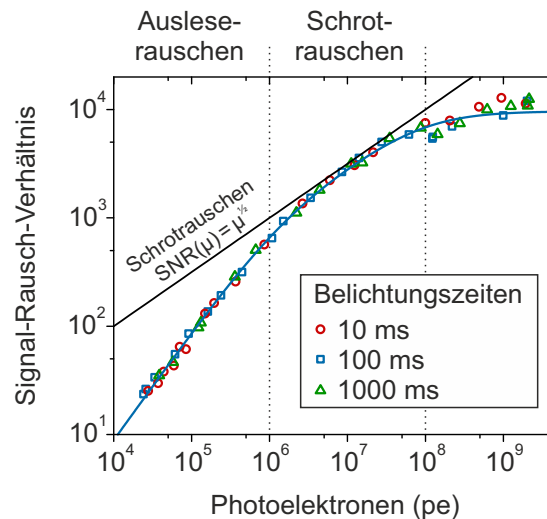
angepasst werden, wobei  $\sigma_u$  für die unbekannte Rauschquelle steht. Unter Umständen stammt dieser Beitrag von den internen PRNU- und DSNU-Korrekturfunktionen, welche



**Abbildung 7.4:** a) Schema des Aufbaus für die Bestimmung des Signal-Rausch-Verhältnis. Die Intensität einer LED wird durch ND-Filter kontrolliert. Die Kombination aus einer Integrationskugel und Diffusor erzeugt die maximal homogene Ausleuchtung des Sensor-Chips. b) Aufnahme eines Bildes durch die sCMOS-Kamera. Durch die homogene Ausleuchtung ist nur ein Rauschen zu erkennen. Ein Bereich von  $10^5$  Pixeln wird ausgewählt und die Photoelektronen softwareseitig aufsummiert. c) Aus 500 Bildern wird die Anzahl der durchschnittlichen Photoelektronen berechnet und in einem Histogramm aufgetragen. Dieses wird mit einer Gauß-Funktion angepasst, sodass die Parameter  $\mu$  und  $\sigma$  extrahiert werden können.

jedoch nicht deaktiviert werden können.

Zusammenfassend zeigt sich, dass für einen weiten Intensitätsbereich der Lichtquelle Messungen durchgeführt werden können, welche primär durch das Schrotrauschen limitiert sind.



**Abbildung 7.5:** Das Signal-Rausch-Verhältnis in Abhängigkeit von der Anzahl der aufsummierten Photoelektronen für unterschiedliche Belichtungszeiten. Die schwarze Linie entspricht dem Schrotrauschen  $\sqrt{\mu}$  und definiert das maximale erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis. Die blaue Kurve ist eine Anpassung nach der Funktion 7.3 für die Daten mit der Integrationszeit von 100 ms. Für niedrige Intensitäten dominiert das Ausleerauschen. Im Intensitätsbereich von  $10^6$  bis  $10^8$  Photoelektronen wird ein Signal-Rausch-Verhältnis erreicht, welches nur noch durch das Schrotrauschen beschränkt ist.

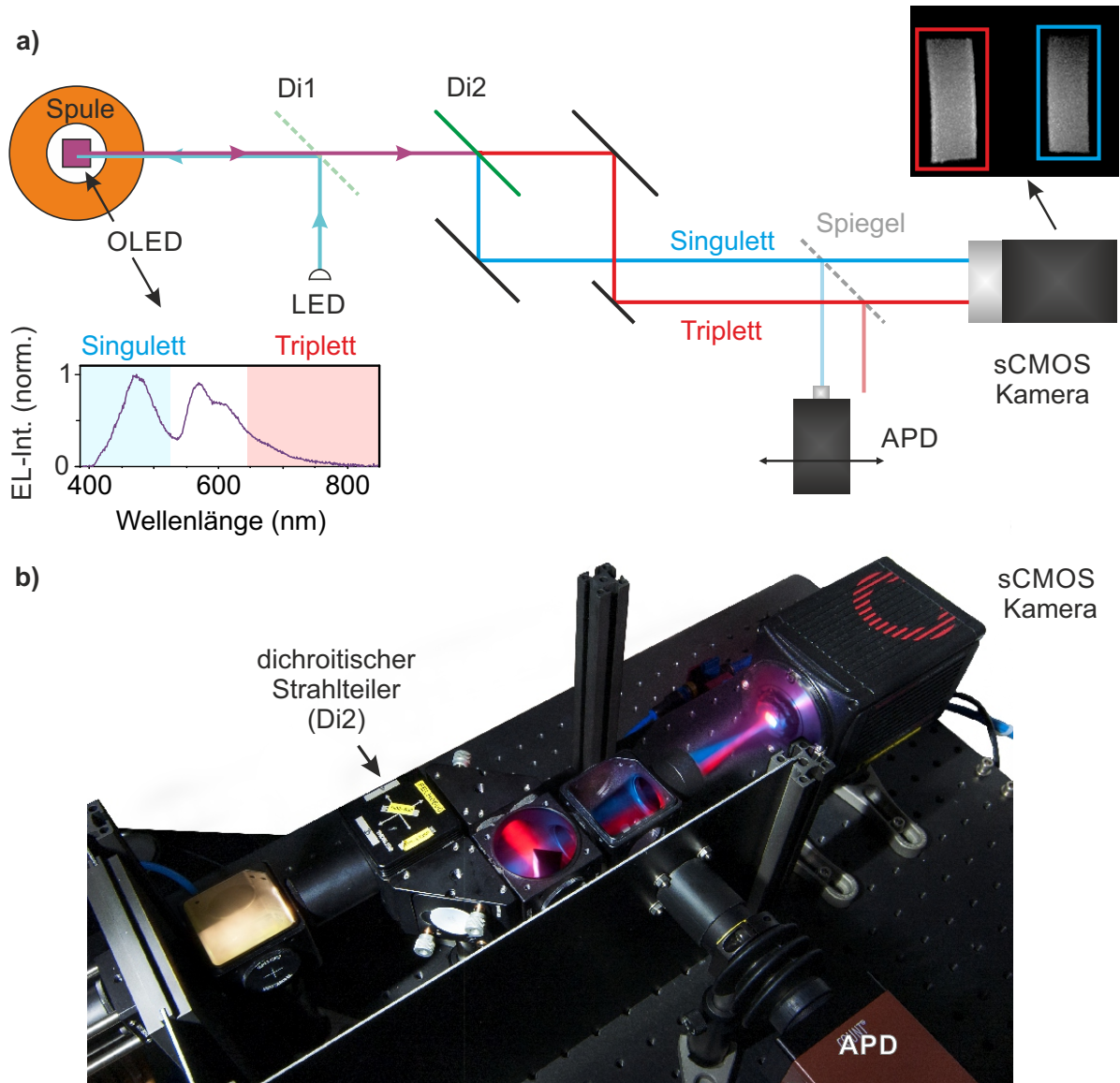
## 7.2 Versuchsanordnung für die Spinspektroskopie

Die Verwendung einer Kamera mit örtlichem Auflösungsvermögen gepaart mit einer präzisen Intensitätsauflösung hat speziell für das angestrebte Experiment weitere Vorteile: Die duale Emission der Emittier kann spektral getrennt und auf unterschiedliche Bereiche der Kamera fokussiert werden. Dadurch können Singulett- und Triplett-Emission gleichzeitig mit demselben Detektor gemessen werden. Abbildung 7.6c zeigt den schematischen Aufbau für die Messungen mit Magnetfeldern bis 250 mT. Die Probe befindet sich auf dem Kühlfinger eines optischen Hochvakuum-Säulenkryostaten (Oxford Instruments MicrostatHires). Das magnetische Feld wird durch eine wassergekühlte Spule erzeugt, welche über die Säule gesteckt wird. Die Orientierung des Feldes ist senkrecht zur Bauteilebene, d.h. das Magnetfeld ist parallel zur Stromflussrichtung der OLED. Als Stromquelle für die Spule dient ein bipolarer Spulentreiber (CAEN ELS FAST-PS-1K5) mit einer maximalen Ausgabe von 50 V und 30 A. Die OLED wird von einem Keithley 236 versorgt, welches ein Spitze-zu-Spitze-Rauschen von  $\leq 3$  ppm im Konstantstrom-Modus besitzt (Herstellerangabe). Für elektrisch gepulste Anregungen wird ein Keysight 2961A verwendet. Ein Keithley DMM2002 Digitalmultimeter misst mit einer Auflösung von 8,5 Stellen Genauigkeit die über der OLED abfallende Spannung.

Das von der OLED emittierte Licht wird von einem Langpass-Dichroit in einen blauen (Singulett) und roten (Triplett) Kanal getrennt (**Di2** in Abb. 7.6c). Beide Kanäle werden

durch optische Filter weiter spektral bereinigt und auf unterschiedliche Bereiche des sCMOS-Sensors fokussiert (s. Abb. 7.6b). Die Intensität der beiden Kanäle wird nach Integration über die eingezeichneten Bereiche gemessen. Der Aufbau verfügt zusätzlich über die Möglichkeit, wahlweise den roten oder blauen Kanal zeitlich aufgelöst zu messen. Hierfür kann über einen Spiegel der Strahlengang auf eine APD gelenkt werden. Für transiente Messungen wird die OLED mit dem Keysight 2961A gepulst betrieben, welches mit einem PicoQuant Nanoharp250 Vielkanal-Impulszähler synchronisiert ist. Darüber hinaus besteht auch noch die Möglichkeit, die Probe optisch mit einer LED anzuregen (**Di1** in Abb. 7.6c).





**Abbildung 7.6:** a) Schematische Zeichnung des Aufbaus mit Strahlengang. Die OLED befindet sich in der Mitte einer Spule. Ein exemplarisches Spektrum ist eingezeichnet. Das emittierte Licht trifft auf den dichroitischen Langpassspiegel **Di2** und einen Satz von optischen Filtern, welche den blauen und roten Anteil des Spektrums in zwei Lichtpfade aufteilen. Diese werden räumlich getrennt und entweder auf den Sensor der sCMOS-Kamera oder eines APD-Moduls fokussiert. Das eingebettete Bild zeigt eine Aufnahme der sCMOS-Kamera eines Pixels. Die beiden Rechtecke zeigen die Bereiche für den roten und blauen Kanal. Die räumliche Summation ergibt die Intensität. Alternativ kann die Probe mit einer LED angeregt werden. Der Strahlteiler **Di1** lenkt dabei nur das Licht der LED ab und blockt dieses für den Strahlengang der Probenemission. b) Langzeitbelichtung des laufenden Versuchsaufbaus. Der Strahlengang für die beiden spektralen Komponenten ist deutlich zu erkennen. **Di1** ist entfernt, die LED nicht montiert.

## 7.3 Messmethodik

Um die Magnetfeldeffekte zu beschreiben, gibt es in dieser Anordnung nun drei Observablen: Den Widerstand, die Singulett-, und die Triplet-Emission, welche in Abhängigkeit des Spulenfeldes gemessen werden. Die Änderungen werden dabei differenziell und relativ zu dem Wert bei  $B = 0$  (Nullfeld) angegeben. Für eine Observable  $X$  gilt

$$\frac{\Delta X}{X_0} = \frac{X(B) - X(0)}{X(0)}. \quad (7.4)$$

Das Magnetfeld wird dabei symmetrisch um Null variiert. Da der Magnetfeldeffekt bei diesen Feldstärken symmetrisch ist, müssen natürlich auch die gewonnenen Messdaten symmetrisch sein. Diese Bedingung gibt einen schnellen und sehr wichtigen Indikator, dass die beobachteten Effekte keine Artefakte, z. B. durch mechanische Beeinflussung des Aufbaus oder Bauteildegradation, beinhalten. Besonders letzteres ist von elementarer Bedeutung. Bei konstantem Strom ist ein langsamer, annäherungsweise exponentieller Abfall der Intensität zu erkennen. Dieser verfälscht die Messdaten deutlich. Wenn das Durchfahren des Magnetfeldes allerdings schnell genug erfolgt, dann kann die exponentielle Funktionalität durch eine lineare Funktion angenähert werden. Daher wird das Magnetfeld in der Reihenfolge Minimum - Maximum - Minimum variiert. So ergeben sich zwei Äste, vorwärts und rückwärts, welche gemittelt werden (s. Abb. 7.7a ). Auf diese Art werden alle Effekte, die linear in der Zeit sind, ausgelöscht. Besteht der gemessene Messwert aus dem eigentlichen Magnetfeldeffekt plus einer zeitabhängigen Änderung, so gilt

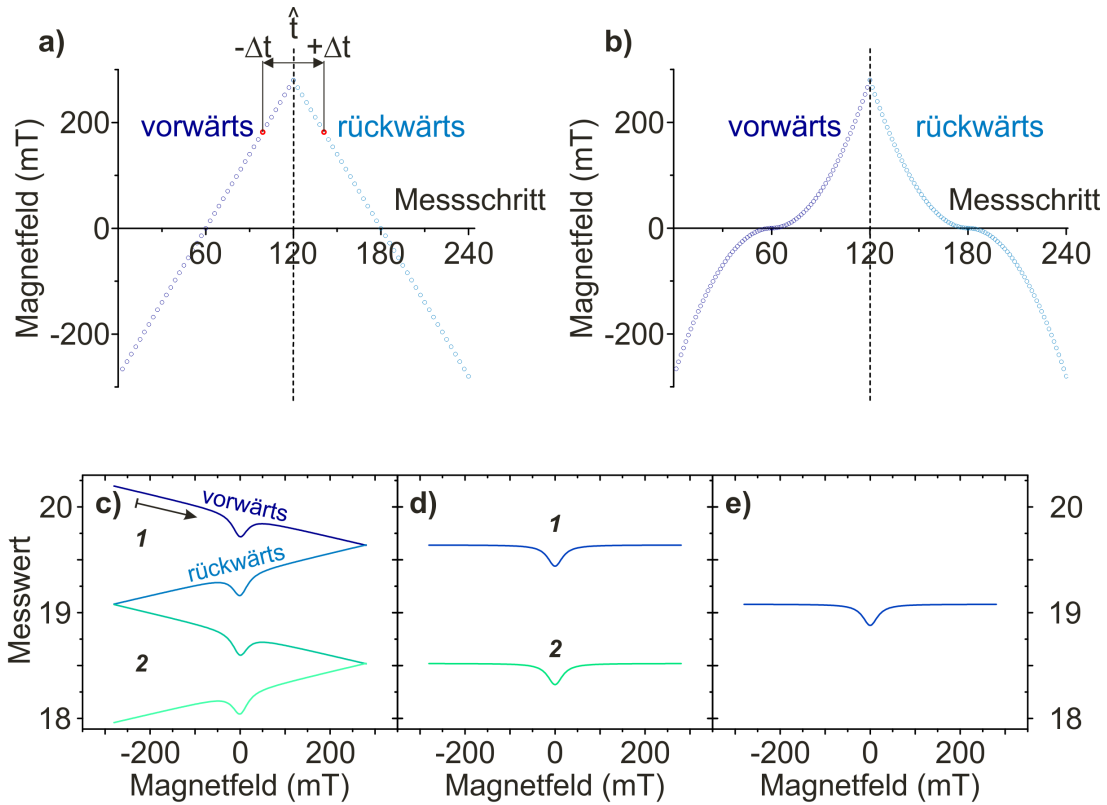
$$X(B; t) = X(B) - at.$$

Der Einfachheit halber beschreibt  $\hat{t}$  den Zeitpunkt des Umkehrpunktes (s. Abb. 7.7a) und jede beliebige Zeit kann relativ dazu angegeben werden als  $t = \hat{t} + \Delta t$ . Für zwei Messpunkte  $X_{v/r}(B)$  im vorwärts- bzw. rückwärts-Ast bei selber Feldstärke  $B$  ergibt sich die Summe zu

$$\begin{aligned} X_{\Sigma}(B; \Delta t) &= X_v(B; \hat{t} - \Delta t) + X_r(B; \hat{t} + \Delta t) = \\ &= X_v(B) - a(\hat{t} - \Delta t) + X_r(B) - a(\hat{t} + \Delta t) = \\ &= 2X(B) - 2a\hat{t} \end{aligned}$$

mit der Symmetrie  $X_v(B) = X_r(B) = X(B)$ . Der zweite Summand beschreibt einen konstanten Versatz der gesamten Messdaten, ist aber zeitlich invariant und skaliert nur mit der Messdauer pro Durchgang. Die Datenqualität wird weiter verbessert, indem mehrere Durchläufe (bis zu 30) durchgeführt und gemittelt werden (s. Abb. 7.7c-e).

Um bei kleinen Feldern eine höhere Auflösung zu erreichen und um bei höheren Feldern die Spule vor Überhitzung zu schützen, wird zusätzlich die Datenpunktdichte variiert (s. Abb. 7.7b).



**Abbildung 7.7:** a) **Lineare Datenpunktverteilung:** Der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten ist konstant. Werden die aufgenommenen Daten aufsummiert, heben sich die zeitlich linearen Anteile gegenseitig auf. b) **Quadratische Datenpunktverteilung:** Auch hier löschen sich zeitlich lineare Anteile gegenseitig aus. c) **Darstellung einer typischen Messung:** Die Messdaten ergeben sich aus einer Überlagerung der Degradation und dem eigentlichen Effekt. Es werden mehrere Durchgänge (1 und 2) direkt nacheinander durchgeführt. Vorwärts- und Rückwärtsast werden gemittelt und ergeben die degradationskorrigierten Daten in d). Diese werden dann erneut gemittelt und man erhält eine Kurve wie in e).

# 8 Mögliche Fehler bei der Akquisition und Interpretation der Messdaten

Bevor die ersten Messdaten gezeigt werden, soll dieses Kapitel für die möglichen Problematiken sensibilisieren.

## 8.1 Einfluss des Betriebsmodus: Konstantspannung oder Konstantstrom

Die Versorgung einer OLED läuft in der Regel über ein Quell-Messgerät (engl. *source measure unit*, SMU). Dabei gibt es zwei unterschiedliche Betriebsmodi: Konstantspannung oder Konstantstrom. Entsprechend regelt die SMU derart, dass entweder eine konstante Spannung anliegt oder ein konstanter Strom fließt. Die Messgröße des Widerstands ergibt sich für einen festen Betriebspunkt nach dem Ohmschen Gesetz und ist unabhängig vom Betriebsmodus. Für die magnetfeldabhängige Änderung des Widerstands, den Magnetowiderstand

$$\text{MR}(B) = \frac{\Delta R}{R_0}(B) = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)},$$

folgt aber überraschenderweise ein Unterschied. Eine OLED besitzt eine Strom-Spannungs-Charakteristik ähnlich einer klassischen Halbleiterdiode und kann nicht durch das Ohmsche Gesetz beschrieben werden. Näherungsweise beschreibt eine modifizierte Shockley-Gleichung

$$I(B) = I_S(e^{f(B) \cdot U} - 1)$$

das Bauteilverhalten im Bereich des bipolaren Betriebs.  $f(B)$  ist eine unbekannte aber feldabhängige Funktion. Detaillierte Zwischenschritte zu den folgenden Rechnungen finden sich im Anhang A.3. Im Konstantspannungsmodus (engl. *constant voltage*, CV) folgt für den Magnetowiderstand

$$\text{MR}_{\text{CV}}(B) = -U_0 \frac{df}{dB} \Delta B$$

mit  $U_0 = U(B = 0)$ . Wird das Bauteil jedoch mit konstantem Strom (engl. *constant current*, CC) betrieben, so ergibt sich

$$\text{MR}_{\text{CC}} = -U(B) \frac{r}{R_0} \frac{df}{dB} \Delta B$$

mit dem differentiellen Widerstand  $r = dU/dI$ . Für kleine Änderungen gilt näherungsweise  $U(B) \approx U_0$ . Für das Verhältnis zwischen dem Magnetowiderstand gemessen bei Konstantspannung und Konstantstrom ergibt sich

$$\frac{MR_{CV}}{MR_{CC}} = \frac{R_0}{r} \quad (8.1)$$

und somit ist der gemessene Magnetowiderstand bei konstanter Spannung um den Faktor  $R_0/r$  größer als im Konstantstrommodus. Die linke Seite der Gleichung 8.1 lässt sich aus den Magnetowiderstandsmessungen bestimmen, die rechte Seite hingegen aus der UI-Kennlinie des verwendeten Bauteils.

Neben dem Größenunterschied spielt der Betriebsmodus im Zusammenhang mit dem Ohmschen Gesetz noch eine weitere, sehr wichtige aber dennoch meist übersehene Rolle für die Messungen der Magnetoelektrolumineszenz

$$MEL(B) = \frac{\Delta EL}{EL_0}(B).$$

Die Elektrolumineszenzintensität skaliert näherungsweise linear mit der Ladungsträgerdichte im Bauteil und ist somit mit dem Bauteilstrom durch

$$EL \propto I$$

verbunden. Existieren aber magnetfeldabhängige Transportphänomene - Prozesse, die nur den Ladungstransport aber nicht die Spinstatistik der Exzitonen beeinflusst - so folgt aus dem Ohmschen Gesetz

$$\Delta EL \propto \Delta I = \frac{U_0}{\Delta R(B)}.$$

Jede Änderung im Ladungstransport wird sich direkt auf die Elektrolumineszenz abbilden, insbesondere im Konstantspannungsmodus, da hier die Widerstandsänderung größer ist. Existieren zwei unterschiedliche Prozesse, wobei einer exklusiv den Transport und der zweite nur die Exzitonenstatistik beeinflusst, so ist es schlicht unmöglich, die Elektrolumineszenzänderung von dem Einfluss des Transporteffekts zu isolieren. Wird das Bauteil hingegen bei konstantem Strom betrieben, so wird zumindest garantiert, dass die Rate der injizierten Ladungen konstant bleibt und die Elektrolumineszenz maximal unabhängig vom Transportkanal ist. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Transportsignaturen gänzlich aus der Elektrolumineszenz verschwinden.

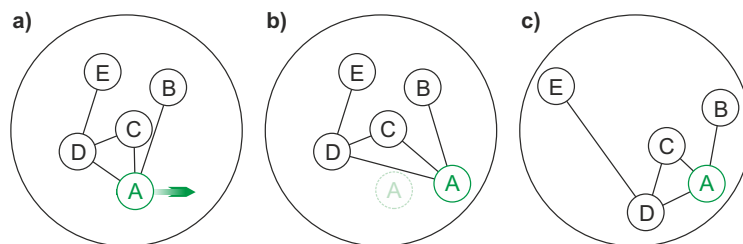
## 8.2 Weitere Problematiken

**Degradation:** Organische Materialien degradieren über die Zeit hinweg und bilden dadurch Fallenzustände. Diese verändern die Transporteigenschaften des Materials und führen zu einer drastischen Änderung der Magnetfeldeffekte in Form einer Zunahme der

*Effektamplituden.*<sup>118,119</sup> Im Kontext der technischen Anwendung ist das Hervorheben der Amplitude durchwegs wünschenswert und wurde auch ausgiebig diskutiert. Jedoch findet dieser Punkt nicht die notwendige Aufmerksamkeit, wenn es um die systematische Analyse der *Effektursachen* geht. Es ist daher oft nicht möglich, basierend auf den publizierten Daten zu entscheiden, ob der beobachtete Effekt tatsächlich von dem benannten Variationsparameter herrührt oder lediglich von der Bauteildegradation.

**Bauteil-zu-Bauteil-Variation:** Die Herstellung von organischen LEDs ist bei weitem nicht so kontrollierbar wie von anorganischen Schichtsystemen. Selbst im industriellen Bereich lag die anfängliche Produktionsausbeute bei etwa 10 %, die Ausschussquote folglich bei 90 %.<sup>120</sup> Entsprechend groß sind die Variationen in der semi-professionellen Laborproduktion.

„**Versteckte**“ **Parameter:** OLEDs sind äußerst komplexe Systeme deren Verhalten von sehr vielen Parametern abhängig ist, wie Energieabstände an Materialübergängen, Betriebspunkt, Leitfähigkeit des Materials, Lage der Rekombinationszone, Ladungsträgerbalance, Temperatur, ... Allerdings sind all diese genannten Parameter auch voneinander abhängig. Das heißt, wird in einem Versuch ein spezieller Parameter verändert, so lassen sich die Änderungen im Messergebnis nicht zwangsweise auf einen isolierten Parameter zurückführen, da gleichzeitig viele andere verändert wurden. Es muss möglichst der gesamte Parameterraum betrachtet werden (s. Abb. 8.1).



**Abbildung 8.1:** Parameterraum eines Systems. Alle eingezeichneten Parameter A-E sind miteinander verbunden und voneinander abhängig. **a)** Es soll die Wirkung von Parameter A analysiert werden. **b)** Durch isoliertes Verändern des Parameters folgt wegen der gegenseitigen Abhängigkeit gleichzeitig **c)** eine Verzerrung der restlichen Parameter.

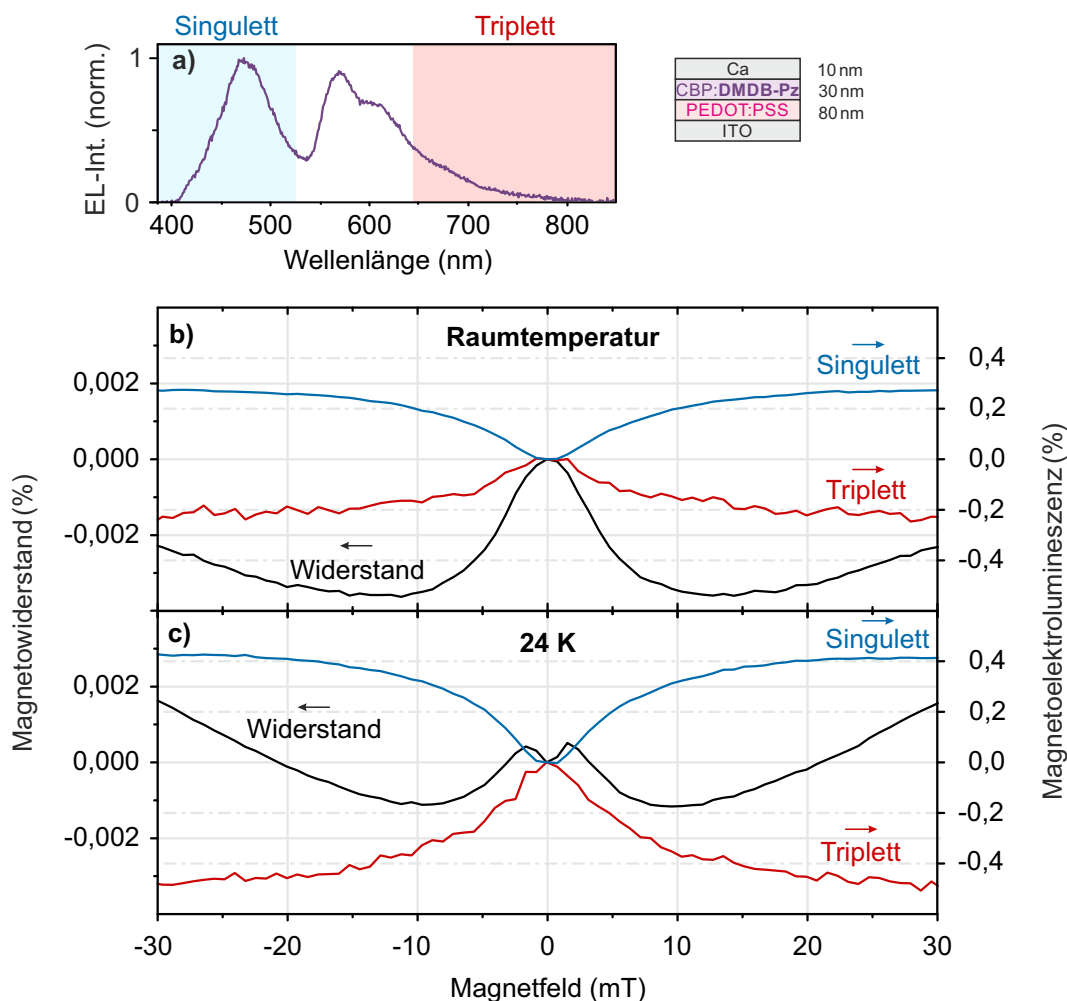
# 9 Experimentelle Ergebnisse der Spinspektroskopie

## 9.1 Konzeptioneller Beweis der Spinspektroskopie

Magnetowiderstand und Magnetoelktrolumineszenz einer nass-chemisch produzierten OLED mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/CBP:DMDB-Pz(30 nm)/Ca(10 nm)/Al wurden nach der in Abschnitt 7.3 beschriebenen Methode gemessen. Abbildung 9.1a zeigt nochmals das typische Elektrolumineszenzspektrum und die Positionen der optischen Filter. Abbildung 9.1b zeigt die Magnetoelktrolumineszenz von Singulett und Triplett, sowie den Magnetowiderstand auf einem Variationsbereich des externen Magnetfeldes von  $B = \pm 30$  mT bei Raumtemperatur.<sup>121</sup> Der Strom durch das Bauteil betrug  $I = 500$   $\mu$ A. Während die Singulett-Emission um 0,3 % zunimmt, reduziert sich die Triplett-Elektrolumineszenz um etwa denselben Anteil. Der Widerstand zeigt eine „W“-Form mit einem Minimum bei  $\pm 12$  mT und erreicht dort die maximale Änderung von  $-0,0036$  %. Dasselbe Bauteil zeigt bei einer Temperatur von 24 K und bei einem Strom von 1000  $\mu$ A kaum eine Veränderung in der Magnetoelktrolumineszenzkurvenform (s. Abb. 9.1c). Der Magnetowiderstand besitzt im Bereich  $\pm 5$  mT ein zusätzliches Feature in Form einer Senke. Dieses findet sich in der Magnetoelktrolumineszenz nicht wieder.

Schon alleine die Tatsache, dass zwischen Singulett und Triplett eine Antikorrelation auftritt (s. Abb. 9.2a), zeigt, dass die *Magnetoelktrolumineszenz keine direkte Folge des Magnetowiderstands sein kann*. Dies widerspricht den Transport-Modellen als Erklärung für die Magnetoelktrolumineszenz. Die Singulett-Triplett-Antikorrelation mit Sättigung des Effekts deutet auf einen Mischprozess hin. Dieser treibt eine Interkombination für  $B = 0$  an, welcher mit der Zunahme des externen Magnetfeldes unterdrückt wird. Die Messungen stimmen mit den Erwartungen bzgl. der Hyperfeinwechselwirkung überein. Für den Widerstand besteht nur für bestimmte Feldbereiche eine Korrelation zwischen der Widerstand- und Elektrolumineszenzänderung (s. Abb. 9.2b). Der Magnetowiderstand ist entweder eine Folge der Änderung in der Spinstatistik oder Magnetowiderstand und -elktrolumineszenz unterliegen derselben Ursache. Darüber hinaus kann der Magnetowiderstand nicht durch einen einzigen Effekt erklärt werden, sondern als Überlagerung von mehreren simultan auftretenden Komponenten. Das zusätzliche Feature des Magnetowiderstands bei tiefen Temperaturen kann von einer Triplett-Polaron-Wechselwirkung stammen (s. Abschnitt 6.3).<sup>114,121</sup>

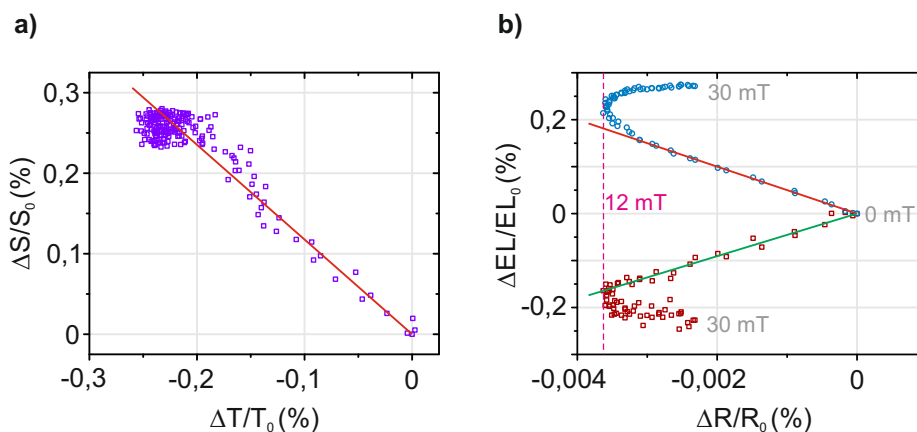
Der Magnetowiderstand ist im Vergleich zu anderen publizierten Werten um mehrere Größenordnungen kleiner.<sup>122</sup> Dies ist ein besonderer Vorteil um die mikroskopische Ursa-



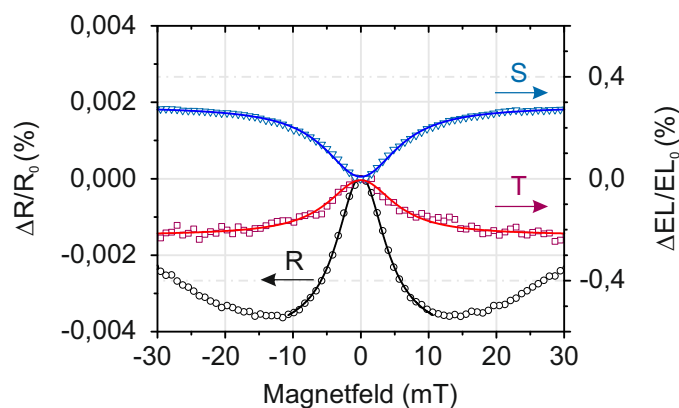
**Abbildung 9.1:** Magnetowiderstand und -elektrolumineszenz einer OLED mit DMDB-Pz als spinsensitives Emittiermaterial. **a) Raumtemperatur:** Die Hyperfeinwechselwirkung induziert eine Mischung zwischen Singulett und Triplet, welche mit der Zunahme des Magnetfeldes unterdrückt wird und so eine Antikorrelation in der Elektrolumineszenz hervorruft. Der Magnetowiderstand folgt nur für Felder unter 12 mT der Funktionalität der Magnetoelektrolumineszenz. **b) Tieftemperatur:** Die Kurvenform der Magnetoelektrolumineszenz ändert sich nicht, lediglich die Amplitude. Der Widerstand zeigt ein zusätzliches Feature, welches sich in der Magnetoelektrolumineszenz nicht wiederfinden lässt.

che des Effekts zu analysieren. Der Magnetowiderstand besitzt einen verschwindenden Einfluss auf die Kurvenform der Magnetoelektrolumineszenz. Magnetofluoreszenz und -phosphoreszenz lassen sich auf dem gesamten Messbereich durch eine Lorentzkurve anpassen (s. Abb. 9.3). Für den Magnetowiderstand ist eine Anpassung wegen der fehlenden Basislinie problematisch und auf einen kleinen Bereich um  $\pm 11$  mT beschränkt.





**Abbildung 9.2:** a) Singulett-Triplett-Korrelationsplot. Die Messpunkte von Magneto fluoreszenz und -phosphoreszenz ( $\Delta S/S_0$  bzw.  $\Delta T/T_0$ ) für einen bestimmten Wert des Magnetfeldes werden in diesen Plot eingetragen. Eine Gerade mit einer negativen Steigung entspricht einer Antikorrelation (rote Linie). b) Korrelation zwischen Magneto elektrolumineszenz und Magnetowiderstand ( $\Delta EL/EL_0$  bzw.  $\Delta R/R_0$ ). Nur für den inneren Bereich von  $\pm 12$  mT ergibt sich eine Antikorrelation (rote Linie) für den Singulett- und eine Korrelation (grüne Linie) für den Triplett-Kanal.



**Abbildung 9.3:** Kurvenanpassung der Messdaten mit einer Lorentzkurve. Die Halbwertsbreiten für Singulett, Triplett und Widerstand betragen  $6,0(1)$  mT,  $6,5(4)$  mT und  $4,4(1)$  mT

## 9.2 Detailanalyse

Vor systematischen Analysen von spinabhängigen Prozessen müssen zunächst diverse Abhängigkeiten und Sonderheiten verstanden werden, um Miss- und Überinterpretationen zu vermeiden. Dass überhaupt eine Anti-Korrelation gemessen werden kann ist unter Berücksichtigung der spektralen Leckage erstmals überraschend. Denn je nach Situation beträgt der Anteil der Triplett-Emission im ausgewählten spektralen Bereich durch die optischen Filter nur ca. 10%. Die restliche Intensität stammt von der Fluoreszenz. Das zeigt das Verhältnis zwischen prompter und verzögerter Emission, siehe dazu die Lebenszeitmessungen durch transiente Elektrolumineszenz in Abbildung 4.13c. Eine detaillierte Diskussion, warum das Konzept der Spinspektroskopie äußerst robust gegen eine derartige spektrale Leckage ist, findet sich im Anhang D.

### 9.2.1 Unterscheidung zwischen Transport- und Interkombinationsregime

Die Ursachen der Magnetfeldeffekte lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen. Entweder sie entstammen einem Transporteffekt oder sie lassen sich durch die Singulett-Triplett-Interkombination der Radikalpaare erklären. Zusätzlich gibt es noch spinselektive Effekte, wie die Triplett-Polaron-Wechselwirkung. Transporteffekte zeichnen sich dadurch aus, dass sie die Singulett- und Triplett-Population gleichermaßen beeinflussen. Die Interkombinationsprozesse zeigen sich durch eine Singulett-Triplett-Antikorrelation. Die einzelnen Komponenten sollen nun im Gesamteffekt identifiziert werden.

#### Messungen zur Stromabhängigkeit der Magnetfeldeffekte von dualen Emittern

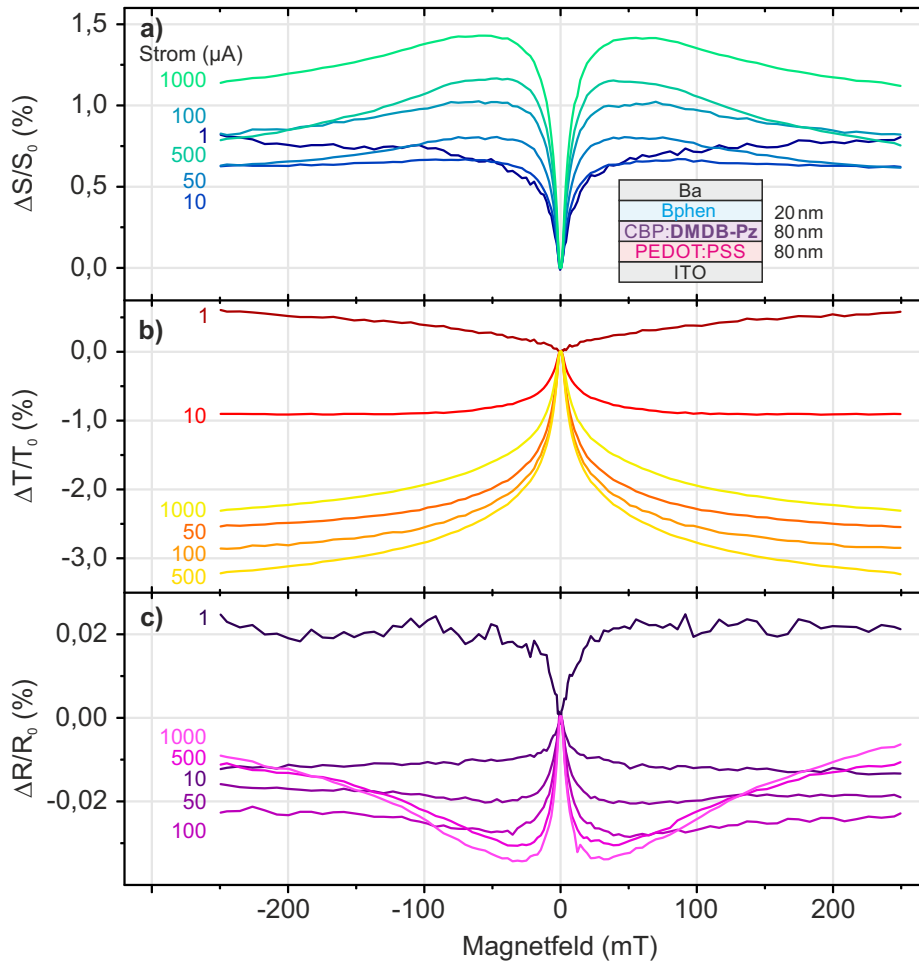
Die Analyse beginnt zunächst basierend auf den Messungen einer OLED mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/CBP:DMDDB-Pz(80 nm)/BPhen(20 nm)/Ba(3 nm)/Al, welches durch Kosublimation hergestellt wurde. Abbildung 9.4 zeigt die Magnetfeldeffekte des Bauteils bei Variation des Stroms von 1  $\mu\text{A}$  bis 1000  $\mu\text{A}$ , welcher links vor den Kurven in Einheiten von  $\mu\text{A}$  angegeben ist.\* Die Farbkodierung folgt der Systematik dunkle Farbe  $\leftrightarrow$  niedriger Strom und helle Farbe  $\leftrightarrow$  hoher Strom.

**Singulett:** Die Magnetoelktrofluoreszenz besitzt zwei signifikante Komponenten mit unterschiedlichen Vorzeichen. Der positive Effekt im inneren Bereich von etwa  $\pm 20$  mT nimmt mit dem Strom in der Amplitude zu. Ein zweiter negativer Effekt zeigt sich durch ein Abknicken der Kurve nach unten und nimmt ebenfalls mit dem Strom zu.

**Triplett:** Der Magnetfeldeffekt des Triplets ist monoton. Im Bereich von  $|B| \leq \pm 20$  mT antikorreliert das Triplett mit dem Singulett. Eine Ausnahme zeigt sich bei 1  $\mu\text{A}$ . Hier tritt eine Inversion der Kurvenform auf und somit eine positive Korrelation mit der Singulett-Emission.

---

\*Im Vergleich zur Messung dargestellt in Abb. 9.1 wurde das Setup weiter verbessert. Der Magnetfeldbereich beträgt nun etwa  $\pm 250$  mT.

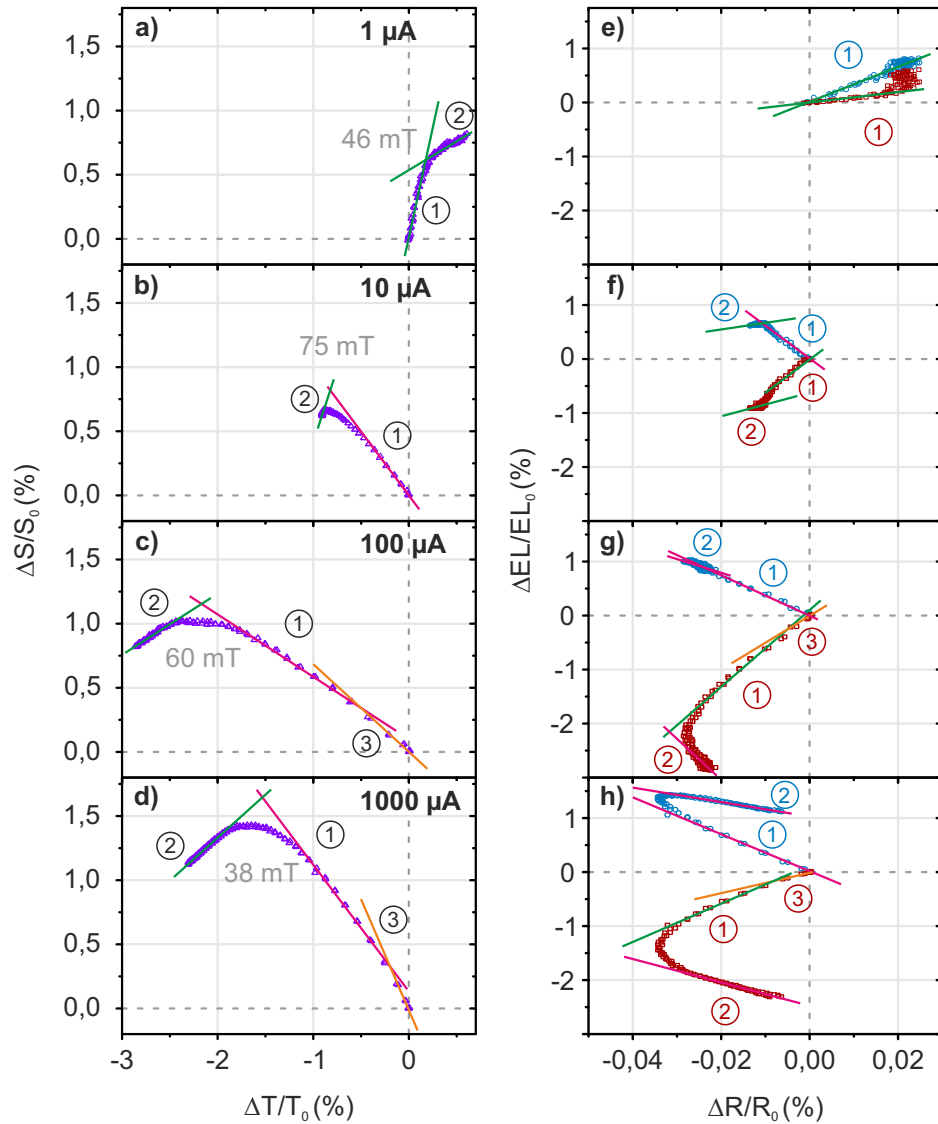


**Abbildung 9.4:** Raumtemperatur-Magnetfeldeffekte bei unterschiedlichen Stromstärken.

**Widerstand:** Der Widerstand zeigt eine Ähnlichkeit mit der Singulett-Emission. Auch die Extrema finden sich wieder. Die Messung bei  $1 \mu\text{A}$  sticht auch hier wieder mit einer Inversion der Effektamplitude hervor.

Eine Kurvenanpassung der Magnetoelktrolumineszenz-Messdaten mit einer Linearkombination aus Lorentz- und Nicht-Lorentz-Funktionen führt zu signifikanten Residuen. Im Vergleich zu den Messdaten in Abb. 9.1 ist der Magnetowiderstand zehnmal größer. Eventuell ist der Einfluss der Widerstandsänderung auf die Magnetoelktrolumineszenz zu markant für eine akkurate Anpassung, oder die Schichtstruktur ist zu komplex. Daher soll die Analyse der Effekte auf der Basis von Korrelationsplots stattfinden, um die unterschiedlichen Wirkungsbereiche zu identifizieren. Abbildung 9.5 zeigt die Korrelationsplots für die Messungen bei  $1 \mu\text{A}$ ,  $10 \mu\text{A}$ ,  $100 \mu\text{A}$  und  $1000 \mu\text{A}$ . In den Korrelationsplots lassen sich drei unterschiedliche Bereiche erkennen:

**Singulett-Triplett-Korrelation (Plots a - d):** Die  $1 \mu\text{A}$ -Messung zeigt für die Bereiche 1 und 2 eine positive Korrelation (Abb. 9.5a). Für  $I = 10 \mu\text{A} - 1000 \mu\text{A}$  zeigt Bereich 1 eine Antikorrelation (magentafarbene Führungslinie) zwischen Singulett und



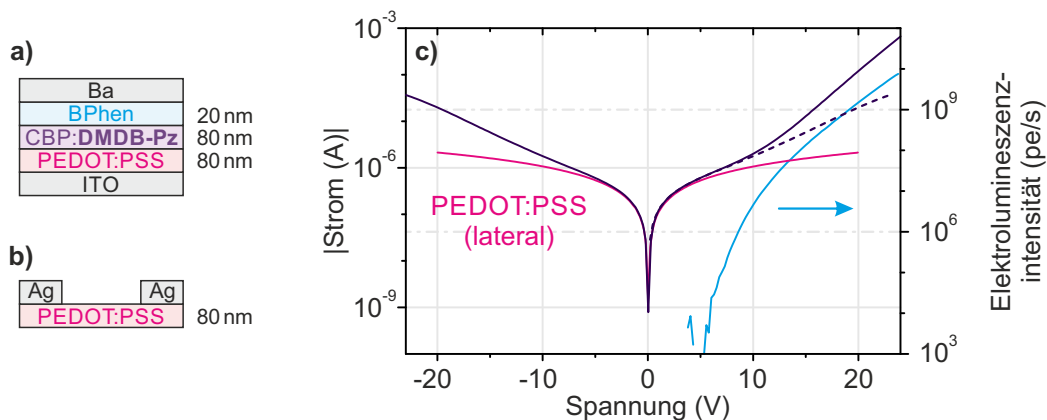
**Abbildung 9.5:** a) - d) Plots zur Darstellung der Korrelation zwischen Singulett- und Triplet-Magnetoelktrolumineszenz sowie e) - h) zwischen Elektrolumineszenz und Magnetowiderstand (Singulett = blaue Kreise, Triplet = rote Quadrate) für unterschiedliche Stromstärken. Die Führungslinien sind für eine positive Korrelation (positive Steigung) grün und für eine Antikorrelation (negative Steigung) magentafarben eingefärbt.

Triplet und entspricht dem Interkombinationsprozess wie er im konzeptionellen Beweis bereits gezeigt und diskutiert wurde (Abb. 9.5b-d). Ab einer bestimmten Magnetfeldstärke (graue Schrift) zeigt sich allerdings ein Übergang in den Bereich 2. Dort korrelieren Singulett und Triplet positiv (grüne Führungslinie). Bei Strömen ab 100  $\mu A$  zeigt sich ein zusätzlicher Bereich 3 (orange Linie).

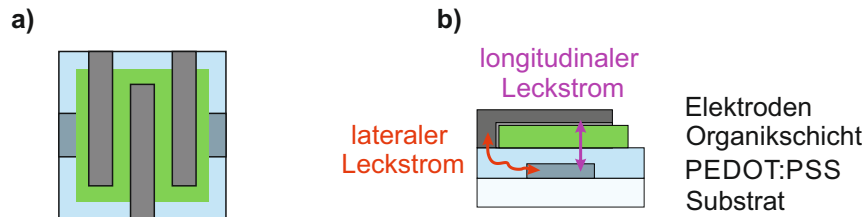
**Elektrolumineszenz-Widerstand-Korrelation (Plots e - h):** In diesen Korrelationsplots sind Singulett-zu-Widerstand- (blaue Kreise) als auch Triplett-zu-Widerstand-Korrelationen (rote Quadrate) eingezeichnet. Bei einem Strom von  $1 \mu\text{A}$  zeigen Singulett und Triplett eine Korrelation mit dem Widerstand (Plot e, grüne Führungslinien). Für die Messungen  $I = 10 \mu\text{A} - 1000 \mu\text{A}$  zeigt im Bereich 1 das Singulett eine Antikorrelation und das Triplett eine positive Korrelation mit dem Widerstand (Plots f-h). Mit zunehmender Stromstärke (s. insbesondere Plot h) bildet sich der Bereich 2 deutlicher heraus und es ergibt sich für beide Spinzustände eine positive Korrelation mit dem Widerstand. Bereich 3 existiert nur für das Triplett.

### Einfluss des unipolaren Leckstroms auf den Magnetfeldeffekt

Die Struktur und Kennlinie der OLED sind in Abb. 9.6a und c gezeigt. Das Einschaltverhalten besitzt zwei charakteristische Bereiche: Ab  $5 \text{ V}$  beginnt die Elektrolumineszenz, wobei die Stromkurve sich nicht merklich vom Leckstrom abhebt. Zum Vergleich wurde die linke Seite der Strom-Kennlinie in den positiven Bereich gespiegelt (gestrichelte Linie). Erst ab etwa  $10 \text{ V}$  zeigt sich eine Abweichung der Stromkennlinie im Vergleich zum Leckstrom. Dies wird mit einem Übergang der Elektrolumineszenz in den zweiten, exponentiellen Teil begleitet, welcher sich durch eine bessere Balance der Ladungsträger auszeichnet.<sup>118,123</sup> Für  $U < 10 \text{ V}$  liegt ein stark unipolarer Betrieb vor, d.h. der Ladungstransport erfolgt wegen der schlechten Ladungsträgerbalance primär durch Löcher. Für  $U > 10 \text{ V}$  stellt sich ein eher bipolarer Betrieb ein.



**Abbildung 9.6:** a) Schichtstruktur der verwendeten OLED mit 80 nm Emitterschicht. b) Bauteil zur Untersuchung des lateralen Leckstroms. Eine PEDOT:PSS-Schicht wird an den typischen Kontaktpunkten mit Silberleitlack kontaktiert. c) Strom- und Elektrolumineszenz-Kennlinie der OLED (dunkellila bzw. blaue Linie). Zusätzlich ist die negative Seite der Stromkennlinie der OLED auf die positive Seite gespiegelt (gestrichelte Linie), um den Leckstrom vom bipolaren Bereich zu unterscheiden. Die magentafarbene Linie zeigt den lateralen Leckstrom des PEDOT:PSS-Bauteils.



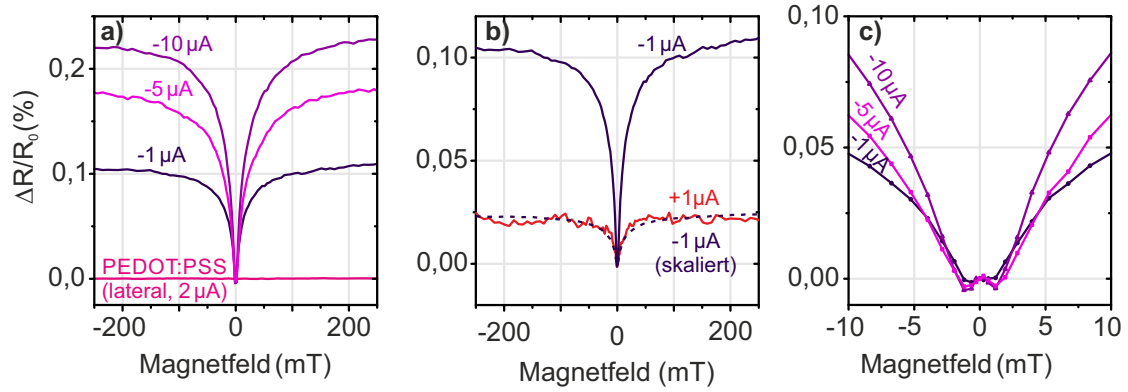
**Abbildung 9.7:** a) Bauteilskizze einer OLED in der Draufsicht. Das PEDOT:PSS (hellblau) bedeckt das gesamte Substrat. Darauf wird die Organikschicht aufgedampft (grünes Rechteck). Aus prozesstechnischen Gründen kann nicht die gesamte Fläche bedampft werden. b) Während des Betriebs der OLED kann zwischen ITO und Elektrode ein Leckstrom einerseits quer über die PEDOT:PSS-Schicht fließen (lateraler Leckstrom, roter Pfeil) oder entlang des elektrischen Feldes durch die einzelnen Schichten ohne Rekombination (longitudinaler Leckstrom, lila Pfeil). Lateraler Leckstrom kann auch bei vollständiger Bedeckung durch die Organikschicht entstehen, wenn die Pins zur elektrischen Kontaktierung die Schicht penetrieren und direkt auf das PEDOT:PSS drücken.

Für die Ursache des Leckstroms existieren zwei Möglichkeiten

**lateraler Leckstrom:** Bei vielen Bauteilen wird das intrinsisch leitfähige PEDOT:PSS als Lochleiter- und Lochinjektionsschicht verwendet. Dieses wird durch nass-chemische Rotationsbeschichtung aufgetragen und bedeckt daher das gesamte Substrat (s. Abb. 9.7a). Bei der Kontaktierung von Anode und Kathode mit den Pins des Probenhalters kann ein Strom lateral durch das PEDOT:PSS über das Substrat fließen (s. Abb. 9.7b). Dieser Leckstrom kann an einem Substrat gemessen werden, auf dem nur PEDOT:PSS und zwei Kontakte mit Silberleitlack aufgebracht wurden (ohne ITO-Beschichtung, ohne Elektroden). Das Schema für das entsprechende Bauteil sowie die dazugehörige IU-Kennlinie sind in Abbildung 9.6b bzw. c (magentafarbene Linie) zu finden.

**longitudinaler Leckstrom:** Hierbei fließt der Strom entlang des Feldes durch die einzelnen Schichten ohne angeregte Zustände zu bilden. Dies ist insbesondere durch den Betrieb in Sperrrichtung zu identifizieren. Ist der Leckstrom der OLED größer als jener, der in reinem PEDOT:PSS-Bauteil auftritt, besitzt das Bauteil vermutlich einen zusätzlichen longitudinalen Leckstrom.

Die Abweichung des OLED-Leckstroms vom lateralen PEDOT:PSS-Leckstrom bei negativer Spannung zeigt, dass ein longitudinaler Leckstrom vorhanden ist (s. Abb. 9.7c). Die Magnetfeldabhängigkeit des longitudinalen Leckstroms kann untersucht werden, indem diese OLED schlicht rückwärts betrieben wird. Abbildung 9.8a zeigt den Magnetowiderstand bei *negativen Strömen*. Dieser nimmt mit dem Strom zu und ist um einen Faktor 5 bis 10 größer als im Vorwärtsbetrieb. Der Magnetowiderstand des PEDOT:PSS-Bauteils nach Abb. 9.6b wurde ebenfalls gemessen und eingetragen. Es ist keine Feldabhängigkeit zu erkennen. Folglich stammt der Magnetfeldeffekt für negative Ströme vom longitudinalen Leckstrom der OLED. Abbildung 9.8b vergleicht

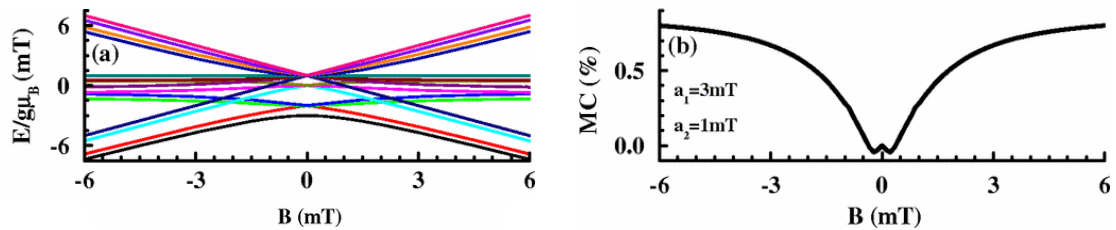


**Abbildung 9.8:** a) Magnetowiderstand der OLED im Rückwärtsbetrieb für unterschiedliche Ströme. Zusätzlich ist die Messung des lateralen Magnetowiderstands von PEDOT:PSS eingezeichnet, welcher keinen messbaren Effekt zeigt. b) Vergleich der Magnetowiderstände bei  $I = -1 \mu\text{A}$  und  $I = +1 \mu\text{A}$  (selber Datensatz wie in Abb. 9.4c). Zusätzlich wurde die Kurve für  $I = -1 \mu\text{A}$  skaliert eingezeichnet (dunkellila, gestrichelt). c) Magnetowiderstand im Feldbereich  $|B| \leq 10 \text{ mT}$ . Der Magnetowiderstand besitzt im Rückwärtsbetrieb ein zusätzliches Feature in Form von Minima bei  $|B| = 2 \text{ mT}$ .

den Magnetowiderstand bei  $I = -1 \mu\text{A}$  und  $I = +1 \mu\text{A}$ . Nach Skalierung zeigt sich eine perfekte Übereinstimmung der Kurvenformen. Zusätzlich taucht bei kleinen Feldern um  $\pm 2 \text{ mT}$  ein zusätzliches Feature auf (s. Abb. 9.8c).

Nguyen *et al.* konstruierten unipolare Bauteile auf Basis von MEH-PPV\* als Organischschicht, indem sie die Elektroden entsprechend auswählten. Dabei fanden sie jenen Effekt in der Magnetoleitfähigkeit bei Feldern  $B \leq 2 \text{ mT}$  (engl. *ultrasmall magnetic field effect*, USMFE).<sup>124</sup> Hierbei handelt es sich um ein Level-Crossing von hyperfeingekoppelten Zuständen (s. Abb. 6.8). Nguyen *et al.* reproduzierten die Messdaten mit der Lösung der zeitabhängigen Dichtematrix für zwei Radikale, die jeweils an lediglich einen Kernspin koppeln. Dabei entstehen 16 Zustände, welche bei Nullfeld nur teilweise entartet sind. Bei ansteigendem Magnetfeld kommt es zu einem Überschneiden der Zustände und dadurch zu einer verstärkten Durchmischung von Singulett- und Triplett-Zuständen (s. Abb. 9.9). Bei der weiteren Zunahme des Feldes werden die Zustände energetisch stärker separiert und die Interkombination durch die Hyperfeinwechselwirkung wird reduziert, wie in Abbildung 6.6 bereits dargestellt wurde. Dadurch besitzt der USMFE ein umgekehrtes Vorzeichen im Vergleich zu dem typischen Magnetfeldeffekt. Das mathematische Modell macht hierbei keinen Unterschied zwischen Radikalpaaren und Biradikalen, somit kommen beide Modelle in Betracht. Klemm *et al.* fanden diesen Niederfeldeffekt auch in Bauteilen ohne aktive Emitterschicht mit der Struktur (ITO/PEDOT:PSS/Al).<sup>125,126</sup>

\*Poly[2-Methoxy-5-(2-Ethylhexyloxy)-1,4-Phenylvinyl]



**Abbildung 9.9:** Level-Crossing von hyperfeinaufgespaltenen Zuständen. **a)** Durch die Kopplung der Elektronenspins an jeweils einen Kernspin ergeben sich 16 Zustände. In Abhängigkeit des Magnetfeldes entstehen Schnittpunkte, an denen es zu kohärenten Oszillationen zwischen singulett- und triplettähnlichen Zuständen kommt. **b)** Unter der Annahme, dass das Singulett-Radikalpaar eine höhere Dissoziationsrate besitzt als das Triplett-Radikalpaar ergibt sich eine magnetfeldabhängige Magnetleitfähigkeit. Entnommen aus (Nguyen *et al.*, 2010)<sup>124</sup>.

### Zusammenfassung

- Besitzt der Gesamteffekt eine hohe Komplexität durch die Überlagerung von mehreren Komponenten sind Korrelationsplots aufschlussreicher als Kurvenanpassungen mit einer Linearkombination von vielen Funktionen.
- Der Betrieb der Bauteile in Sperrichtung ermöglicht die Analyse von Transporteffekten und zeigt erneut, dass Magnetowiderstand und Magnetoelektrolumineszenz unterschiedlichen Mechanismen unterliegen können.
- Der Magnetfeldeffekt besitzt drei Bereiche:

**Bereich 1:** Die Antikorrelation zwischen Singulett und Triplett für  $|B| \leq 20$  mT und  $I \geq 10$   $\mu\text{A}$  in Abb. 9.5b-d zeigt, dass hier die Interkombination zwischen Singulett- und Triplett-Radikalpaaren dominiert. Bei einem niedrigen Strom, im stark unipolaren Betrieb, überwiegt jedoch ein Transporteffekt. Singulett- und Triplett-Emission sind durch den Magnetowiderstand bestimmt und zeigen daher eine positive Korrelation (s. Abb. 9.5a).

**Bereich 2:** Singulett und Triplett zeigen bei Magnetfeldern über 20 mT stets eine *gemeinsame* positive (Abb. 9.5f) oder negative Korrelation mit dem Widerstand (Abb. 9.5g und h). Hier überwiegt erneut die Signatur eines Transporteffekts. Der Übergang von einer kollektiven positiven Korrelation zu einer kollektiven Antikorrelation zeigt, dass selbst der Transporteffekt aus mindestens zwei Komponenten besteht.

**Bereich 3:** Bei hohen Strömen erscheint für  $|B| \leq 2$  mT eine positive Korrelation zwischen Triplett und Widerstand. Im Singulett-Kanal ist hingegen keine Abhängigkeit zu erkennen (s. Abb. 9.5g und h). Dies deutet darauf hin, dass durch die hohe Ladungsträgerdichte und die lange Triplett-Lebenszeit eine Triplett-Polaron-Wechselwirkung stattfindet.



## 9.2.2 Einfluss der Betriebsmodi Konstantstrom und Konstantspannung auf die Messergebnisse

In Abschnitt 8.1 wurde bereits theoretisch ausgearbeitet, dass der Betriebsmodus der OLED (Konstantstrom oder Konstantspannung) unterschiedliche Ergebnisse bzgl. der Magnetfeldeffekte hervorrufen kann. Dies hat sowohl Einfluss auf die Effekt-Amplitude des Magnetowiderstands als auch auf die Kurvenform der Magnetoelktrolumineszenz. Diesen Aussagen soll nun experimentelle Substanz folgen.

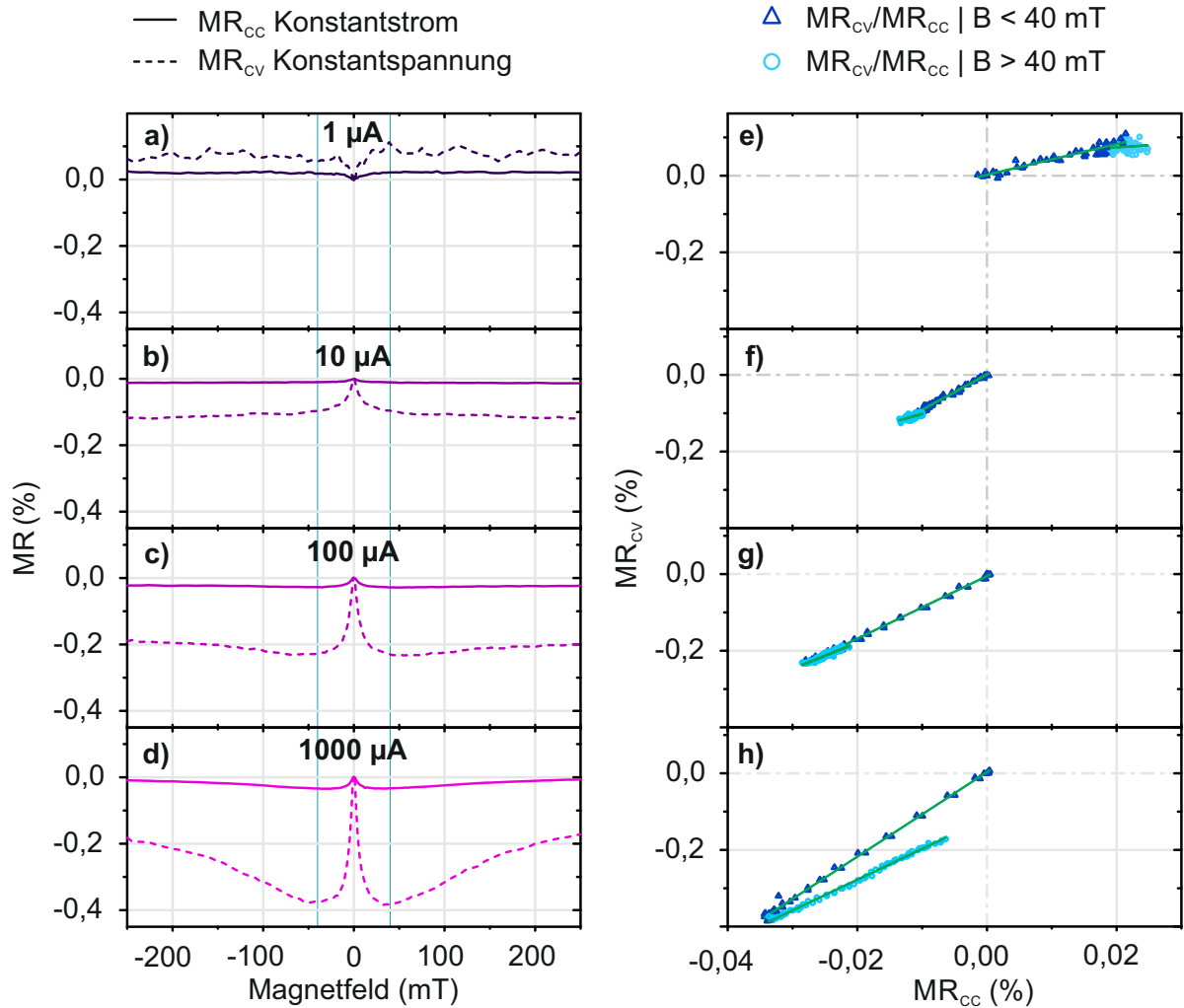
### Einfluss auf die Effektamplitude des Magnetowiderstands

Der Unterschied in der Amplitude lässt sich durch Gleichung 8.1 ausdrücken:

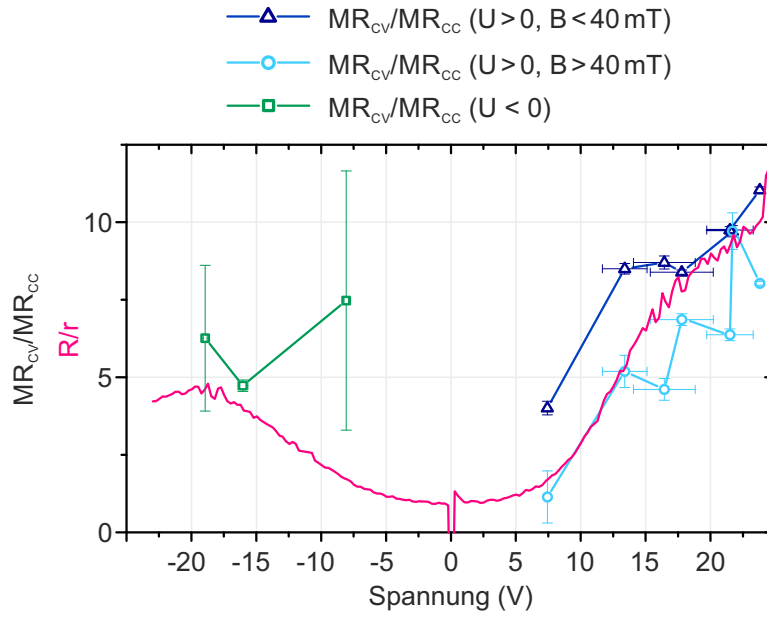
$$\frac{MR_{CV}}{MR_{CC}} = \frac{R_0}{r}$$

Zu beweisen ist die Gleichheit von linker und rechter Seite der Gleichung. Experimentell erfolgt der Zugang dadurch, dass sich beide Seiten aus zwei unterschiedlichen Datensätzen gewinnen lassen. Die linke Seite ergibt sich aus dem Verhältnis der Magnetowiderstände, gemessen am selben Betriebspunkt des Bauteils, jedoch entweder bei konstanter Spannung oder konstantem Strom (s. Abb. 9.10a-d). In einem Korrelationsplot ergibt die Steigung genau das Verhältnis  $MR_{CV}/MR_{CC}$  (s. Abb. 9.10e-h). Die rechte Seite der Gleichung kann aus der IU-Kennlinie des verwendeten Bauteils gewonnen werden (s. Abb. 9.6c). In Abbildung 9.11 werden die Werte für  $MR_{CV}/MR_{CC}$  (Datenpunkte) und  $R_0/r$  (magentafarbene Linie) im selbem Plot aufgetragen. Man erkennt eine gute Übereinstimmung, selbst für Datenpunkte im Rückwärtsbetrieb.

Dies zeigt, dass die Effektamplitude des Magnetowiderstands vom Betriebsmodus abhängt und dieser bei konstanter Spannung um einen Faktor 5 – 10 größer ist, als wenn das Bauteil bei konstantem Strom betrieben wird.



**Abbildung 9.10:** a) - d) Magnetowiderstand gemessen bei konstantem Strom ( $MR_{CC}$ ) und konstanter Spannung ( $MR_{CV}$ ). Während der Messung mit konstantem Strom wurde die Spannung beim Nulldurchgang gemessen und über alle Messwiederholungen gemittelt. Der Mittelwert wurde dann für die Messungen bei konstanter Spannung eingestellt. e) - h) Korrelation zwischen  $MR_{CC}$  und  $MR_{CV}$ . Der Datensatz wurde in zwei Bereiche für  $|B| \leq 40$  mT unterteilt und hieraus die Steigungen extrahiert.



**Abbildung 9.11:** Verhältnis  $R/r$  (magentafarbene Linie) bestimmt aus der UI-Kennlinie des Bauteils sowie  $MR_{CV}/MR_{CC}$  (Datenpunkte) bestimmt durch die Magnetowiderstandsmessungen.

### Einfluss auf die Magnetoelktrolumineszenz

Der Betrieb des Bauteils mit konstanter Spannung führt bei Änderungen des Widerstands zu einer Änderung des Stroms. Da aber die Elektrolumineszenz für kleine Änderungen näherungsweise linear mit dem Strom variiert, wird sich jede Änderung des Widerstands auch in der Elektrolumineszenz wiederfinden. Folglich ist die gemessene Magnetoelktrolumineszenz eine Linearkombination aus der reinen Magnetoelktrolumineszenz (MEL) und einem Anteil des Magnetowiderstands (MR):

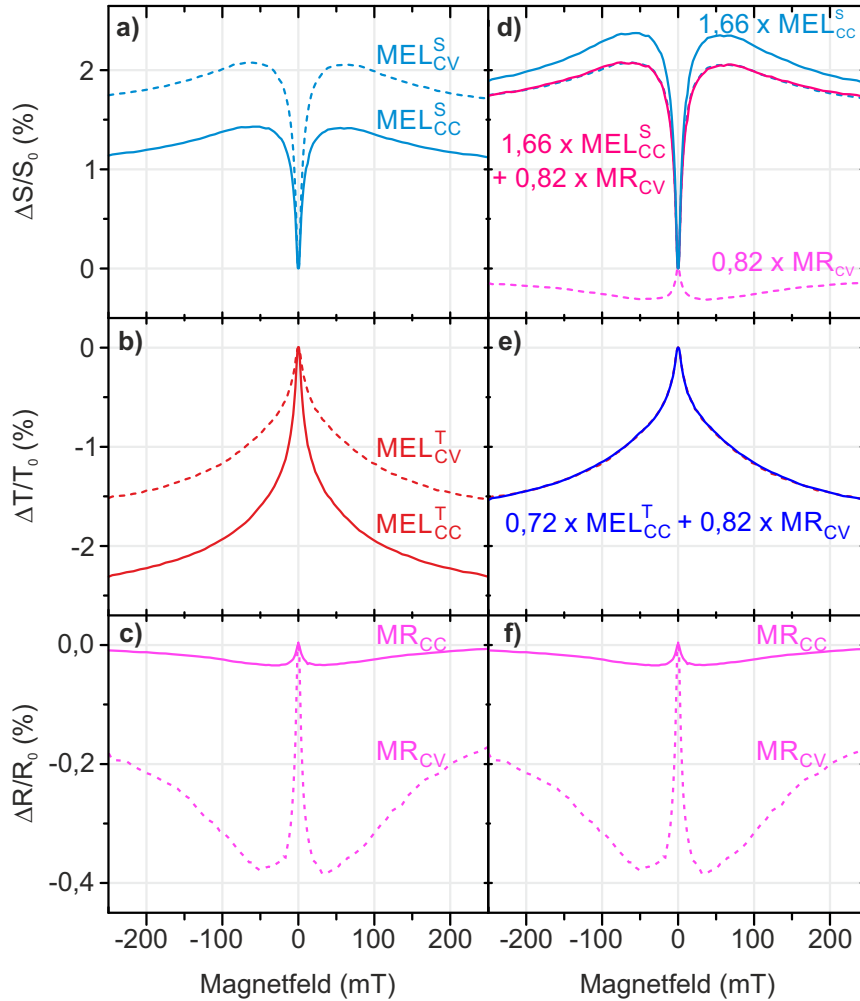
$$MEL_{\text{Messung}} = MEL_{\text{Effekt}} + c \cdot MR$$

Es gilt nun, diese Aussage zu verifizieren. Wenn dem so ist, dann lässt sich die Magnetoelktrolumineszenz, gemessen bei konstanter Spannung, darstellen als Linearkombination der Magnetoelktrolumineszenz bei konstantem Strom und einem Anteil des Magnetowiderstands bei konstanter Spannung:

$$MEL_{CV} \stackrel{?}{=} a \cdot MEL_{CC} + b \cdot MR_{CV} \quad (9.1)$$

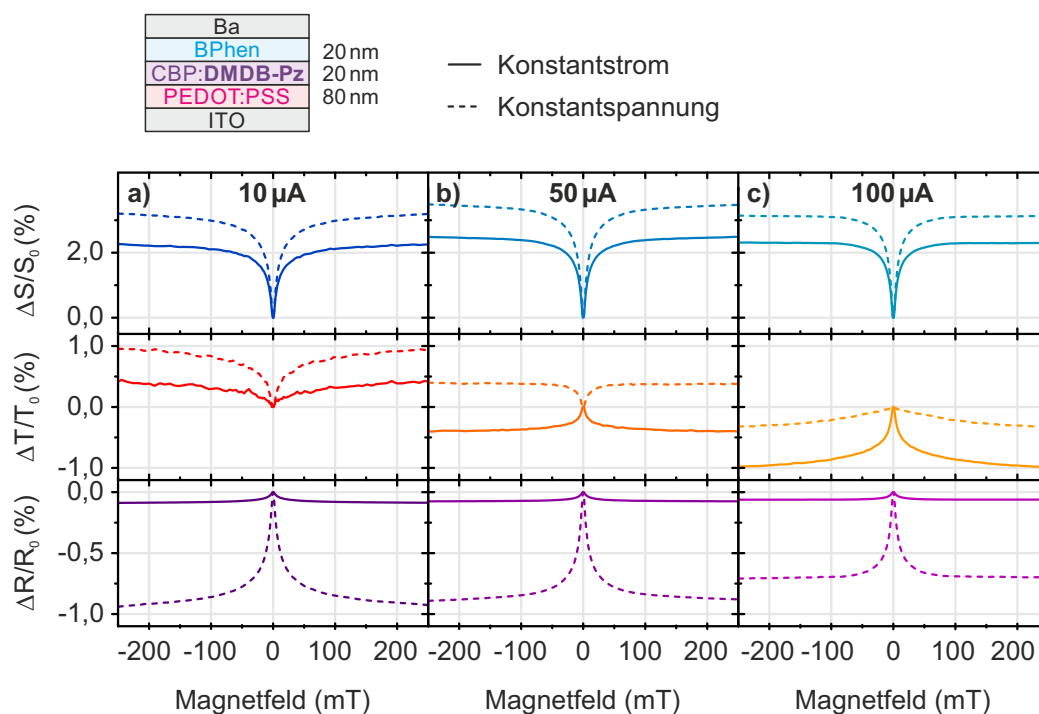
Abbildungen 9.12a - c zeigen die Magnetoelktrolumineszenz und den Magnetowiderstand gemessen mit konstantem Strom  $I = 1000 \mu\text{A}$  (durchgezogene Linien) und bei äquivalenter Spannung\* (gestrichelte Linien). Die Abbildungen 9.12d und e zeigen die

\*Während den einzelnen Messdurchgängen (s. Abb. 7.7c) bei festem Betriebsstrom (CC) wird bei  $B = 0$  die Spannung gemessen und gemittelt. Dieser Wert wird dann für die Messungen bei konstanter Spannung (CV) eingestellt. Somit ist garantiert, dass die OLED am selben Arbeitspunkt, unabhängig vom Betriebsmodus und unter Berücksichtigung der Degradation, betrieben wird.



**Abbildung 9.12:** a) - c) Magnetoelktrolumineszenz und Magnetowiderstand gemessen bei konstantem Strom von  $I = 1000 \mu\text{A}$  (durchgezogene Linien) und äquivalenter konstanter Spannung (gestrichelte Linie). d) Die Magnetoelktrofluoreszenz bei konstanter Spannung ( $MEL_{CV}^S$ , cyanfarbene gestrichelte Linie) wird rekonstruiert durch eine Linearkombination aus einem Anteil des Magnetowiderstands bei konstanter Spannung ( $MR_{CV}$ , pinke gestrichelte Linie) und Magnetoelktrofluoreszenz bei konstantem Strom ( $MEL_{CC}^S$ , cyanfarbene durchgezogene Linie). Die Summe aus beiden Anteilen ergibt die magentafarbene durchgezogene Linie und deckt sich mit der Magnetoelktrofluoreszenz gemessen bei konstanter Spannung ( $MEL_{CV}^S$ ). e) Selbe Anpassungsprozedur für die Magnetoelktrophosphoreszenz, jedoch werden hier nur die gemessene Magnetoelktrophosphoreszenz bei konstanter Spannung ( $MEL_{CV}^T$ , rote gestrichelte Linie) sowie die konstruierte Kurve gezeigt (blaue durchgezogene Linie). f) Die Widerstandsdaten sind identisch zu c) und werden nur zur Vollständigkeit gezeigt.

Anteile von  $MEL_{CC}$  und  $MR_{CV}$ , welche notwendig sind, um die Magnetoelktrolumineszenzkurve bei konstanter Spannung ( $MEL_{CV}$ ) zu rekonstruieren. Der nahezu perfekte Überlapp bestätigt die Annahme nach Gleichung 9.1, dass im Konstantspannungsmodus



**Abbildung 9.13:** Magnetoelktrolumineszenz und Magnetowiderstand gemessen im Konstantstrom- (durchgezogene Linien) und Konstantspannungsmodus (gestrichelte Linien). **a)** Bei  $10\ \mu\text{A}$  zeigt sich eine positive Korrelation zwischen Singulett und Triplett sowohl für Konstantstrom als auch Konstantspannung. **b)** Bei  $50\ \mu\text{A}$  zeigt **nur** die Messung bei Konstantstrom eine Singulett-Triplett-Antikorrelation, während für Konstantspannung immer noch eine Korrelation zwischen Singulett- und Triplett-Emission vorliegt. **c)** Wird der Strom weiter erhöht, so zeigt auch die CV-Messung eine Singulett-Triplett-Antikorrelation. Jedoch sind deutliche Unterschiede in der Kurvenform der Magnetophosphoreszenz zu erkennen.

die Magnetoelktrolumineszenz deutlich die Signatur des Magnetowiderstands beinhaltet.

Die Situation wird umso markanter, je größer der Magnetowiderstand im Vergleich zur Magnetoelktrolumineszenz ist. Dies veranschaulicht eine Messreihe mit einem Bauteil derselben Struktur, allerdings mit einer reduzierten Schichtdicke der emittierenden (CBP:DMDB-Pz)-Schicht von nur noch 20 nm anstatt 80 nm (s. Abb. 9.13). Hier sind Magnetowiderstand und Magnetoelktrolumineszenz von ähnlicher Größenordnung. Dies kann dazu führen, dass in der Magnetoelktrolumineszenz eine Korrelation anstatt einer Antikorrelation beobachtet wird. Dies zeigt sich besonders in Abb. 9.13b. Bei Konstantstrom (durchgezogene Linie) zeigen Singulett und Triplett eine Antikorrelation, bei Konstantspannung (gestrichelte Linie) hingegen eine positive Korrelation.

Eine große Amplitude im Magnetowiderstand mag zwar für technische Anwendungen gut sein, wenn es aber darum geht, die dahinter liegenden Mechanismen zu untersuchen ist es zweckdienlich, wenn der Magnetowiderstand die Magnetoelktrolumineszenz möglichst wenig beeinflusst. Daher ist das Messen bei konstantem Strom essentiell und ein

kleiner Magnetowiderstand vorteilhaft. Nur in sehr wenigen Publikationen wird auf diese Problematik eingegangen.<sup>127</sup>

In den bisher publizierten Arbeiten, welche die Magnetoelktrolumineszenz von Mischsystemen aus exklusiv fluoreszenten und phosphoreszenten Emittlern untersuchten, wurde keine Singulett-Triplett-Antikorrelation beobachtet.<sup>74,75</sup> Dies kann eventuell durch die Verwendung des Konstantspannungsmodus erklärt werden.

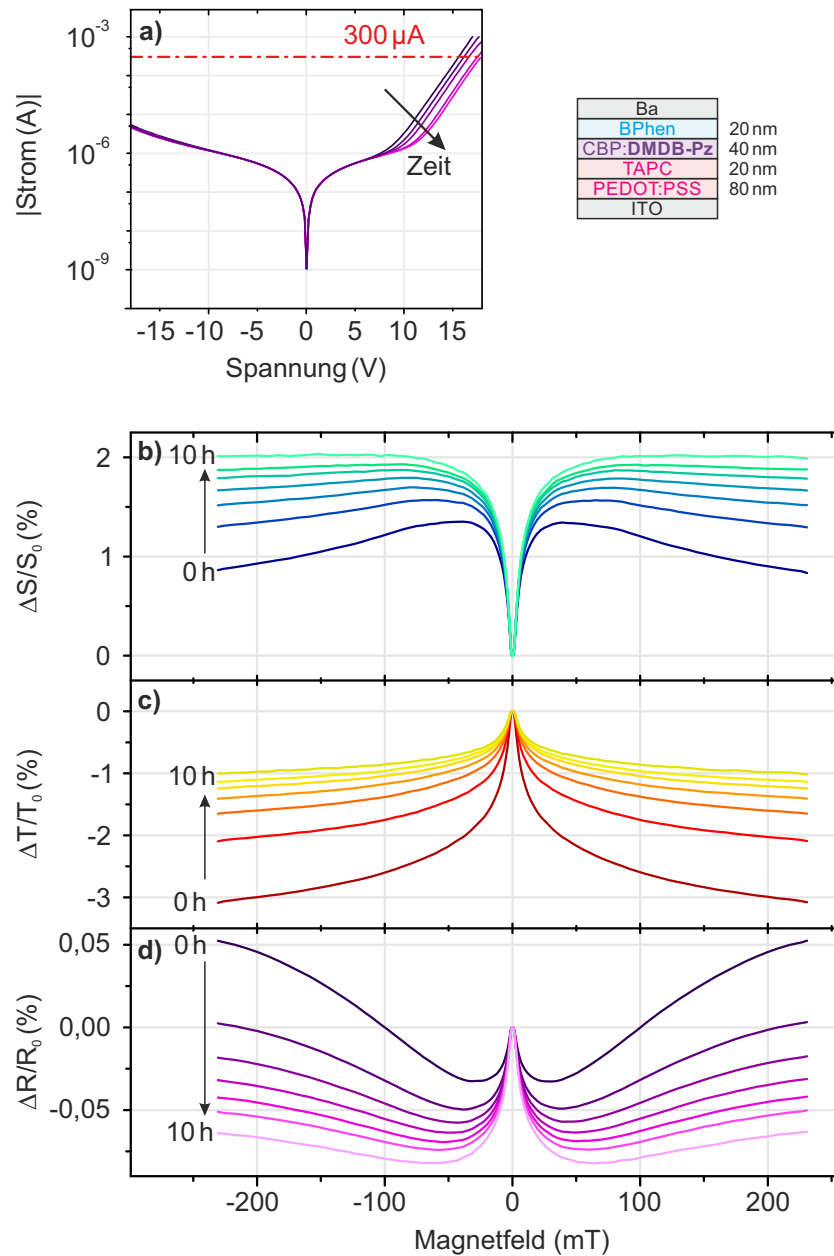
### 9.2.3 Einfluss der OLED-Degradation auf die Messergebnisse

OLEDs unterliegen stets einer Degradation. Einerseits können Wasser oder Sauerstoff die metallischen Elektroden angreifen, andererseits betrifft sie die Organikschichten selbst. Hiervon sind Polymere<sup>128</sup> genauso wie kleine Moleküle betroffen.<sup>129</sup> Im Bezug auf den Magnetfeldeffekt ist die Degradation der Organiken von zwei Perspektiven zu betrachten: Das Ausbilden von Defekten generiert Fallenzustände für die Ladungen und beeinflusst so den Transport. Zusätzlich können gefangene Ladungen die angeregten Zustände, insbesondere Triplets, auslöschen.<sup>76</sup> Es hat sich gezeigt, dass sich die Magnetfeldeffekte über die Zeit des Betriebs hinweg verändern. In der Regel nimmt die Amplitude zu,<sup>118</sup> was im Sinne der technischen Anwendung zelebriert wird. Liegt jedoch der Fokus auf der Analyse von teils minutiösen und mannigfaltigen Effekten, so scheint diese Problematik gänzlich in Vergessenheit zu geraten.

Den Einfluss der Degradation auf eine OLED mit dualem Emittler soll untersucht werden. Das verwendete Bauteil besitzt die Struktur ITO/PEDOT:PSS/TAPC(20 nm)/CBP:DMDB-Pz(40 nm)/BPhen(20 nm)/Ba(3 nm)/Al und wurde mit einem konstanten Strom von 300  $\mu$ A betrieben. Die Messdaten wurden in einer Zeitreihe von 10 Stunden Dauer aufgenommen.

Die Bauteilcharakteristik zeigt eine zeitabhängige Zunahme der Einschaltspannung (s. Abb. 9.14a). Der zeitliche Verlauf der Magnetofluoreszenzänderung in Abbildung 9.14b zeigt, dass zwei Komponenten die Kurvenform bestimmen. Der positive Effekt dominiert für  $|B| < 40$  mT und der negative Effekt für  $|B| > 40$  mT. Letzterer nimmt mit der Zeit ab. Die markanten Maxima gehen in einen flachen Kurvenverlauf über. Die Magnetphosphoreszenz in Abbildung 9.14c bleibt für alle Zeiten monoton. Auch hier erscheinen zwei Komponenten, jedoch beide mit negativer Amplitude. Die Gesamtamplitude nimmt im Betrag ab, absolut jedoch zu. Der Magnetowiderstand zeigt die deutlichste Veränderung (s. Abb. 9.14d). Auch hier zeigen sich zwei Komponenten. Jene, welche der Kurve für Magnetfelder  $> 50$  mT das charakteristische Aussehen verleiht, nimmt mit der Zeit im Betrag zu. Auch hier verschwindet das Abknicken der Kurve mit der Zeit. Offensichtlich sind in diesem Bereich Elektrolumineszenz und Widerstand korreliert. Das deckt sich mit den Beobachtungen aus den Korrelationsplots 9.5 für Bereich 2.

Folglich ist auch die Betriebszeit ein „versteckter Parameter“, welcher stets durch Kontrollmessungen berücksichtigt werden muss. Die Degradation ist aber keine exklusive Sonderheit der dualen Emittler. Im Anhang E findet sich die analoge Untersuchung für den fluoreszenten Emittler Polyfluoren. Es ist eines der ersten Polymere, an dem die Magnetfeldeffekte untersucht wurden.<sup>64,65</sup> Hierbei wurden systematisch Parameter wie



**Abbildung 9.14:** Zeitliche Entwicklung der Magnetfeldeffekte durch Degradation des Bauteils. **a)** ILU-Kennlinie des Bauteils. **b)** Die Magnetofluoreszenz zeigt zwei Komponenten. Der innere Kegel für  $|B| \leq 20$  mT ändert sich nur wenig. Für  $|B| \geq 20$  mT existiert ein negativer Effekt, welcher mit der Zeit abnimmt. Das Abknicken der Kurve verschwindet und sie geht in einen monotonen Verlauf über. **c)** Die Amplitude der Magnetophosphoreszenz nimmt mit der Zeit ab. **d)** Der Magnetowiderstand zeigt wie die Magnetofluoreszenz zwei charakteristische Bereiche für Felder kleiner bzw. größer 20 mT.

z. B. Strom und Temperatur variiert. Der Einfluss der Degradation auf die Ergebnisse wurde jedoch gänzlich vernachlässigt.

### 9.2.4 Zusammenfassung

Die Magnetfeldeffekte ergeben sich durch eine Summe von Ladungstransport und Radikalpaar-Interkombination, welche in einer wechselseitigen Abhängigkeit zueinander stehen. Korrelationsplots können die unterschiedlichen Regime separieren. Der Unterschied im Betriebsmodus beeinflusst die Ergebnisse an zwei Stellen. Der Magnetowiderstand ist größer, wenn er mit konstanter Spannung anstatt konstanten Strom gemessen wird. Das Verhältnis lässt sich durch die IU-Kennlinie bestimmen. Zusätzlich werden bei konstanter Spannung alle Effekte im Transport direkt auf die Elektrolumineszenz abgebildet. In Kombination mit einem großen Magnetowiderstand überdeckt der Transporteffekt die Radikalpaar-Interkombination. Hierdurch ist es nicht mehr möglich, die Singulett-Triplett-Antikorrelation zu beobachten. Die Interpretation der Messdaten muss stets mit sehr viel Skepsis erfolgen. Leicht können andere Einflüsse jenseits des untersuchten Parameters die Analyse verzerren. Die Degradation des Bauteils hat einen Einfluss auf sämtliche Observablen.

Nach der Klärung von Details werden nun gezielt einzelne mikroskopische Parameter untersucht, welche einen Einfluss auf die Magnetfeldeffekte haben können.

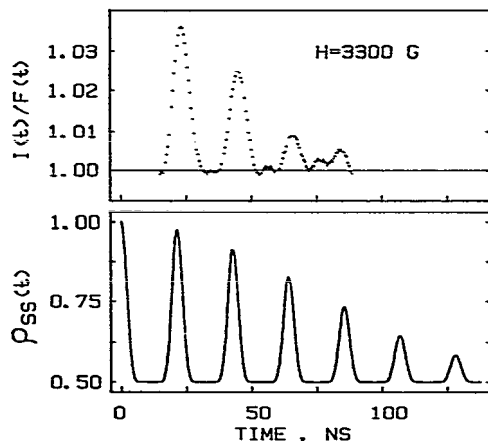
## 9.3 Einfluss der Hyperfeinwechselwirkung auf die Magnetfeldeffekte

### Einführung

Das Radikalpaar-Modell beruht auf der Oszillation zwischen Singulett- und Triplett-Charakter der Spinzustände, welche bei Nullfeld durch die Hyperfeinwechselwirkung getrieben wird. Jedoch wurden bisher innerhalb dieser Dissertation noch keine stichhaltigen Belege hierfür geliefert: Die präsentierten Messungen zeigen zwar eine Antikorrelation zwischen Singulett- und Triplett-Emission (s. z. B. Abb. 9.14), jedoch fehlte noch die Zuordnung des Effekts zur Hyperfeinwechselwirkung. Zwei mögliche Schnittstellen bieten eine Brücke zwischen Modell und Messdaten.

Die Frequenz der  $S \leftrightarrow T_0$ -Oszillation ist bei einem Magnetfeld  $B > B_{\text{Hyp}}$  durch die Kernspinkonfiguration gegeben. Es soll angenommen werden, dass  $\Delta g = 0$  gilt. Die Spinmischung ist jedoch nicht durch eine einzige, sondern durch eine Summe von Frequenzen gegeben (s. Gl. 6.11). Sind diese unterschiedlich, wäre eine Oszillation kaum auflösbar. Sind jedoch in den beiden Radikalen alle Hyperfeinstrukturkonstanten identisch, so besteht das Frequenzspektrum aus einer Grundfrequenz und den höheren Harmonischen. Daraus folgt eine Oszillation mit deutlich ausgeprägten Peaks, sogenannte *Spinbeats*.<sup>130</sup> Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn nur eine Atomspezies einen Kernspin besitzt. In reinen Kohlenwasserstoffverbindungen tragen nur die Wasserstoffatome einen Kernspin, die Kohlenstoffatome hingegen keinen. Zeitaufgelöste Detektion der Fluoreszenz von Radikalpaarrekombination kann diese Oszillation sichtbar



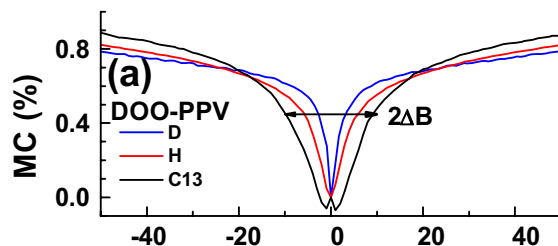


**Abbildung 9.15:** Spinbeats gemessen durch die Fluoreszenz von rekombinierenden Singulett-Radikalpaaren sowie Berechnung der Singulett-Zustandswahrscheinlichkeit. Entnommen aus (Anisimov *et al.*, 1983)<sup>84</sup>.

machen, da diese mit der Singulett-Wahrscheinlichkeit des Radikalpaares korreliert. Phosphoreszenz ist wegen der langsamen Zerfallsrate ungeeignet. Anisimov *et al.* zeigen in ihrer Veröffentlichung im Jahr 1983 ein entsprechendes Experiment.<sup>84</sup> Die Bildung der Radikalpaare erfolgte nach Anregung der Moleküle in einen definierten Singulett-Spinzustand mittels  $\beta$ -Strahlung. In der Singulett-Konfiguration können die Radikalpaare zu einem fluoreszenten Zustand rekombinieren. Nach Korrektur der Messdaten um die endliche Radikalpaar-Lebenszeit (s. Definition von  $F(t)$  in Gleichung 6.15) zeigen sich die Spinbeats, welche sich mit der Singulett-Wahrscheinlichkeit  $\rho_{SS}(t)$ , berechnet mit dem Dichtematrix-Formalismus, perfekt überdecken (s. Abb. 9.15). Anisimov *et al.* extrahierten die Hyperfeinstrukturkonstanten aus Messungen mittels optisch detektierter Elektronenspinresonanz, welche anschließend in die entsprechenden theoretischen Oszillationsperioden umgerechnet wurden. Der Vergleich mit den Perioden entnommen aus den Messdaten nach Abbildung 9.15 ergeben eine perfekte Übereinstimmung. Dies belegt die Korrektheit des Radikalpaar-Modells bezüglich der Singulett-Triplett-Oszillation durch die Hyperfeinwechselwirkung. Spinbeats lassen sich ebenfalls in OLEDs in gepulsten Elektronenspinresonanzexperimenten nachweisen. Als Messgröße kann hierfür der Strom durch das Bauteil verwendet werden.<sup>85</sup>

Eine weitere Möglichkeit bietet die Korrelation der Stärke der Hyperfeinwechselwirkung mit der Halbwertsbreite der Magnetfeldeffekte. Die Verwendung von isotopen Molekülen durch Substitution von Wasserstoff durch Deuterium oder der  $^{12}\text{C}$ - durch  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffatome reduziert oder erhöht die Hyperfeinwechselwirkung. Nguyen *et al.* untersuchten hierfür drei Isotope des Polymers DOO-PPV\*.<sup>124</sup> Abbildung 9.16 zeigt die Magnetleitfähigkeit  $\Delta I(B)/I_0$  von OLEDs mit den unterschiedlichen Polymeren

\*Poly(2-Methoxy-5-(2'-Dioctyloxy)-p-Phenylen-Vinyl)



**Abbildung 9.16:** Magnetoleitfähigkeit für das protonierte und deuterierte Polymer DOO-PPV, sowie nach Anreicherung der Kohlenstoffatome  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ . Die x-Achse entspricht der Magnetfeldstärke in Einheiten von (mT). Entnommen aus (Nguyen *et al.*, 2010)<sup>124</sup>.

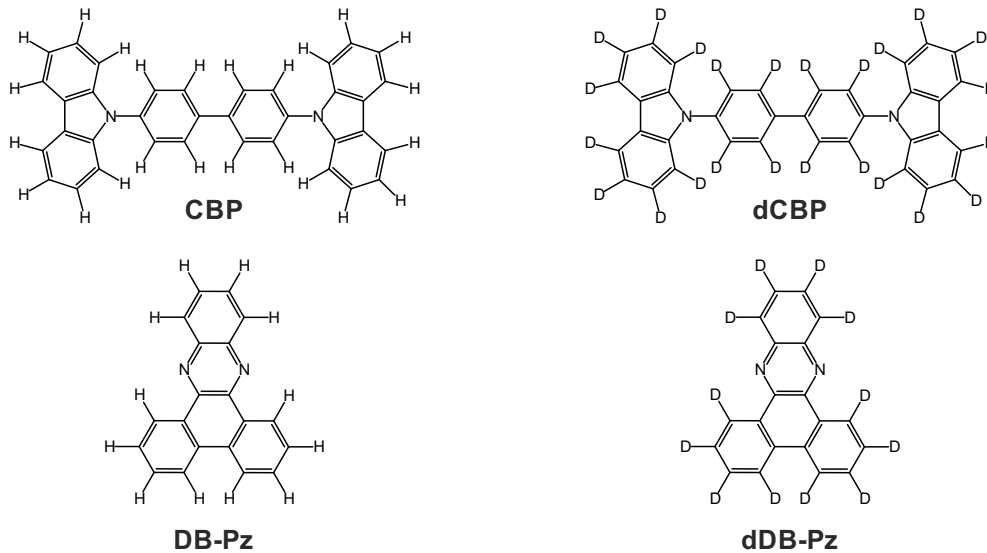
als aktive Schicht. Die Stärke der Hyperfeinwechselwirkung spiegelt sich deutlich in der Halbwertsbreite wider. Selbes Verhalten teilen sich die Halbwertsbreiten der Magnetoelktrolumineszenz sowie die der optisch detektierten Magnetresonanz.<sup>131</sup> Die Situation ändert sich jedoch, wenn anstatt des Polymers das kleine Molekül  $\text{Alq}_3^*$  verwendet wird. Rolfe *et al.* und Nguyen *et al.* untersuchten unabhängig voneinander protonierte und deuterierte Isotope des Moleküls.<sup>132,133</sup> Die Linienbreite ändert sich nur marginal für Magnetoelktrolumineszenz, -leitfähigkeit und -resonanz. Nguyen *et al.* folgerten, dass weitere spinabhängige Prozesse die Magnetfeldeffekte überlagern. Rolfe *et al.* konkludieren deutlich drastischer, dass die Hyperfeinwechselwirkung nicht die Ursache der Magnetfeldeffekte in  $\text{Alq}_3$  sein kann.

## Hyperfeinwechselwirkung der dualen Emitter

Die Rolle der Hyperfeinwechselwirkung soll für die dualen Emitter untersucht werden. Hierfür wurden am Lehrstuhl von Prof. Dr. Höger, Universität Bonn protonierte und deuterierte Emitter synthetisiert (Dibenzo-Phenazin, DB-Pz). Das CBP wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Paul Burn, Universität Queensland deuteriert (s. Abb. 9.17).

Zwei OLEDs wurden aus den entweder vollständig protonierten (Struktur P) oder deuterierten Materialien (Struktur D) durch Kosublimation hergestellt. Die aktive Schichtdicke beträgt nur 40 nm. Hierdurch wird die Emission der Matrix bei hohen Strömen nicht vollständig unterdrückt und ist als zusätzliche Observable verfügbar. Abbildung 9.18a zeigt das typische Elektrolumineszenzspektrum. Die farbliche Hinterlegung kennzeichnet die spektralen Bereiche, welche durch die Wahl der optischen Filter selektiert wurden. Die Messungen der Magnetfeldeffekte wurden für die Stromstärken  $I = 10 \mu\text{A}$ ,  $100 \mu\text{A}$  und  $1000 \mu\text{A}$  durchgeführt und anschließend in umgekehrter Reihenfolge wiederholt, um Effekte durch Degradation zu identifizieren. Um die Klarheit der Darstellung zu wahren, werden hier nur die Messungen bei  $I = 1000 \mu\text{A}$  gezeigt. Der vollständige Datensatz findet sich im Anhang Abbildung E.2. Die Graphen 9.18c-f zeigen

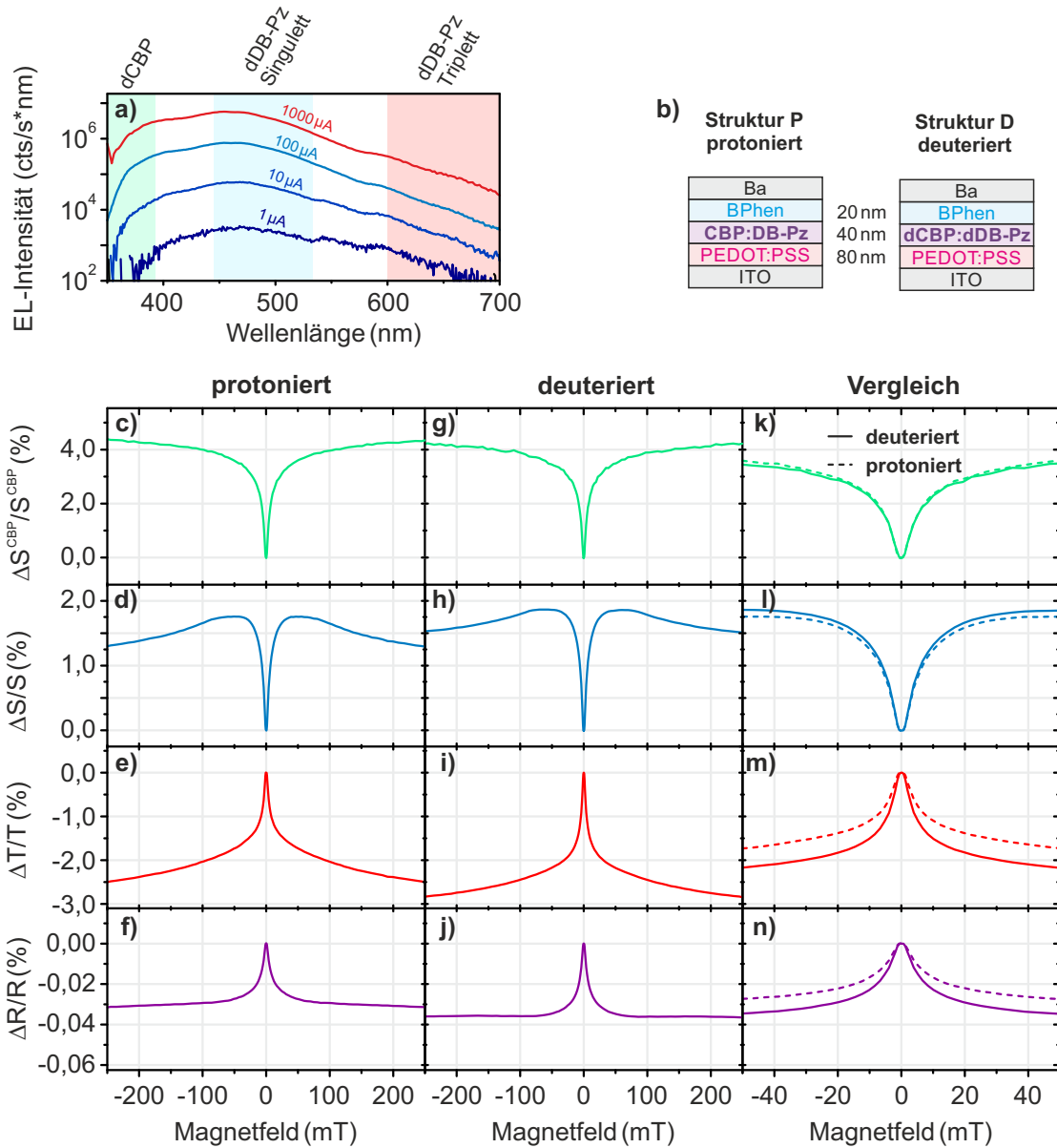
\*Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)



**Abbildung 9.17:** Chemische Strukturen von protonierten und deuterierten CBP bzw. DB-Pz.

die Magnetoelktrolumineszenz der CBP-Matrix, des Singulett- und Triplett- des dualen Emitters sowie den Magnetowiderstand für das vollständig protonierte System. Die Ergebnisse der deuterierten Matrix und Emitter mit Bauteilstruktur D finden sich in den Graphen 9.18g-j. Die Magnetfeldeffekte zeigen das typische Verhalten für Struktur P als auch Struktur D. Für  $|B| < 30$  mT ergibt sich eine Singulett-Triplett-Antikorrelation. Bei größeren Feldern setzt bei der Singulett-Emission ein zusätzlicher negativer Effekt ein, welcher Extrema bei etwa  $|B| = 50$  mT hervorruft. Der Magnetowiderstand ist durchgängig monoton und negativ. Die Matrixemission bleibt durchgehend positiv und zeigt keinen zusätzlichen negativen Effekt wie die Singulett-Emitteremission. Es ist somit offensichtlich, dass ein zusätzlicher Effekt nur für den dualen Emitter existiert, welcher die Matrixemission nicht beeinflusst.

Abbildungen 9.18k-n zeigen den Vergleich der Magnetfeldeffekte für das protonierte (gestrichelte Linie) und deuterierte System (durchgehende Linie) im Bereich  $|B| < 50$  mT für  $I = 1000$   $\mu$ A. Die Kurvenbreiten der Matrixemission in Abbildung 9.18k unterscheiden sich nicht merklich. Eine Aussage über die Halbwertsbreite der Emitteremission und den Bauteilwiderstand lässt sich nur schwer treffen. Zwar erscheinen die Kurven für das deuterierte System schmaler zu sein, jedoch ermöglichen die unterschiedlichen Effektamplituden keine verlässliche Vergleichbarkeit.



**Abbildung 9.18:** Magnetfeldeffekte für protonierte und deuterierte Moleküle. **a)** Elektrolumineszenzspektren der OLED mit Struktur D bei unterschiedlichen Strömen. Die farbliche Hinterlegung kennzeichnet den spektralen Integrationsbereich. **b)** Bauteilstrukturen für die protonierten (Struktur P) und deuterierten (Struktur D) Moleküle. **c) - j)** Magnetfeldeffekte der CBP-Matrixemission, Singulett- und Triplett-Emission der dualen Emitters sowie Widerstand für  $|B| < 240$  mT. **k) - n)** Vergleich zwischen deuterierten und protonierten Emitters für  $|B| < 50$  mT.

## Diskussion

Die Resultate sind ernüchternd. Es ist kein eindeutiger Einfluss der Hyperfeinwechselwirkung auf die Linienform zu erkennen. Es ist fragwürdig, warum bestimmte Emmitter einen Isotopeneffekt zeigen (DOO-PPV) und andere nicht (Alq<sub>3</sub>). Im Bezug auf die Kernspins lassen sich DOO-PPV bzw. Alq<sub>3</sub>, DB-Pz und CBP unterscheiden. Während die Kernspinmomente des Polymers DOO-PPV nur vom Wasserstoff stammen, so besitzen Alq<sub>3</sub>, DB-Pz als auch CBP zusätzlich andere Atome mit einem Kernspin: Aluminium und Stickstoff. Die magnetischen Momente können durch die Formel

$$\mu = \gamma_N \hbar I \quad (9.2)$$

beschrieben werden mit  $\gamma_N$  dem gyromagnetischen Verhältnis und  $I$  dem Kernspin. Tabelle 9.1 fasst die relevanten Atome und Eigenschaften zusammen. Der Isotopeneffekt durch Deuterierung kann nur dann auftreten, wenn die Kopplung der Elektronen mit den Kernspins primär mit den Wasserstoffatomen stattfindet. Für das Polymer DOO-PPV ist dies zwangsweise gegeben. Für Alq<sub>3</sub>, DB-Pz und CBP jedoch nicht. Yu *et al.* berechneten mit der Dichtefunktionaltheorie die effektiven Hyperfeinfelder für Elektron und Loch diverser Polymere und kleiner Moleküle.<sup>95</sup> Tabelle 9.2 zeigt die Werte für DOO-PPV und Alq<sub>3</sub>. Das Verhältnis für  $B_{\text{Hyp}}$  zwischen protonierten und deuterierten Emmitter beträgt für DOO-PPV etwa 4, für Alq<sub>3</sub> nur etwa 1,3. Der geringe Unterschied für Alq<sub>3</sub> erklärt, wieso für dieses Molekül kein signifikanter Isotopeneffekt gefunden wurde.<sup>132,133</sup> Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Hyperfeinwechselwirkung als Ursache der Singulett-Triplett-Antikorrelation ausgeschlossen werden kann.

Der duale Emmitter DB-Pz als auch die Matrix CBP besitzen neben Wasserstoff auch Stickstoff, welcher zum Hyperfeinfeld beiträgt. Es ist also wahrscheinlich, dass die Abwesenheit des Isotopeneffekts durch eine zu geringe Änderung der Hyperfeinfelder erklärt werden kann. Rechnungen wie sie Yu *et al.* durchgeführt haben, wären in der Lage dies zu analysieren. Die dualen Emmitter brauchen jedoch den Stickstoff für die Spin-Bahn-Wechselwirkung um Phosphoreszenz zu generieren. Alternativ müssen duale Emmitter auf Basis von Sauerstoff entwickelt werden, welches ebenfalls  $n$ -Orbitale

Atom	Kernspin I	$\gamma_N$
<sup>1</sup> H	1/2	26,8
<sup>2</sup> D	1	4,1
<sup>12</sup> C	0	
<sup>13</sup> C	1/2	6,7
<sup>14</sup> N	1	1,9
<sup>16</sup> O	0	
<sup>27</sup> Al	5/2	7,0

**Tabelle 9.1:** Kernspin und gyromagnetisches Verhältnis in ( $10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) für verschiedene Atome. Werte entnommen aus (Fuller, 1976)<sup>134</sup>.

Molekül	$B_{\text{Hyp}}$ Elektron	$B_{\text{Hyp}}$ Loch
DOO-PPV	1,36	1,41
<i>d</i> -DOO-PPV	0,34	0,35
Alq <sub>3</sub>	1,24	1,22
<i>d</i> -Alq <sub>3</sub>	0,88	1,03

**Tabelle 9.2:** Hyperfeinfelder  $B_{\text{Hyp}}$  der Radikale gegeben in Einheiten von (mT). Werte entnommen aus (Yu *et al.*, 2013)<sup>95</sup>.

beisteuern kann aber kein magnetisches Moment besitzt.

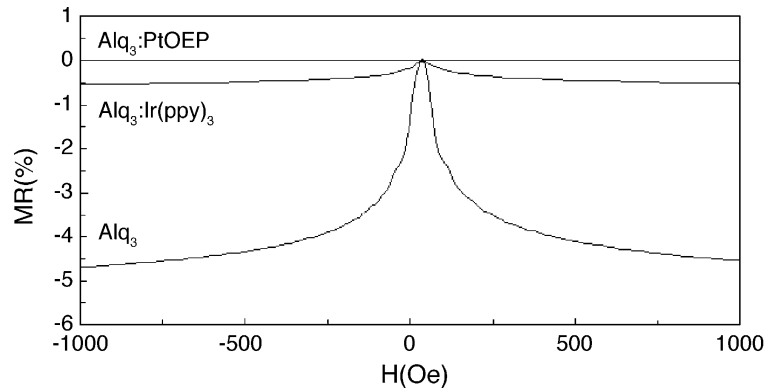
Es seien noch zwei Punkte angemerkt: Die Werte für den Parameter  $B_0$ , welche durch die Anpassung der Magnetfeldeffekte mit den Funktionen 6.1 bzw. 6.2 bestimmt werden, sind stets um ein Vielfaches größer, als die berechneten Werte (s. z. B. Tabelle 9.2). Diese Diskrepanz ist in der Literatur bekannt.<sup>135,136</sup> Schellekens *et al.* zeigten, dass die Rekombinations- und Dissoziationsraten einen markanten Einfluss auf die Kurvenform, und im speziellen auf die Kurvenbreite, haben.<sup>67</sup> Siehe hierzu Abbildung 6.10a. Ferner sei noch erwähnt, dass der Beitrag zur Hyperfeinwechselwirkung durch den Fermi-Kontakt-Term für reine  $\pi$ -Orbitale gleich Null ist, da deren Wellenfunktionen einen Nulldurchgang im Atomkern haben. Nur durch die Mischung mit  $\sigma$ -Orbitalen entsteht ein signifikanter Beitrag.<sup>137</sup> Dieser ist oftmals sogar größer als der dipolare Anteil.<sup>95</sup>

## 9.4 Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Magnetfeldeffekte

### Einführung

Die schwache Spin-Bahn-Wechselwirkung in organischen Halbleitern führt im Vergleich zu anorganischen Halbleitern zu einer langsamen Spinrelaxation, insbesondere bei Raumtemperatur. Für anorganische Systeme liegt die Raumtemperatur-Spinrelaxationszeit bei Nanosekunden<sup>138,139</sup>, bei organischen Halbleitern hingegen bei Mikrosekunden.<sup>9,10</sup> Spintronik etabliert sich entsprechend auch im Bereich organischer Halbleiter.<sup>140,141,142,143</sup> Jeder Prozess, der die Spinrelaxation antreibt, macht jedoch diesen Vorteil zunichte.

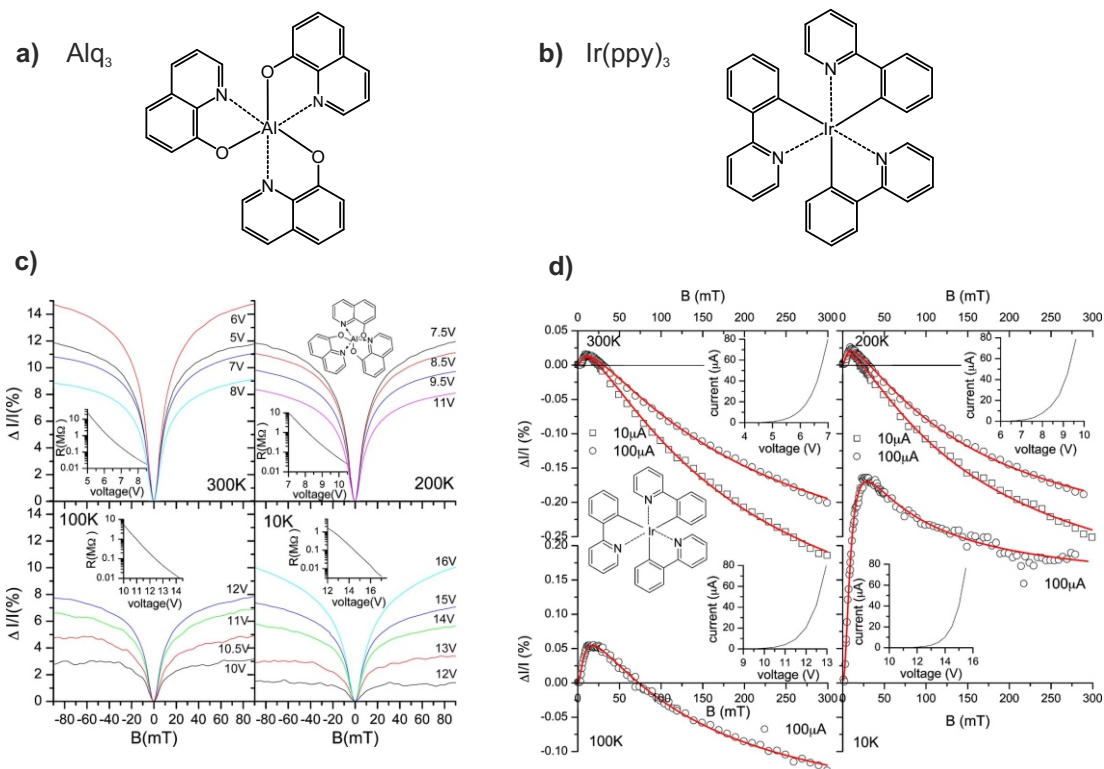
In OLEDs zeigt allgemein der Vergleich von Molekülen mit zunehmender Spin-Bahn-Wechselwirkung eine Unterdrückung der Magnetfeldeffekte,<sup>26,27,106</sup> wie z. B. in Abbildung 9.19 gezeigt. Berücksichtigt man, dass der Spin-Bahn-Term eine strukturelle Ähnlichkeit zur Hyperfeinwechselwirkung besitzt (vgl. Gleichungen 6.6 und 6.8), zeigen sich zwei gegensätzliche Gesichter der Spin-Bahn-Wechselwirkung: Einerseits kann sie durch Relaxationsprozesse den Ablauf im Radikalpaar-Modell stören,<sup>106</sup> gleichzeitig könnte sie aber auch einen zusätzlichen Mischprozess hervorrufen.<sup>26</sup> Sheng *et al.* untersuchten zwei Moleküle mit sehr ähnlicher Struktur: Alq<sub>3</sub> und



**Abbildung 9.19:** Magnetowiderstand für OLEDs mit  $\text{Alq}_3$  und unterschiedlichen Mischsystemen. Wird  $\text{Alq}_3$  mit  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  dotiert, reduziert sich der Effekt um einen Faktor zehn. PtOEP besitzt eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung als  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ , ein Magnetfeldeffekt ist nicht mehr beobachtbar. Entnommen aus (Prigodin *et al.*, 2006)<sup>106</sup>.

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ .<sup>26</sup> Die chemischen Strukturen finden sich in den Plots von Abbildung 9.20. Der metallorganische Aluminiumkomplex  $\text{Alq}_3$  fluoresziert ausschließlich, während das schwerere Iridium in  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  die Spin-Bahn-Wechselwirkung verstärkt und das Molekül dadurch phosphoresziert. Die Magnetoleitfähigkeit  $\Delta I(B)/I_0$  der OLED mit  $\text{Alq}_3$  steigt monoton bis zum Maximalwert von ca. 15% an (s. Abb. 9.20a). Für  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ , mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung, zeigt sich nach dem positivem Anstieg ein Abknicken bei etwa 20 mT mit folgender Inversion der Magnetoleitfähigkeit bis zu einer relativen Änderung von  $-0,25\%$  (s. Abb. 9.20b). Die Erklärung finden die Autoren in einem zusätzlichen Singulett-Triplett-Interkombinationsprozess, welcher durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung erfolgt.

Die starke räumliche Lokalisierung der Spin-Bahn-Wechselwirkung in den dualen Emittern aus *Teil I* erlaubt eine präzise Kontrolle der Wechselwirkung. Auch wenn die Unterschiede in ihrer Spin-Bahn-Wechselwirkung klein sind, reicht dies eventuell für einen messbaren Unterschied aus. Sollte tatsächlich ein neuer Mischprozess bei höheren Magnetfeldern auftreten, zeigen die dualen Emittter dies durch eine zusätzliche Singulett-Triplett-Antikorrelation an.



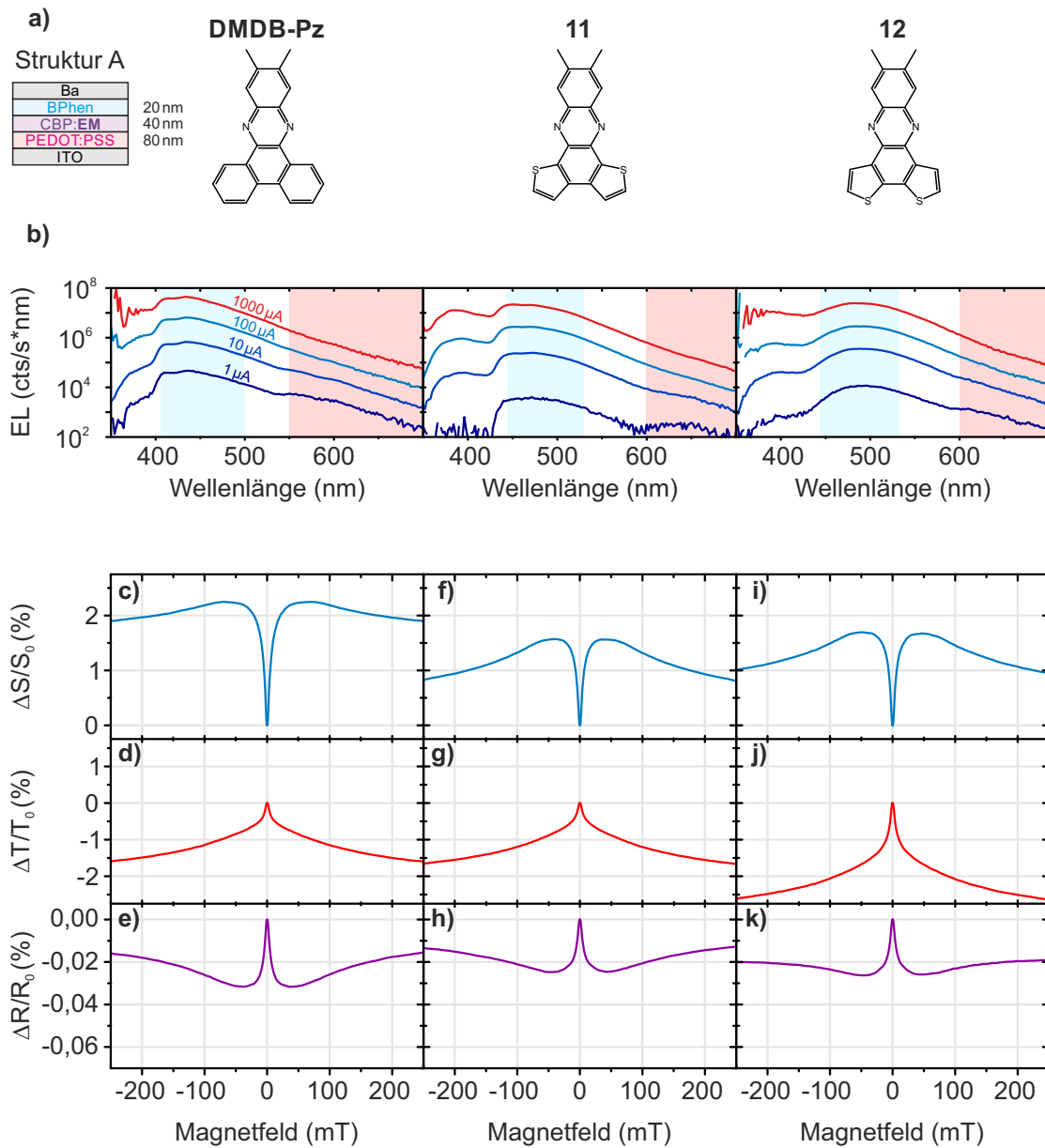
**Abbildung 9.20:** Chemische Strukturen von a)  $\text{Alq}_3$  und b)  $\text{Ir(ppy)}_3$ . Das Iridium erhöht die Spin-Bahn-Wechselwirkung. c) Magnetleitfähigkeit einer OLED mit  $\text{Alq}_3$  bei unterschiedlichen Temperaturen und Spannungen. d) Magnetleitfähigkeit einer OLED mit  $\text{Alq}_3$  bei unterschiedlichen Temperaturen und Strömen. Die Magnetleitfähigkeit zeigt in allen Messungen ein Abknicken, welches bei  $\text{Alq}_3$  nicht zu erkennen ist. Die Autoren schreiben dies der erhöhten Spin-Bahn-Wechselwirkung zu. c) und d) wurden entnommen aus (Sheng *et al.*, 2007)<sup>26</sup>.

## Messungen

Die Emittler DMDB-Pz, **11** und **12** wurden als Gast-Moleküle für OLEDs mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/CBP:Emittler(40 nm)/BPhen(20 nm)/Ba(3 nm)/Al verwendet (s. Abb. 9.21a). Nutzt man die Triplett-Lebensdauer als Indikator für die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung, so sollte diese für die Emittler in der gezeigten Reihenfolge von links nach rechts zunehmen. Die Elektrolumineszenzspektren mit den spektralen Bereichen der Filterausschnitte zeigt Abbildung 9.21b.\* Die Magnetfeldeffekte sind nur für  $I = 1000 \mu\text{A}$  gezeigt. Der vollständige Datensatz findet sich wieder im Anhang, Abbildung E.3.

\*Etwaige Artefakte der Spektren bei kurzen Wellenlängen unterhalb von 390 nm stammen von der Korrektur um die Absorbanz der Neutraldichtfilter. Diese waren bei hohen Strömen notwendig, um eine Sättigung des Detektors zu vermeiden.

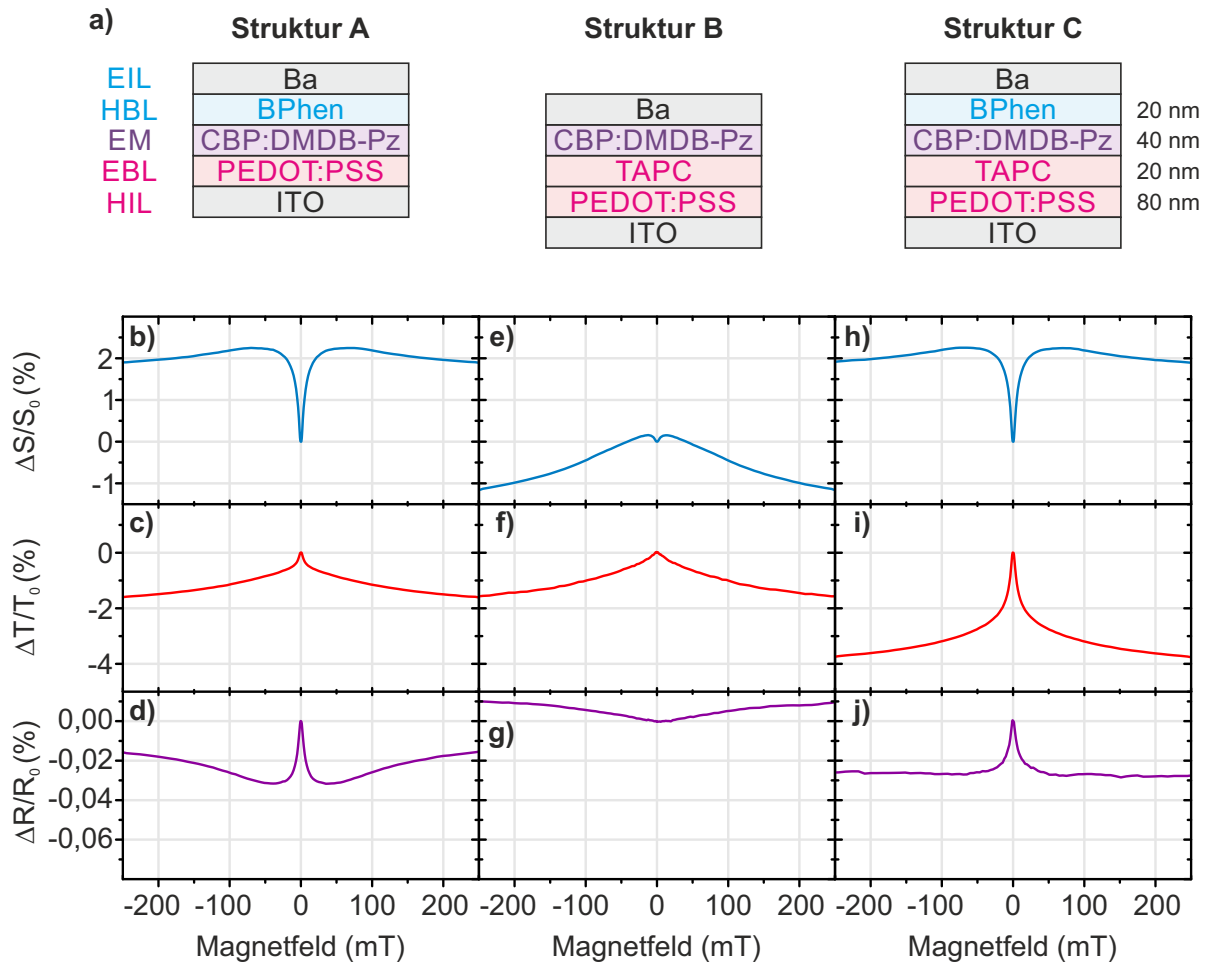




**Abbildung 9.21:** Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Magnetfeldeffekte. **a)** Verwendete Bauteilstruktur und Emittoren. Die Triplett-Lebensdauer als Maß für die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung legt nahe, dass die Wechselwirkung für die Emittoren in der dargestellten Reihenfolge von links nach rechts zunimmt. **b)** Elektrolumineszenzspektren bei unterschiedlichen Anregungsströmen. Die farbliche Hinterlegung kennzeichnet den spektralen Integrationsbereich für Singulett- und Triplett-Emission. Etwaige Artefakte der Spektren bei kurzen Wellenlängen stammen von der Korrektur um die Absorbanz der Neutraldichtefilter. **c) - k)** Magnetofluoreszenz, -phosphoreszenz und -widerstand gemessen bei 1000  $\mu\text{A}$ . Das Abknicken des Magnetowiderstands und der Magnetofluoreszenz ist in allen Bauteilen ersichtlich.

In allen Fällen zeigen die Messdaten Abb. 9.21e,h und k ein Abknicken des Magnetowiderstands. Eine emitterspezifische Änderung ist jedoch nicht ersichtlich. Es sei angemerkt, dass die Daten in Abb. 9.20 als Magnetoleitfähigkeit dargestellt sind und die Kurven im Vergleich zum Magnetowiderstand invertiert sind. Die Magnetofluoreszenz (c,f und i in Abb. 9.21) zeigt für die Emitter **11** und **12** ein ausgeprägteres Abknicken als für DMDB-Pz mit der vermeintlich geringsten Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Magnetophosphoreszenz bleibt für alle Emitter monoton und negativ (d, g und j). Ein antikorreliertes Verhalten mit der Magnetofluoreszenz ist für Felder  $|B| > 30$  mT nicht zu erkennen.

Um im Sinne des Prinzips der „versteckten Parameter“ andere Einflüsse neben der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf das Verhalten der Magnetfeldeffekte zu identifizieren, wurden DMDB-Pz-OLEDs mit unterschiedlichen Schichtstrukturen hergestellt (s. Abb. 9.22a). Im Vergleich zur Struktur A wurde entweder die Lochblockerschicht BPhen entfernt und zusätzlich TAPC als Lochinjektor eingefügt (Struktur B) oder eine Kombination aus Lochblocker- und Lochinjektorschicht verwendet (Struktur C). Der vollständige Datensatz der Magnetfeldeffekte findet sich im Anhang E Abbildung E.4. Das Ändern der Schichtstruktur von A zu B führt zu einem markanten Abknicken der Magnetofluoreszenz (vgl. b und e), sowie einer Inversion des Magnetowiderstands (vgl. d und g). Es ist keine Tendenz zu einer Singulett-Triplett-Antikorrelation für Feldstärken jenseits des Maximums bei  $|B| > 10$  mT erkennbar. Das Hinzufügen der Lochblockerschicht (BPhen) in Struktur C revidiert diesen Effekt erneut und besitzt starke Ähnlichkeiten mit den Ergebnissen für das Bauteil mit der Struktur A.



**Abbildung 9.22:** Einfluss der Schichtstruktur bei gleichbleibender CBP:DMDB-Pz-Emitterschicht. **a)** Verwendete Schichtstrukturen. *Struktur A:* PEDOT:PSS (80 nm) und BPhen (20 nm) bilden Lochinjektions- bzw. Lochblockerschicht. *Struktur B:* Die Lochblockerschicht BPhen wurde entfernt und zusätzlich 20 nm TAPC aufgedampft. *Struktur C:* Zwischen Emitterschicht und Elektrode befindet sich eine 20 nm dicke BPhen-Schicht. **b) - d)** Magnetfeldeffekte für das Bauteil mit der Struktur A. Es ist ein leichtes Abknicken der Magnetofluoreszenz und des Magnetowiderstandes bei  $|B| \approx 50$  mT zu erkennen. **e) - g)** Bei der OLED mit Struktur B nimmt die Magnetoelktrofluoreszenz bei kleinen Feldern zunächst zu, geht aber nach dem Erreichen des Maximums bei ca.  $\pm 10$  mT schnell in den negativen Bereich über. Das Triplett hingegen zeigt keinen derartigen Effekt. Es ist keine Tendenz zur Antikorrelation für Felder größer 10 mT erkennbar. Der Magnetowiderstand ist im Vergleich zu Struktur A monoton positiv. **h) - j)** Die zusätzliche BPhen-Lochblockerschicht kehrt den Effekt wieder um. Die Magnetfeldeffekte sind ähnlich zu jenen des Bauteils mit Struktur A.

## Diskussion

Die gezeigten Messdaten ergeben keine Evidenz, dass das Abknicken von Magnetowiderstand und -fluoreszenz von einem zusätzlichen Mischprozess stammt. Hierfür müsste das Triplett eine entsprechende Antikorrelation aufzeigen, welche nicht zu beobachten ist. Die Veränderung der Bauteilstruktur kann zu einer Umgewichtung der Ladungsträgerbalance führen und daraus folgend eine Umkehrung des Magnetowiderstands von negativ zu positiv.<sup>123</sup>

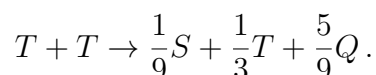
Weiterführende Untersuchungen sind notwendig, um die Rolle der Spin-Bahn-Wechselwirkung für die Magnetfeldeffekte zu analysieren. 2013 nutzten Nuccio *et al.* Alq<sub>3</sub> als molekulares Grundgerüst und substituierten das Aluminiumatom durch eine Reihe von schwereren Komponenten wie Al, Ga, In und Bi.<sup>144</sup> Durch diese Methode konnte der Zusammenhang zwischen Spin-Bahn-Wechselwirkung und dem *monomolekularen* Spinrelaxationsprozess ausgearbeitet werden welcher speziell für den spinpolarisierten Ladungstransport<sup>145</sup> oder Spinstrom<sup>140</sup> von Interesse ist. Ein derartiger Ansatz sollte auch hier möglich sein.

Da die spinsensitiven Emitter in einer sehr niedrigen Konzentration von ein Prozent in das Wirtssystem eingebracht werden können, sollten die Auswirkungen auf den Ladungstransport nicht derart markant ausfallen, als beim vollständigen Austausch der aktiven Emitterschicht. Zusätzlich kann durch eine entsprechende Anordnung von funktionellen Schichten die Lage der Rekombinationszone definiert werden.<sup>146</sup>

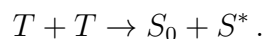
## 9.5 Untersuchungen zur Triplett-Triplett-Annihilation mit dualen Emittlern

### Einführung

Ein häufig erwähnter Mechanismus im Zusammenhang mit Magnetfeldeffekten ist die Triplett-Triplett-Annihilation (TTA).<sup>74,127,147,148,149</sup> Aus zwei Triplett-Zuständen können mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten kohärente Spinzustände mit einer Singulett-, Triplett- oder Quintett-Multiplizität entstehen<sup>150,151</sup>



Erlauben die Energieniveaus der Moleküle, dass die Energie der beiden initialen Triplets identisch mit der eines angeregten Singulett-Zustandes ist, so kann die gesamte Energie auf ein einzelnes Molekül im angeregten Singulett-Zustand übertragen werden, während das zweite Molekül in den Singulett-Grundzustand abgeregt wird



Diese *Hochkonvertierung* kann z. B. in organischen Photovoltaikbauteilen die nahe Infrarotstrahlung nutzbar machen.<sup>152</sup> Im Bezug auf die Magnetfeldeffekte in OLEDs könnte die beobachtete Singulett-Triplett-Antikorrelation der dualen Emitter auch durch

solch einen Prozess erklärt werden.

Ein Ratenmodell ermöglicht die Simulation des Einflusses der Triplett-Triplett-Annihilation auf das Zustandsgleichgewicht, indem die Ratengleichung für die Triplett-Dichte  $T(t)$  im Bauteil

$$\frac{dT(t)}{dt} = -k_{\text{dec}}^{\text{T}} T(t) + k_{\text{gen}}^{\text{T}} I - \frac{1}{2} k_{\text{TTA}} T^2(t)$$

und die damit korrelierende Phosphoreszenz für den stationären Fall  $dT(t)/dt = 0$  gelöst wird. Die Parameter entsprechen der Triplett-Zerfallsrate  $k_{\text{dec}}^{\text{T}}$ , gebildet aus der Summe von strahlenden und nichtstrahlenden Übergängen, der Triplett-Erzeugungsrate  $k_{\text{gen}}^{\text{T}}$  von Triplett-Zuständen, dem Strom  $I$ , unter der Annahme, dass die Ladungsträgerdichte im Bauteil mit dem injizierten Strom korreliert und der Triplett-Triplett-Annihilationsrate  $k_{\text{TTA}}$ . Als Lösung ergibt sich

$$T = \frac{\sqrt{k_{\text{dec}}^{\text{T}} + 4k_{\text{TTA}} k_{\text{gen}}^{\text{T}} I} - k_{\text{dec}}^{\text{T}}}{2k_{\text{TTA}}}.$$

Die Dichte der Singulett-Zustände im Bauteil beschreibt die Ratengleichung

$$\frac{dS(t)}{dt} = -k_{\text{dec}}^{\text{S}} S(t) + k_{\text{gen}}^{\text{S}} I + \frac{1}{2} \eta_{\text{TTA}} k_{\text{TTA}} T^2(t) \quad (9.3)$$

mit einem  $TT \rightarrow S$ -Konvertierungseffizienzfaktor  $\eta_{\text{TTA}}$ . Für die vereinfachte Annahme, dass die Triplett-zu-Singulett-Konvertierung klein ist, kann das Verhältnis zwischen Triplett- und Singulett-Emissionsintensität im Gleichgewicht genähert werden zu

$$\frac{\text{Int}[S]}{\text{Int}[T]} \propto \sqrt{I}. \quad (9.4)$$

Die Triplett-Emissionsintensität flacht im Vergleich zur Singulett-Emissionsintensität wurzelförmig ab. Wie sich in den Spektren der Elektrolumineszenz bereits zeigte (s. z. B. Abb. 4.14b-d), existiert zwischen Singulett- und Triplett-Emissionsintensität ein nichtlinearer Zusammenhang in Abhängigkeit der Stromstärke, was ein Indikator für Triplett-Triplett-Annihilation ist.

Im stationären Fall ist eine Zuordnung der Beobachtungen zur Triplett-Triplett-Annihilation nicht möglich, da diese von anderen Triplett-Interaktionen, z. B. Triplett-Polaron-Wechselwirkung, überlagert werden.<sup>76,112,123,153</sup> Zeitaufgelöste Messungen sollen hierfür eine bessere Einsicht liefern. Wegen der quadratischen Abhängigkeit der Annihilation von der Triplett-Dichte (s. Gl. 9.3) ergibt sich für einen monoexponentiellen Triplett-Zerfall eine Singulett-Zerfallsdynamik mit einem ebenfalls monoexponentiellen Zerfall allerdings mit der halben Lebensdauer des Triplets ( $\tau_S = \frac{1}{2}\tau_T$ ). Es ist gängigerweise akzeptiert, die Triplett-Triplett-Annihilation durch die verzögerte Singulett-Emission zu identifizieren, welche oftmals eine Lebenszeit in der Größenordnung von Mikrosekunden aufweist.<sup>150</sup> In organischen LEDs muss aber berücksichtigt werden, dass erstens das

Singulett eine verzögerte Emission durch Fallenzustände und thermische Aktivierung zeigen kann und zweitens, dass das Triplett in den ersten Millisekunden des Zerfalls nicht monoexponentiell abfällt (s. Lebenszeitmessungen in Abb. 4.6 oder 4.13). Daher müssen Zeitskalen betrachtet werden, in denen die Prozesse auf kurzer Zeitskala ( $< 5$  ms) bereits keinen Beitrag mehr liefern. Wegen der sehr langen Triplett-Lebenszeit der dualen Emittler von  $\approx 100$  ms ist eine derartige Separation jedoch nahezu einzigartig und problemlos möglich.

## Messungen

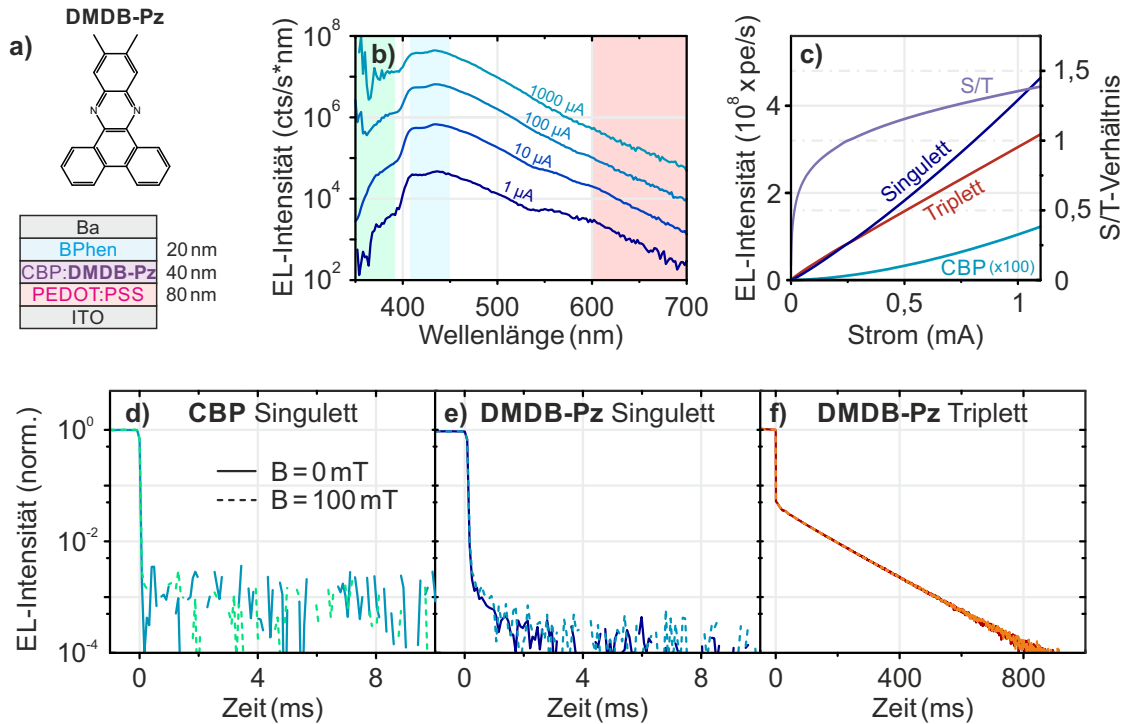
Die Messungen an einer OLED mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/CBP:DMDB-Pz(40 nm)/BPhen(20 nm)/Ba(3 nm)/Al sollen den Einfluss einer eventuellen Triplett-Triplett-Annihilation auf die Magnetfeldeffekte genauer analysieren. Abbildungen 9.23a und b zeigen nochmals die Struktur, sowie das typische, stromabhängige Elektrolumineszenzspektrum. Eine OLED mit einer 40 nm dünnen Emitterschicht ermöglicht das Berücksichtigen einer möglichen Hochkonvertierung der Triplett-Zustände des dualen Emitters in Singulett-Zustände der CBP-Matrix. Abbildung 9.23c zeigt die stromabhängige Elektrolumineszenzintensität der drei unterschiedlichen Komponenten: CBP-Singulett sowie DMDB-Pz-Singulett- und DMDB-Pz-Triplett-Emission. Die Singulett-Intensitäten von CBP sowie von DMDB-Pz steigen schneller als linear mit dem Strom an. Zusätzlich ist in Abbildung 9.23c das Singulett-zu-Triplett-Verhältnis der Emittieremission eingezeichnet und zeigt tatsächlich eine wurzelähnliche Funktionalität wie nach Gleichung 9.4 zu erwarten ist.

Abbildungen 9.23d-f zeigen die transiente Elektrolumineszenz für gepulste Anregungen mit 9,2 V ( $I \approx 1000$   $\mu$ A). Dabei wurden abwechselnd jeweils zwei Messungen bei  $B = 0$  mT (durchgezogene Linie) und zwei Messungen bei  $B = 100$  mT (gestrichelte Linie) durchgeführt und gemittelt. Die Lumineszenz der CBP-Emission fällt sofort auf Rauschniveau ab. Die DMDB-Pz-Singulett-Emission zeigt eine verzögerte Fluoreszenz. Eine Kurvenanpassung mit einem monoexponentiellen Modell ergibt eine Lebenszeit von 0,53 ms (nicht eingezeichnet).

## Diskussion

Keine der drei Elektrolumineszenzkomponenten in Abbildung 9.23d-f zeigt eine magnetfeldabhängige Änderung der Zerfallskinetik. Die Lebenszeit der verzögerten DMDB-Pz-Singulett-Emission beträgt nur einen Bruchteil der Triplett-Lebenszeit. Sie kann daher kein Produkt der Triplett-Zustände sein.

Ferner beträgt der Anteil der verzögerten Fluoreszenz etwa 0,1% - 1,0% der prompten Emission (s. Abb. 9.23e). Da die Magnetoelktrolumineszenz einen Effekt im Bereich von ein bis zwei Prozent zeigt (s. Abb. 9.22), müsste, sofern der Effekt durch Triplett-Triplett-Annihilation entsteht, sich die Amplitude der verzögerten Singulett-Emission um mindestens 100% ändern. Die vollständige Abwesenheit einer



**Abbildung 9.23:** Messungen zur Triplett-Triplett-Annihilation. **a)** Bauteilstruktur und verwendeter dualer Emittor. **b)** Typisches Elektrolumineszenzspektrum des Bauteils in Abhängigkeit des Stroms. Die Triplett-Intensität wird im Vergleich zur Singulett-Emission bei höheren Strömen schwächer. **c)** Stromabhängige Elektrolumineszenzintensitäten der CBP- und DMDB-Pz-Farbkomponenten nach spektraler Integration mittels optischer Filter. Die spektralen Bereiche sind in **b)** farbig hinterlegt. Zusätzlich ist das Singulett-zu-Triplett-Verhältnis der DMDB-Pz-Emission eingezeichnet. **d) - f)** Transiente Emission der spektralen Komponenten gemessen nach einem 9,2 V-Anregungspuls. Diese Spannung entspricht einem Strom von 1000  $\mu$ A. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Messungen ohne und die gestrichelten Linien den Messungen mit einem Magnetfeld von 100 mT.

Änderung jedoch schließt die Triplett-Triplett-Annihilation als mögliche Erklärung für die Singulett-Triplett-Antikorrelation gänzlich aus.

## 9.6 Magnetfeldeffekte unter optischer Anregung: Magnetophotolumineszenz

### Einführung

Die angeregten Triplett-Zustände werden in den OLEDs durch zwei Prozesse bevölkert: Die Elektron-Loch-Rekombination und durch die  $S_1 \rightarrow T_1$ -Interkombination der Exzitonen. Werden die Emittormaterialien jedoch optisch angeregt, kann die Elektron-

Loch-Rekombination als primäre Ursache der Magnetfeldeffekte ausgeschlossen werden. Abbildung 4.14 zeigte, dass DMDB-Pz auch unter optischer Anregung dual emittiert. In diesem Abschnitt soll der Magnetfeldeffekt für exzitonische Zustände untersucht werden, welcher unter Umständen einen zusätzlichen Beitrag neben Transport- und Radikalpaar-Prozessen liefert.

## Messungen

Hierzu werden der Emitter DMDB-Pz und PMMA als Matrix\* im Gewichtsverhältnis 3:97 vermengt und mit Toluol zu einer Lösung mit einer Konzentration von  $20 \text{ mg mL}^{-1}$  vermischt. Ein Quarzglas mit den gleichen Abmessungen wie die OLED Glassubstrate wurde rückseitig mit Silber bedampft, die Lösung dann auf die Vorderseite des Quarzglases getropft. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt eine PMMA:DMDB-Pz Schicht von  $4 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ . Das Photolumineszenzspektrum unter optischer Anregung wurde bereits in Abbildung 4.14a gezeigt. Die Probe wurde im Versuchsaufbau nach Abb. 7.6 an der Stelle einer OLED montiert. Ein 376 nm dichroitischer Langpassspiegel an der Position **Di1** lenkt das Licht der UV-LED mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{UV-LED}} = 365 \text{ nm}$  auf die Probe und blockiert gleichzeitig das von der Probe reflektierte Anregungslicht. Zusätzlich schneidet ein 409 nm Langpassfilter vor dem Strahlteiler **Di2** übrige Anteile des Anregungslichts heraus.

Abbildung 9.24 zeigt die Magnetophotolumineszenz des Singulett- und Triplett- bei unterschiedlichen Anregungsleistungen durch die UV-LED (a-d), sowie die Singulett-Triplett-Korrelationsplots (e-h). Die Anregungsleistung bezieht sich auf die dissipierte Leistung der UV-LED und nicht auf die optische Strahlungsleistung am Ort der Probe. Es zeigt sich tatsächlich ein Magnetfeldeffekt, welcher das Triplett deutlich stärker betrifft als das Singulett. Die Triplett-Emission zeigt bei niedrigen Leistungen von 3,1 mW und 32 mW einen monotonen positiven Effekt (s. Abb. 9.24a und b). Der Singulett-Triplett-Korrelationsplot zeigt durch die positive Steigung eine Korrelation zwischen beiden Spinzuständen (s. Abb. 9.24e und f). Nimmt die Anregungsleistung zu, so geht die positive Korrelation in eine Antikorrelation über (s. Abb. 9.24g und h). Zusätzlich findet sich mit zunehmender Anregungsleistung eine weitere Feinstruktur in der Magnetophosphoreszenz im Bereich von  $\pm 10 \text{ mT}$  (s. Abb. 9.24c und d). Dieser Bereich ist in Abbildung 9.25 nochmals mit höherer Auflösung dargestellt. Im Singulett-Kanal ist kein entsprechender Effekt detektierbar<sup>†</sup>. Ferner scheint die Magnetophosphoreszenz bei hohen Anregungsleistungen um etwa  $\pm 50 \text{ mT}$  stärker abzuflachen.

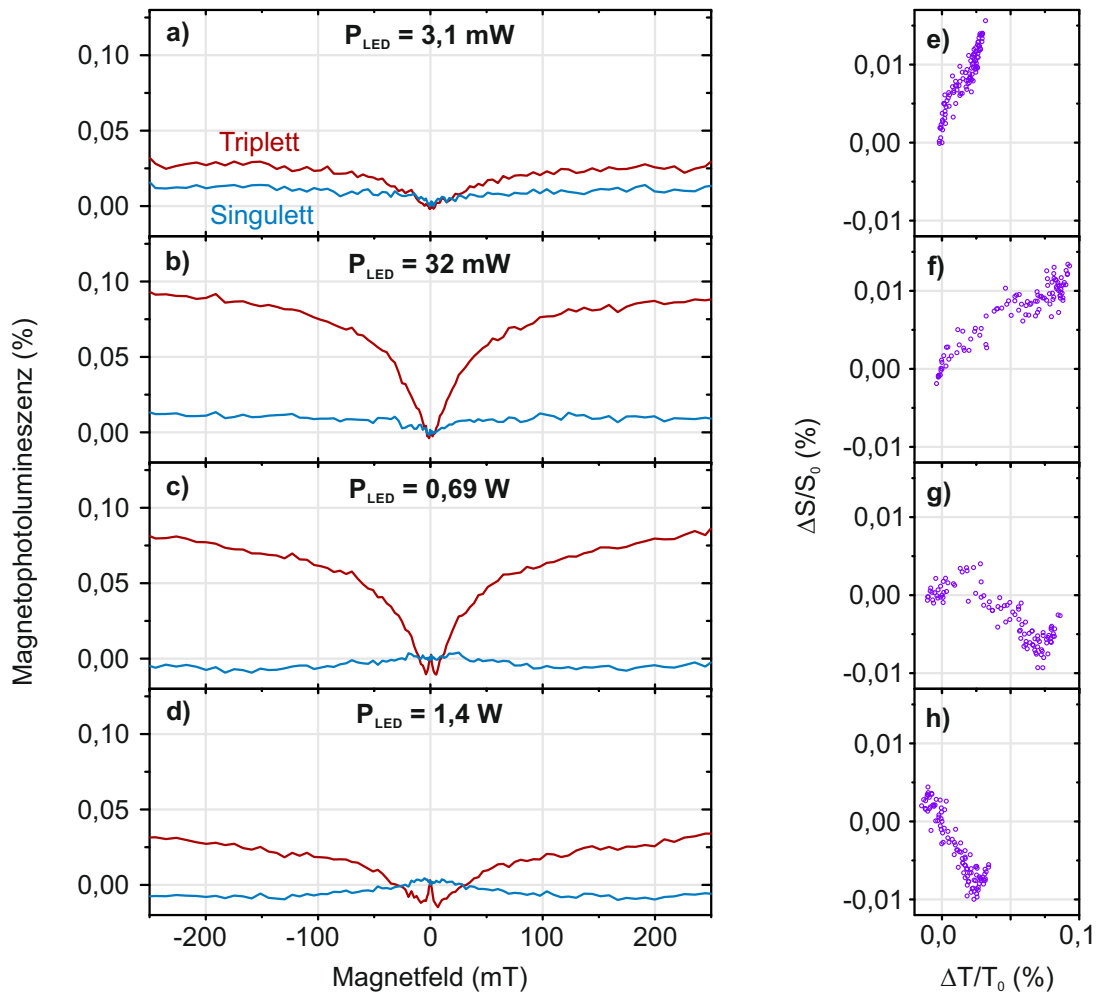
Um einen Effekt durch Degradation auszuschließen, wurde die Magnetophotolumineszenz in einer Dauerschleife aufgenommen. In einem Zeitverlauf von 40 Stunden ließ sich keine signifikante Änderung erkennen (Ergebnis nicht abgebildet).

---

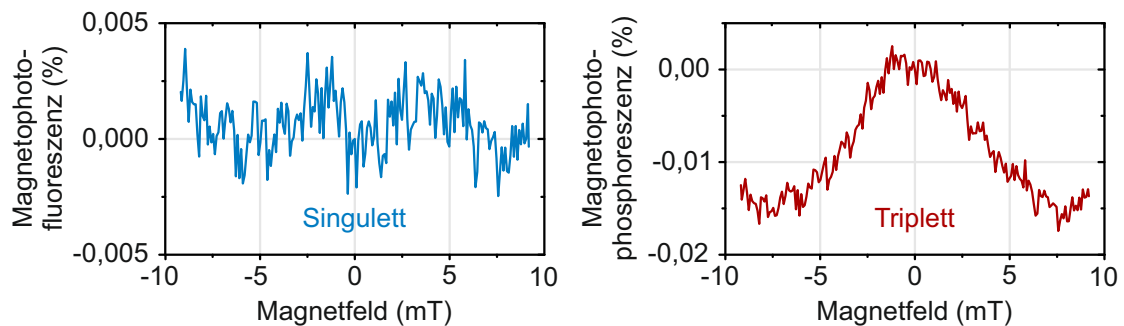
\*CBP kann hier nicht als Matrix verwendet werden, da sich die Absorptionsspektren von DMDB-Pz und CBP überlagern. Unter optischer Anregung emittiert CBP deutlich stärker als DMDB-Pz.

<sup>†</sup>Die Helligkeit der Probe war bei allen Messungen ausreichend hell. Das Auftreten des Niederfeldefekts ist daher nicht durch ein zu geringes Signal-Rausch-Verhältnis der Messung zu erklären.

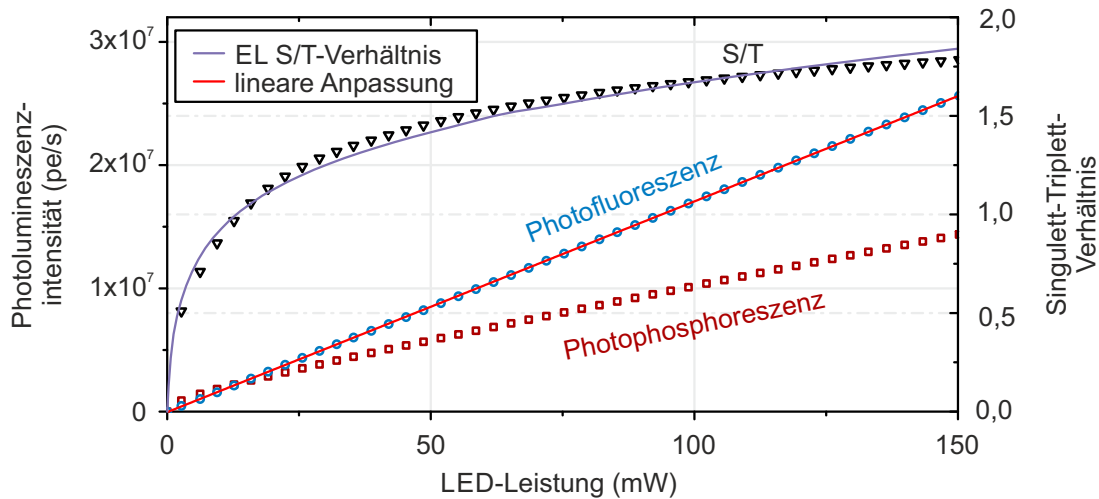




**Abbildung 9.24:** a) - d) Magnetophotofluoreszenz und -phosphoreszenz von DMDB-Pz eingebettet in PMMA bei unterschiedlichen Anregungsleistungen. e) - h) Korrelationsplots zeigen den Zusammenhang zwischen Magnetophotofluoreszenz und -phosphoreszenz. Mit zunehmender Anregungsleistung erfolgt ein Übergang von einer positiven Korrelation zu einer Antikorrelation.



**Abbildung 9.25:** Niederfeldeffekt in der Magnetophotofluoreszenz und -phosphoreszenz.



**Abbildung 9.26:** Singulett- und Triplett-Emission (blaue Punkte bzw. rote Quadrate, linke y-Achse), sowie deren Quotient (schwarze Dreiecke, rechte y-Achse) unter optischer Anregung in Abhängigkeit von der LED-Leistung. Zusätzlich ist das Singulett/Triplett-Verhältnis unter elektrischer Anregung aus Abb. 9.23c eingezeichnet (lila Kurve). Die Kurve wurde in beiden Dimensionen beliebig skaliert und dient nur zum Vergleich der Kurvenform. Es zeigt sich eine starke Ähnlichkeit. Die rote Linie ist eine lineare Anpassung der Singulett-Emission und zeigt eine perfekte Übereinstimmung. Das Triplett hingegen nimmt nicht linear zu.

Abbildung 9.26 zeigt die Photolumineszenzintensitäten in Abhängigkeit der LED-Leistung. Die Photofluoreszenz steigt linear mit der Anregungsleistung an, die Photophosphoreszenz hingegen zeigt keine einfache lineare Abhängigkeit. Das Verhältnis zwischen Singulett und Triplett (schwarze Kurve, rechte y-Achse) zeigt näherungsweise denselben Verlauf, wie das Singulett-Triplett-Verhältnis für die organische LED unter elektrischer Anregung in Abbildung 9.23c. Diese wurde zum Vergleich skaliert und in Abbildung 9.26 mit eingezeichnet (violette gestrichelte Linie, rechte y-Achse).

## Diskussion

Während in organischen LEDs die Triplets initial durch die unkorrelierte Injektion von Spin- $1/2$ -Ladungsträgern erzeugt werden, ermöglicht die hohe Interkombinationsrate der dualen Emittoren auch unter optischer Anregung das Konzept der Spinspektroskopie anzuwenden.

Die Messdaten in Abbildung 9.24 zeigen, dass unter optischer Anregung primär der Triplett-Zustand vom Magnetfeld beeinflusst wird. Diese Beobachtung legt den Triplett-Mechanismus als mögliche Ursache nahe. Eine Änderung der Triplett-Lebenszeit in Abhängigkeit des Magnetfeldes ist in den transienten Messungen Abb. 9.23f nicht erkennbar. Jedoch reicht hierbei die Auflösung nicht aus, um derart kleine Änderungen

wie in Abb. 9.24 zu identifizieren. Anstatt die Lebenszeit als Maß zu verwenden, können die E- und D-Parameter der Emitter verwendet werden. Eine systematische Untersuchung ist mit den unterschiedlichen dualen Emittlern möglich, indem die charakteristischen Merkmale der Magnetfeldeffekte unter optischer Anregung mit den E- und D-Parametern aus den EPR-Messungen verglichen werden (siehe Tabelle 4.1). Die Variation der Werte um teilweise einen Faktor drei sollte groß genug sein, um etwaige Unterschiede zu identifizieren. Ein weiterer großer Vorteil der Messungen unter optischer Anregung ist die Einfachheit des Systems, da im Vergleich die Magnetfeldeffekte von OLEDs stark von der Bauteilstruktur abhängig sind (s. Abb. 9.22).

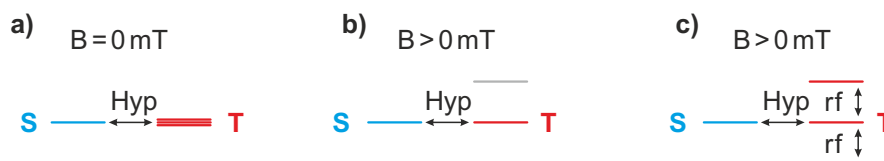
Die Tatsache, dass die Singulett-zu-Triplett-Verhältnisse unter optischer und elektrischer Anregung ähnliche Funktionalitäten aufzeigen, wirft neue Fragen auf. Die Dämpfung (engl. *roll-off*) der Kurve wurde unter elektrischer Anregung der Triplett-Triplett- bzw. der Triplett-Polaron-Annihilation zugeordnet. Der lineare Verlauf der Photofluoreszenz in Abhängigkeit der Anregungsleistung schließt die Triplett-Triplett-Annihilation aus, da ansonsten die Funktion schneller als linear ansteigen müsste. Eine plausible Erklärung hierfür bleibt ausstehend.

## 9.7 Elektronenspinresonanz schwachgebundener Radikalpaare

### Einführung

Bisher wurden die spinchemischen Reaktionsrouten durch statische Magnetfelder beeinflusst. Die Veränderung des lokalen Magnetfelds führt zu einer Polarisierung der Endprodukte. Eine Möglichkeit, die Elektronenspins direkt zu manipulieren, bietet die Elektronenspinresonanz. Dieses Konzept wurde bereits im Abschnitt 4.2 auf exzitonische Triplett-Zustände angewandt. Hierbei wird z. B. die Absorption bzw. Emission der Hochfrequenzstrahlung als Messgröße verwendet (s. Abb. 4.8b), welche von der ungleichmäßigen Be- und Entvölkerung der Triplett-Zustände durch unterschiedlich starke Spin-Bahn-Wechselwirkung rührt. Die geringen Differenzen der Besetzungswahrscheinlichkeiten sowie die Relaxationsprozesse sind limitierende Faktoren, weshalb diese Experimente mit gepulster Anregung und bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden.

In dieser Arbeit sind die Radikalpaare in den OLEDs die Zustände von Interesse. Die ungleichmäßige Bevölkerung der Spinzustände entsteht durch den Unterschied in den Rekombinations- und Dissoziationsraten für Singulett- und Triplett-Radikalpaare. Die Hyperfeinwechselwirkung und Relaxationsprozesse verursachen ein Durchmischen der Zustände und führen das System in das thermische Gleichgewicht über. Jedoch lässt sich die Hyperfeinwechselwirkung durch schwache externe Magnetfelder reduzie-



**Abbildung 9.27:** Magnetfeldabhängige Energielevel und Übergänge der Radikalpaare.

- a) Ohne externes Magnetfeld sind Singulett- und Triplett-Radikalpaare energetisch entartet. Die Hyperfeinwechselwirkung koppelt und durchmischt alle vier Spinzustände.  
 b) Ein externes magnetisches Feld, welches das Hyperfeinfeld übersteigt, unterbindet alle Mischungen außer  $S \leftrightarrow T_0$ .  
 c) Resonante Hochfrequenzstrahlung kann einzelne Elektronenspins umdrehen, so dass eine Mischung innerhalb der Triplett-Zustände wieder angetrieben wird.

ren und die Spinrelaxation ist in den dualen Emittlern sehr langsam. Eine resonante Hochfrequenzstrahlung mit der Frequenz

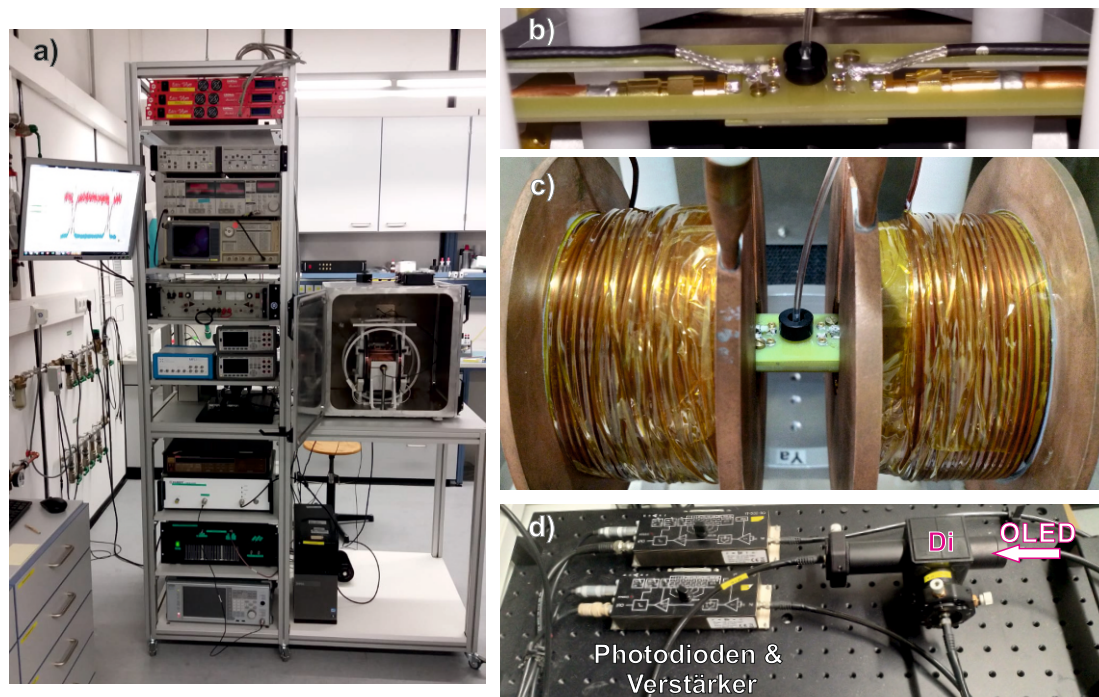
$$f_{\text{rf}} = \frac{g\mu_B B}{h}, \quad (9.5)$$

welche der Energiedifferenz zwischen zwei Zeeman aufgespaltenen Spinzuständen entspricht, induziert einen Spinumkehrprozess und folglich erneut eine Mischung innerhalb der Triplett-Mannigfaltigkeit (s. Abb. 9.27). Änderungen im Verhältnis zwischen Singulett- und Triplett-Radikalpaaren bilden sich direkt in der Antikorrelation von Fluoreszenz und Phosphoreszenz ab.

1985 konnten Saik *et al.* die Singulett-Triplett-Interkombination auf dem Level der Radikalpaare durch optische Detektion von Fluoreszenz und Phosphoreszenz unter Magnetresonanz beobachten.<sup>154</sup> Die Radikalpaare wurden durch Radiolyse von para-Terphenyl in Lösung erzeugt. Jedoch konnten die Triplett-Zustände von para-Terphenyl nicht direkt gemessen werden, sondern erst nach einem Energietransfer auf das phosphoreszente Diacetyl. Die simultane Detektion von Fluoreszenz und Phosphoreszenz vom *selben Emitter* gelang zuerst Kraus *et al.* im Jahr 2017 an einer OLED.<sup>155</sup> Die Messungen erfolgten unter kontinuierlicher Anregung und bei Raumtemperatur. Als dualer Emitter diente das Polymer poly(para-phenylene) (PhLPPP). Geringste Mengen von kovalent gebundenem Palladium, welches von der Synthese stammt, ermöglichen die Phosphoreszenz durch den Schweratomeffekt.<sup>156</sup> Die dualen Emitter aus *Teil I* hingegen sind vollständig frei von Metallen. Folgend soll das Verhalten der Singulett- und Triplett-Population unter dem Einfluss von Spinresonanz untersucht werden.

## Messungen

Der ehemalige Doktorand M.Sc. Hermann Kraus hat den Aufbau für Resonanzexperimente entworfen und konstruiert (s. Abb. 9.28). Die folgenden Messungen wurden von M.Sc. Tobias Grünbaum und B.Sc. Sebastian Milster durchgeführt.

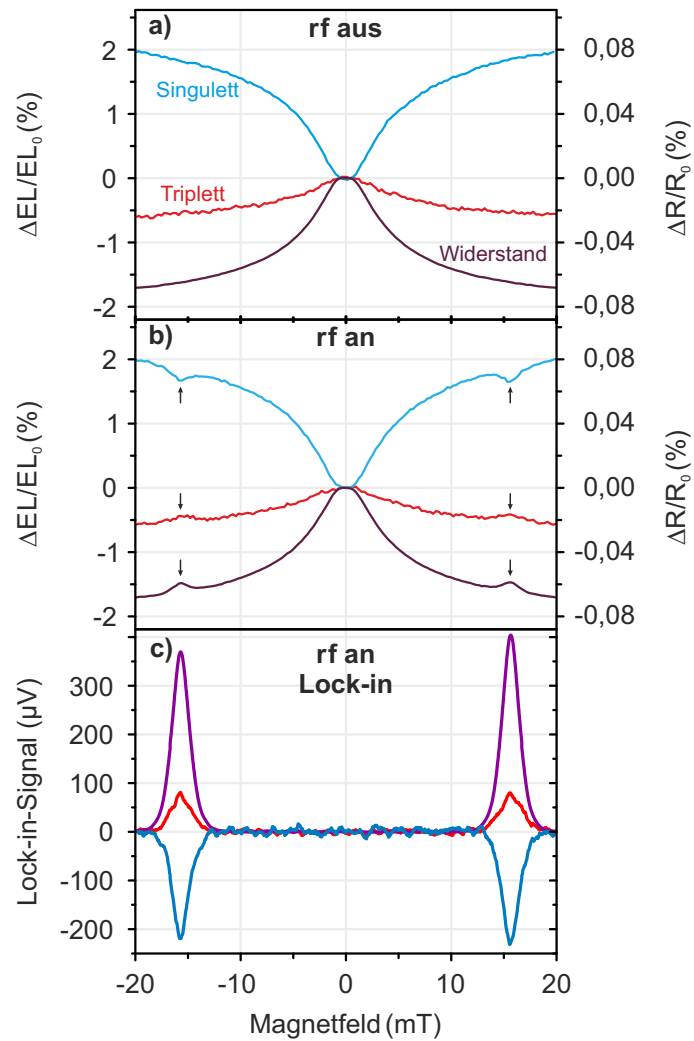


**Abbildung 9.28:** a) Bild des experimentellen Aufbaus für Resonanzexperimente. Rechts befindet sich die Probenkammer. Im Instrumentenrack befinden sich Spulentreiber, Multimeter und Lock-in-Verstärker. b) Koplaraner Streifenleiter, welcher das resonante Hochfrequenzfeld erzeugt. Die OLED ist auf der Unterseite befestigt. Das emittierte Licht wird auf der Oberseite durch einen optischen Wellenleiter aufgesammelt und zu den optischen Elementen außerhalb der Probenkammer weitergeleitet. c) Koplaraner Streifenleiter zwischen den Magnetspulen, welche das statische Magnetfeld erzeugen. d) Optische Komponenten zur Signaldetektion. Das Licht der OLED (Pfeil) wird über den optischen Wellenleiter auf den dichroitischen Spiegel (**Di**) gerichtet. Zusätzliche optische Filter trennen das Spektrum der OLED in zwei Komponenten. Die Messung der Teilintensitäten erfolgt über Photodioden mit Verstärkern.

### Duale Emitter

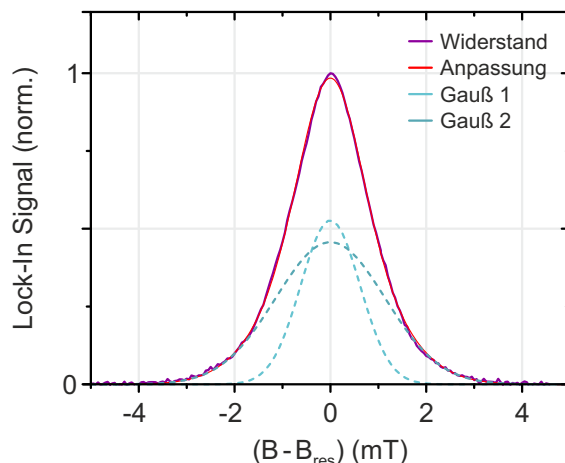
Eine OLED mit der Struktur\* ITO/PEDOT:PSS/mCP:DMDB-Pz(40 nm)/BPhen(20 nm)/Ba(3 nm)/Al wird auf dem koplaren Streifenleiter befestigt und zwischen zwei Spulen montiert. Das statische Feld ist dabei parallel zur OLED-Pixelfläche ausgerichtet, das hochfrequente Feld senkrecht dazu. Die Elektrolumineszenz wird durch eine Glasfaser zu einem optischen Filtersystem geleitet, welches die spektralen Anteile der Fluoreszenz ( $\lambda_F < 500$  nm) und Phosphoreszenz ( $\lambda_P > 600$  nm) trennt. Die Komponenten werden von Photodioden detektiert und von rauscharmen Verstärkern in ein Messsignal konvertiert. Abbildung 9.29a zeigt den Magnetfeldeffekt in Elektrofluoreszenz

\*Die CBP-Matrix wurde durch 1,3-Bis(N-Carbazolyl)Benzen (mCP) ersetzt. Aus den bisherigen Daten wurden jene mit der besten Qualität gewählt. Es gibt darüber hinaus keinen spezifischen Grund für den Wechsel der Matrix.



**Abbildung 9.29:** Resonanzexperimente an OLEDs mit dualem Emittter. **a)** Magnetfeldabhängige Fluoreszenz- und Phosphoreszenz sowie Widerstand. Das externe Magnetfeld unterdrückt teilweise die hyperfeintriebene Singulett-Triplett-Mischung. Dies führt zu der bekannten Antikorrelation der Spinzustände. **b)** Magnetfeldeffekte bei unter Einwirkung von Hochfrequenzstrahlung. Die Pfeile markieren die Resonanzen. **c)** Lock-in-Messung der resonanten Magnetfeldeffekte. Durch Modulation des Hochfrequenzfeldes werden die statischen Magnetfeldeffekte unterdrückt. Gleichzeitig wird die Datenqualität verbessert. Die Messdaten wurden zur besseren Darstellung geglättet.

und -phosphoreszenz, sowie im Widerstand ohne hochfrequente Strahlung. Der Kurvenverlauf ist typisch: Mit zunehmenden Magnetfeld wird die Mischung zwischen Triplett und Singulett teilweise unterdrückt. Wird nun ein hochfrequentes Feld mit einer Frequenz von 440 MHz eingestrahlt, so zeigt sich bei einem Magnetfeld von etwa  $B = \pm 16$  mT eine Resonanz (s. Abb. 9.29b). Die resonante Mischung der Triplett-Radikalpaare, gefolgt von einer Interkombination durch die Hyperfeinwechselwirkung ( $T_0 \leftrightarrow S$ ), nähert das System an den Gleichgewichtszustand wie für  $B = 0$  an. Daher wird die Anzahl der



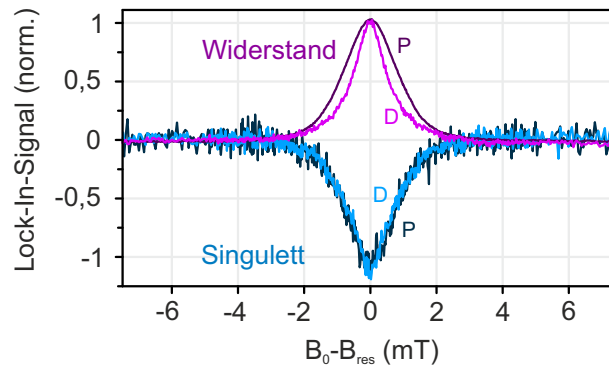
**Abbildung 9.30:** Elektrisch detektierte Magnetresonanz des Bauteilwiderstands. Die Kurve lässt sich akkurat durch die Summe von zwei Gaußfunktionen anpassen.

Singulett-Radikalpaare reduziert und die der Triplets erhöht. Der Widerstand zeigt ein deutliches Signal, welches mit dem Triplett korreliert und mit dem Singulett antikorreliert.

Die Signalqualität kann weiter verbessert werden, indem die Amplitude des hochfrequenten Feldes moduliert wird und die Messsignale über einen Lock-in-Verstärker ausgelesen werden. Statische Effekte, welche nicht mit der modulierten Anregung korrelieren, werden hierbei unterdrückt. Abbildung 9.29c zeigt die Messung unter Lock-in-Detektion. Die resonanten Effekte zeigen sich deutlich, während der statische Magnetfeldeffekt keinen Hintergrund erzeugt. Die Resonanzkurven zeigen keine Struktur. In Molekülen wechselwirken die Elektronen mit vielen Kernspins. Da diese zufällig verteilt sind, kann keine Feinstruktur aufgelöst werden. Elektron- und Lochwellenfunktionen besitzen unterschiedliche räumliche Verteilungen auf dem Molekül und wechselwirken entsprechend unterschiedlich stark mit den Kernspins. Dies zeigt sich darin, dass sich die Resonanzkurve des Widerstands aus der Lock-In-Messung 9.29c durch die Summe von zwei Gaußkurven mit unterschiedlichen Halbwertsbreiten rekonstruieren lässt (s. Abb. 9.30). Die Zuordnung der Gaußfunktionen zu Loch und Elektron kann über eine Kombination von Dichtefunktionaltheorie und Hochfeldmessungen erfolgen.<sup>157</sup>

### Isotopeneffekt der dualen Emitter

Der Vorteil der Resonanzexperimente unter Verwendung des Lock-in-Verstärkers liegt in der Unterdrückung sämtlicher statischer Magnetfeldeffekte. In Abschnitt 9.3 wurde im Vergleich zwischen protonierten und deuterierten Materialien kein Unterschied identifiziert. Ein Hindernis ist die Überlagerung mehrerer Beiträge zum Gesamtverlauf der Kurven. Resonante Experimente sollten daher in der Lage sein, diese auszublenden. Abbildung 9.31 zeigt die Resonanz von Widerstand und Singulett-Emission für ein protoniertes und deuteriertes System (Struktur P und Struktur D aus Abb. 9.18). Die Signalqualität



**Abbildung 9.31:** Resonanzkurven für Widerstand und Singulett-Emission der Bauteile mit Struktur P bzw. Struktur D aus Abbildung 9.18b. Die Kurven sind Mittelungen über jeweils min. 10 Messungen. Die Resonanzkurve des Widerstands ist für das deuterierte System schmaler als für das protonierte System. Für die Singulett-Emission ergibt sich kein Unterschied.

der Triplet-Emission war zu schlecht für eine Auswertung. Die Resonanzkurve für das deuterierte System ist schmaler als jene für das protonierte System. Für die Singulett-Emission zeigt sich jedoch kein Unterschied. Die Messungen zeigen, dass der Isotopeneffekt in den dualen Emittoren vorhanden ist, jedoch äußerst schwach.

## Diskussion

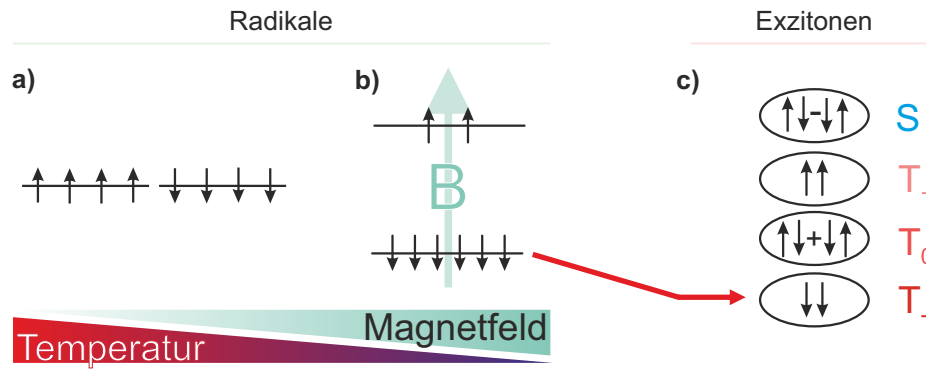
Die Magnetresonanz ist eine Methode zur gezielten Manipulation von Spins. Die dualen Emittoren sind in der Lage, diese wiederum auszulesen. Der Nachweise eines induzierten Mischprozesses gibt neue Möglichkeiten, das Radikalpaar-Modell genauer zu verstehen. Die Verwendung von Lock-in-Verstärkern entkoppelt statische von resonanten Effekten und ermöglicht so, den Isotopeneffekt der dualen Emittoren zu belegen.

## 9.8 Nachweis der Spin- $1/2$ -Ladungsträgerpolarisation erzeugt durch thermische Relaxation im Magnetfeld

### Einführung

Spintronik nutzt die Spins zur Informationsverarbeitung und -darstellung, indem die Spins mit dem elektronischen Verhalten der Bauteile verbunden werden.<sup>158</sup> Für organische Halbleiter findet sich dieses Konzept z. B. bei Spin-Ventilen (engl. *spin valves*), welches auf der Injektion und dem Transport von spinpolarisierten Ladungen beruht.<sup>159</sup> Jedoch ist die Existenz von spinpolarisierten Ladungen in diesen Bauteilen äußerst umstritten, da bisher keine Hanle-Präzession beobachtet werden konnte.<sup>140,160,161</sup> Dem gegenüber stehen der Nachweis einer messbaren Spin-Diffusionslänge durch Myonen-Spin-Rotation<sup>162</sup> und einer theoretischen Erklärung, dass die bisherigen Magnetfelder zu schwach waren, um eine Hanle-Präzession zu messen.<sup>163</sup> Duale Emittoren





**Abbildung 9.32:** Spinpolarisation durch thermische Relaxation. **a)** Ist das externe Magnetfeld klein und die Temperatur hoch, so ergibt die Boltzmann-Statistik keinen signifikanten Unterschied in den Besetzungswahrscheinlichkeiten für Spin-oben- bzw. Spin-unten-Elektronen. **b)** Bei sehr hohen Magnetfeldern und niedrigen Temperaturen ergibt sich ein spinabhängiger Besetzungsunterschied. **c)** Durch die Polarisation der Ladungsträgerspins folgt für die Exzitonen eine Überschussbevölkerung des  $T_-$ -Zustandes. Infolgedessen entstehen auch weniger Singulett.

haben bisher gezeigt, dass sie die Polarisation von Radikalpaaren bzw. Exzitonen in den Bauteilen aufzeigen können. Die resultierende Fragestellung ist daher, ob die dualen Emittter auch die Spinpolarisation von Spin- $1/2$ -Ladungsträgern - Elektron und Loch - nachweisen können.

Doch hierfür muss zuverlässig eine Spinpolarisation der Ladungsträger in dem Bauteil erzeugt werden. Bei Raumtemperatur und niedrigen Magnetfeldern werden die Zeeman aufgespaltenen Spinzustände entsprechend der Boltzmann-Statistik bevölkert. Die Besetzungsunterschiede sind derart klein, dass keine signifikante Polarisation der Spins eintritt, weder für die Spin- $1/2$ -Radikale noch für die Spin-1-Triplett-Zustände (s. Abb. 9.32a). Die Situation ändert sich jedoch bei sehr niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldern. Das neue Gleichgewicht entsprechend der Boltzmann-Statistik führt zu einer Überschusspopulation von Elektronen mit Spin unten (s. Abb. 9.32b). Infolgedessen werden sich mehr Triplett und weniger Singulett bilden (s. Abb. 9.32c). Wang *et al.* gelang der Nachweis hierfür partiell durch die Messung der Singulett-Population durch die Elektrofluoreszenz einer OLED.<sup>164</sup> Der Zugang zur Triplett-Population hingegen war nicht möglich. Die Situation ändert sich mit den dualen Emitttern.

Da die Polarisation der Spins durch die Boltzmann-Statistik gegeben ist, kann die zu erwartende Funktionalität klassisch modelliert werden. Zum Zeitpunkt der Ladungsträgerinjektion liegt keine thermische Spinpolarisation vor. Erst während des Drifts innerhalb des organischen Systems relaxieren die Spins mit der Zeit  $\tau_S$ . Nach unendlicher Zeit würden sie das thermische Gleichgewicht einnehmen. Jedoch rekombinieren die Ladungsträger nach einer durchschnittlichen Zeit  $\tau_c$  zu Exzitonen. Der stationäre Zustand ist somit eine Überlagerung zwischen dem anfänglich unpolarisierten und dem thermischen Gleichgewichtszustand. Die Gewichtung erfolgt durch das Verhältnis von  $a = \tau_c/\tau_S$ . Die

Herleitung der Exzitonen-Spinpopulationen sind im Anhang A.4 zu finden. Für Triplett und Singulett ergibt sich

$$p_{\text{Triplett}} = \left( \frac{1}{1 + e^{-\frac{g\mu_B B}{k_B T}}} (1 - e^{-a}) + e^{-\frac{a}{2}} \right)^2 - \left( \frac{1}{1 + e^{-\frac{g\mu_B B}{k_B T}}} (1 - e^{-a}) + e^{-\frac{a}{2}} \right) + 1, \quad (9.6)$$

$$p_{\text{Singulett}} = 1 - p_{\text{Triplett}}. \quad (9.7)$$

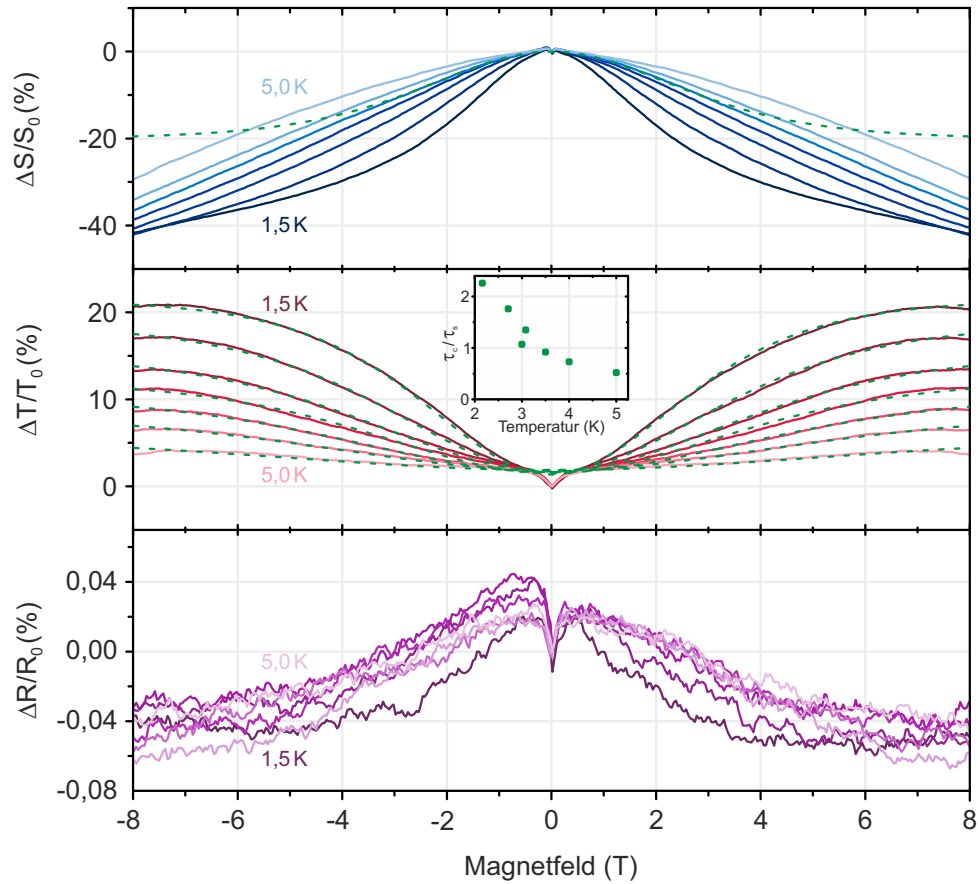
Die Funktionalität lässt sich vollständig durch die Temperatur  $T$  und einen Anpassungsparameter  $a$  beschreiben.

## Messungen



**Abbildung 9.33:** Hochfeld-Magnetkryostat für Messungen bis 8 T und tiefen Temperaturen unter 1,5 K. Die Probe wird permanent von Helium umflossen. Dadurch wird die Probe effizient gekühlt bei gleichzeitig geringen Temperaturschwankungen. Unter der schwarzen Abdeckung links befinden sich die optischen Elemente für die spektrale Trennung und Detektion der Elektrolumineszenz ähnlich zu Abb. 7.6a.

Der Versuchsaufbau wurde von Dr. Philipp Klemm und Dr. Sebastian Bange initiiert, und zusammen mit M. Sc. Wolfram Ratzke und M. Sc. Jonas Zipfel realisiert. Weitere Arbeiten am Aufbau wurden von M. Sc. Tobias Scharff durchgeführt, von dem auch die folgenden Messungen stammen. Abbildung 9.33 zeigt den Hochfeldmagnetkryostaten.



**Abbildung 9.34:** Magnetfeldeffekte in Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Widerstand bei 1,5 K, 2 K, 2,5 K, 3 K, 3,5 K, 4 K und 5 K. Die Magnetophosphoreszenz wurde mit der Funktion 9.6 angepasst (grüne, gestrichelte Linie). Der eingebettete Plot zeigt die resultierenden Anpassungsparameter  $a = \tau_c/\tau_s$  und Temperatur  $T$ . Für die Magnetofluoreszenz ist eine Kurve eingefügt, welche den zu erwartenden Effekt bei  $T = 1,5$  K simuliert.

Die optische Detektion erfolgt nach demselben Prinzip wie für die statischen Magnetfeldeffekte (s. Abbildung 7.6a).

Eine OLED mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/CBP:DMDB-Pz(60 nm)/BPhen(40 nm)/Ba(3 nm)/Al wurde durch Kosublimation hergestellt. Bei einem konstanten Strom von  $10 \mu\text{A}$  wurde die Temperatur von 1,5 K bis 5 K in Schritten von 0,5 K variiert. Die Messung bei 4,5 K wurde ausgelassen. Abbildung 9.34 zeigt die Magnetfeldeffekte in Fluoreszenz, Phosphoreszenz und im Widerstand.

Singulett- und Triplett-Emission zeigen eine Antikorrelation. Diese unterscheidet sich jedoch fundamental von jener, welche durch die Unterdrückung der Hyperfeinwechselwirkung entsteht. Hier nimmt die Triplett-Emission zu, während die Singulett-Emission abnimmt. Es entspricht dem Verhalten, wie es von der thermischen Spinpolarisation zu erwarten ist. Die Effekte sind um mindestens eine Ordnung größer und erreichen etwa

–40 % für das Singulett und 20 % für das Triplett bei 1,5 K. Die Effektgröße nimmt mit steigender Temperatur ab. Der Extremwert beträgt bei 5 K nur noch –30 % für das Singulett und 4 % für das Triplett, welcher deutlich empfindlicher auf den Temperaturanstieg reagiert. Für Magnetfelder um  $\pm 0,1$  T zeigt sich eine Korrelation für Singulett und Triplett als auch für den Widerstand. Während das Singulett ein monotonen Verhalten aufweist, besitzt die Magnetophosphoreszenz ein Maximum bei etwa 7 T. Der Magnetowiderstand ändert sich um maximal 0,08 % und ist von der selben Größenordnung wie er für die Magnetfeldbereiche um 240 mT bestimmt wurde. Der Kurvenverlauf hingegen ist invertiert. Während für Felder  $|B| < 200$  mT und bei Raumtemperatur der Effekt meist negativ war, ist er bei tiefen Temperaturen zunächst positiv (vgl. z. B. Abb. 9.22d). Darüber hinaus zeigt er keine merkliche Änderung bei Variation der Temperatur im Vergleich zur Magnetoelektrolumineszenz.

Für den Triplett-Zustand ist eine Anpassung mit der Funktion 9.6 mit Achsenabschnitt möglich (grüne gestrichelte Linien). Für die Messungen bei 1,5 K, 2 K, 2,5 K und 3 K wurde die Temperatur  $T$  neben dem Parameter  $a$  als Anpassungsparameter genutzt. Für  $T > 3$  K wurde die am Kryostaten eingestellte Temperatur verwendet, so dass der Kurvenverlauf nur durch den Anpassungsparameter  $a$  bestimmt wird.\* Tabelle 9.3 zeigt die Anpassungsparameter. Die Parameter sind zusätzlich im Graphen der Magnetophosphoreszenz abgebildet. Der Parameter  $a$  nimmt mit der Temperatur ab. Einerseits kann sich die Relaxationszeit des Spins erhöhen, gleichzeitig steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit und somit verkürzt sich die Ladungslebenszeit durch eine schnellere Rekombination.

Die Singulett-Emission lässt sich durch keine beliebige Parameterwahl nach Gl. 9.7 anpassen. Zum Vergleich wurde eine simulierte Kurve mit den Parametern  $a = 2,26$  und  $T = 2,16$  K eingezeichnet. Diese Werte entsprechen den Anpassungsparametern für das Triplett bei 1,5 K.

Parameter	1,5 K	2,0 K	2,5 K	3 K	3,5 K	4 K	5 K
$T$	2,16 K	2,71 K	3,08 K	(3,0 K)	(3,5 K)	(4 K)	(5 K)
$a$	2,26	1,76	1,35	1,07	0,92	0,73	0,52

**Tabelle 9.3:** Anpassungsparameter für thermische Spinpolarisation des Triplett durch die Funktion 9.6. Temperaturen in Klammern sind keine freien Anpassungsparameter, sondern wurden festgesetzt.

---

\*Die Wärmekapazität um 1,5 K ist vermutlich zu klein, sodass die dissipierte Leistung der OLED von  $\approx 100 \mu\text{W}$  das System aufwärmt. Die reale Temperatur im Bauteil kann daher höher sein. Ab 3 K ist die Kurve zu flach, sodass eine erhöhte Abhängigkeit der Anpassungsparameter vorliegt. Zur Bestimmung des Parameters  $a$  muss daher die Temperatur  $T$  für fest vorgegeben werden.

## Diskussion

Während sich die Änderung der Triplett-Emission akkurat durch das Modell für die thermische Spinpolarisation beschreiben lässt, versagt dieses für das Singulett. Das Singulett zeigt einerseits eine deutlich größere Amplitude als das Triplett und gleichzeitig eine geringere Empfindlichkeit auf die Erhöhung der Temperatur. Folglich ist die Kurvenform der Magnetofluoreszenz durch weitere magnetfeldabhängige Prozesse bestimmt. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass die dualen Emitter die Polarisation von Spin- $1/2$ -Ladungsträgern in organischen Halbleitern nachweisen können. Somit eröffnet sich eine völlig neue Möglichkeit als Auslesemechanismus im Gebiet der Spintronik. Aktuell laufen noch umfangreichere Messungen um die Abhängigkeiten der einzelnen Parameter detaillierter auszuarbeiten, sowie die komplexe Struktur in die Einzelkomponenten aufzulösen. Der nächste Schritt liegt nun darin, duale Emitter auf Spin-Ventilen anzuwenden. Bisherige Versuche, entsprechende Bauteile anzufertigen, sind leider fehlgeschlagen.



## **Teil III**

# **Zusammenfassung und Ausblick**

---

## Zusammenfassung

Die detaillierte Kenntnis über die Funktionsweise der Spin-Bahn-Wechselwirkung ermöglicht die Entwicklung von Emittlern für OLEDs jenseits der drei aktuellen Emittergenerationen. Isomere von metallfreien Molekülen auf der Basis von Phenazin wurden durch Erweiterung der chemischen Struktur mit Thiophen und Triphenylen synthetisiert. Abhängig von der Orientierung des Thiophens, können die Raumtemperatur-Elektrolumineszenzspektren deutlich eine Kombination aus Fluoreszenz *und* Phosphoreszenz mit einer spektralen Trennung der Emissionsmaxima von bis zu 170 nm zeigen. Die Triplett-Lebenszeiten variieren hierbei von 2 ms bis fast 40 ms. Je nach Erweiterung des Phenazingerüsts, kann das Absorptions- und Emissionsspektrum über einen weiten Bereich des visuellen Spektrums eingestellt werden. Zusammen mit einer Kombination aus Elektronenspinresonanz und Quantenchemie werden die intramolekularen Übergänge aufgeschlüsselt. Die Phosphoreszenz stammt von der Kopplung des ( $\pi\pi^*$ )-Triplets mit einem energetisch höher liegenden ( $n\pi^*$ )-Singulett. Gleichzeitig existiert eine konkurrierende  $T_1 \rightarrow S_0$ -Interkombination, welche die Triplett-Zustände nichtstrahlend deaktiviert. Dieser Übergang wird ebenfalls durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung vermittelt. Die Orientierung der Thiophene kontrolliert die Lokalisierung der Wellenfunktionen. Entsprechend liegt diese konzentriert auf dem Phenazin oder auf den Thiophenen, welche die nicht strahlende Deaktivierung des Triplets antreiben. Die Substitution des Thiophens durch Benzen reduziert die nichtstrahlende Rate. Eine weitere Reduzierung erfolgt durch Rigidifizierung der Molekülstruktur und führt zu einer Triplett-Lebensdauer von bis zu 135 ms.

Die dualen Emittler sollen die Spinzustände in organischen Halbleitern durch Fluoreszenz und Phosphoreszenz auslesen. Die daraus hergestellten OLEDs besitzen je nach Struktur und Herstellungsverfahren eine externe Quanteneffizienz von gerade mal 0,003 % bis 0,2 %. Da die magnetfeldabhängige Elektrolumineszenzänderungen in der Größenordnung von wenigen Prozent variiert, ist eine Detektionsmethode notwendig, welche eine maximale Sensitivität bei niedriger Intensität bietet. Die üblichen Photonendetektoren wie Photomultiplier und Photodioden haben sich als ungeeignet herausgestellt. In dieser Arbeit erfolgt die Detektion mit einer wissenschaftlichen CMOS-Kamera. In einem separaten Experiment wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bestimmt. Innerhalb des typischen Arbeitsbereichs wird dieses ausschließlich durch das Schrotrauschen beschränkt.

Die Kombination aus den dualen Emittlern und einem sensitiven Messaufbau zur simultanen Detektion von Fluoreszenz und Phosphoreszenz unter Einwirkung eines externen Magnetfeldes bildet die experimentelle Grundlage der Spinspektroskopie. Die ersten Ergebnisse zeigen eine magnetfeldabhängige Singulett-Triplett-Antikorrelation mit Sättigungsverhalten. Dies zeigt eindrucklich, dass eine Singulett-Triplett-Interkombination der Radikalpaare die Magnetoolektrolumineszenz bestimmt. Die Magnetoolektrolumineszenz ist folglich keine reine Konsequenz des Magnetowiderstands. Diese Erkenntnis beantwortet eine Fragestellung, die so alt ist wie die erste Messung der Magnetfeldeffekte in OLEDs selbst. Eine Detailanalyse hebt die Möglichkeiten zur Missinterpretation der Ergebnisse



---

hervor. Insbesondere den Unterschied zwischen den Betriebsmodi Konstantspannung und Konstantstrom sowie die Trennung von Ladungstransport- und Spinpaar-Prozessen. Die so gewonnen Erkenntnisse stellen klar, dass viele Interpretationen der bisherigen Publikationen neu bewertet werden müssen.

Die Substitution der Wasserstoffatome der Emitter und der Matrix durch Deuterium gibt die Möglichkeit, die Hyperfeinwechselwirkung als wichtigen Akteur im Radikalpaar-Modell zu untersuchen. Der Vergleich zwischen protonierten und deuterierten Emittlern offenbart keinen signifikanten Einfluss auf die Magnetfeldeffekte. Vermutlich ist die Änderung der effektiven Hyperfeinwechselwirkung zu gering und wird von der Komplexität der Messkurven maskiert. Der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Rahmen des Radikalpaar-Modells wurde durch eine Messreihe mit unterschiedlichen Emittlern untersucht. Es zeigt sich jedoch, dass die Änderung der chemischen Struktur mehr als die Spin-Bahn-Wechselwirkung beeinflusst und eine entsprechende Zuordnung nicht möglich ist. Die gewonnenen Erkenntnisse helfen, passende Moleküle zur Untersuchung der Hyperfein- und Spin-Bahn-Wechselwirkung zu designen. Die Moleküle müssen jenseits von Wasserstoff frei sein von Atomen, die einen Kernspin tragen. So können z. B. duale Emitter auf der Basis der ungebundenen Elektronen von Sauerstoff anstatt Stickstoff konzipiert werden.

Duale Emitter sind fundamental prädestiniert, um die Triplet-Triplett-Annihilation zu untersuchen. Theoretisch ist es möglich, die Auslöschung der Triplets direkt mit der Erzeugung der Singulets zu korrelieren. Die lange Triplet-Lebensdauer von bis zu über 100 ms ermöglicht eine klare Zuordnung der zeitaufgelösten Prozessdynamiken. Jedoch konnte speziell in DMD-B-Pz keine Triplet-Triplett-Annihilation nachgewiesen werden. Auch der inverse Prozess, die Spaltung eines Singulets in zwei Triplet-Zustände (Singulett-Fission),<sup>165</sup> sollte mit entsprechendem molekularem Design der Emitter direkt nachverfolgbar sein.

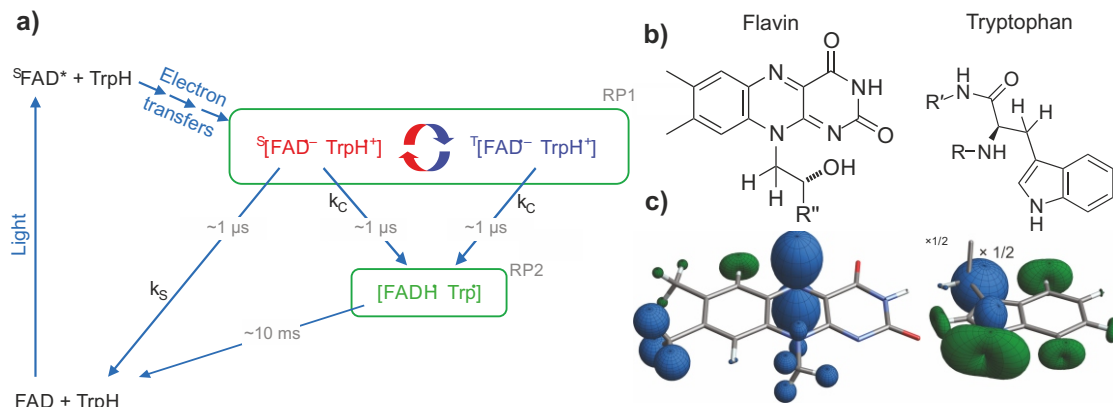
Im Rahmen des Radikalpaar-Modells führt ein externes Magnetfeld zu einer Unterdrückung der Singulett-Triplett-Interkombination. Theoretisch kann resonante Hochfrequenzstrahlung Teile der Interkombinations-Kanäle wieder reaktivieren. Dies wurde mit den dualen Emittlern nachgewiesen und zeugt dafür, dass die Spinspektroskopie ein wichtiges Werkzeug zum detaillierten Verständnis des Radikalpaar-Modells liefert.

Soweit wurde gezeigt, dass die Spinspektroskopie exzitonische Spin-0- bzw. Spin-1-Zustände auslesen kann. Die Anwendbarkeit auf Spin-1/2-Ladungsträger wurde ebenfalls bestätigt. Bei Magnetfeldern bis 8 T und niedrigen Temperaturen von 1,5 K erfolgt eine thermische Polarisierung der Ladungsträgerspins entsprechend der Boltzmann-Statistik. Die Rekombinationsprodukte der Ladungsträger als Singulett- und Triplet-Exzitonen sind ein direktes Maß für den Polarisierungsgrad der Ladungsträgerspins. Es zeigt sich eine Singulett-Triplett-Antikorrelation, welche jedoch jener Antikorrelation bei Raumtemperatur entgegen gerichtet ist. Dies zeigt, dass die Spinspektroskopie auch die Polarisierung der Ladungsträgerspins messen kann. Damit existiert das notwendige Werkzeug, um

die wiederkehrenden Behauptungen bzgl. einer Spinpolarisation in Spin-Ventilen zu verifizieren oder falsifizieren.

## Ausblick

Der Magnetsinn von Tieren, Hyperpolarisation von Kernspins und Magnetfeldeffekte von organischen Leuchtdioden, sie alle haben eins gemeinsam: Die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspins. Diese Dissertation hat gezeigt, dass die Spinspektroskopie mittels den dualen Emittlern ein neues und wichtiges Werkzeug ist, um die Magnetfeldeffekte in OLEDs zu analysieren. Aber was ist nun mit dem Magnetsinn von Tieren?



**Abbildung 9.35:** a) Reaktionsschema für das Cryptochrom. Nach optischer Anregung und Elektronentransfer bilden FAD und TrpH ein Radikalpaar im Singulett-Zustand. Dieses kann entweder wieder direkt in den Grundzustand rekombinieren und durch Interkombination in einen Triplett-Zustand übergehen. Die Radikalpaare  $RP1$  können alternativ einen langlebigen Zustand  $RP2$  bilden. b) Chemische Strukturen von Flavin (FAD) und Tryptophan (Trp). c) Plot zur Darstellung der lokalen und anisotropen Hyperfeinwechselwirkung. Entnommen aus (Hore *et al.*, 2016)<sup>166</sup>.

Viele Tiere, z. B. die Zugvögel, nutzen das Erdmagnetfeld zur Navigation. Dabei nehmen sie nicht wie ein Kompass die Nord-Süd-Ausrichtung wahr, sondern die Inklination, den Winkel zwischen Erdoberfläche und den durchdringenden Magnetfeldlinien.<sup>1</sup> Für die Funktionsweise kristallisiert sich ein immer wahrscheinlicheres Bild. Bei bestimmten Tieren wurden in der Retina Cryptochrome gefunden.<sup>167</sup> Diese Proteine fungieren als Fotorezeptoren.<sup>168</sup> Nach optischer Anregung überträgt das Coenzym Flavin-Adenin-Dinukleotid (FAD) ein Elektron auf das Tryptophan (TrpH). Beide bilden zusammen ein Radikalpaar im Singulett-Zustand ( $RP1$  in Abb. 9.35a). Dieses kann wieder in den Singulett-Grundzustand rekombinieren oder über (De-)Protonierung einen langlebigen Komplex bilden ( $RP2$ ). Alternativ kann das Singulett-Radikalpaar  $RP1$  durch Interkombination in ein Triplett-Radikalpaar umgewandelt werden. Das Triplett-Radikalpaar kann jedoch ausschließlich in das  $RP2$  übergehen, aber nicht in den Singulett-Grundzustand. Folglich ist die Konzentration von  $RP2$  durch die Stärke der Singulett-Triplett-Interkombination gegeben, welche wiederum vom Magnetfeld abhängig ist.<sup>166</sup> Damit die Inklination den

---

Prozessablauf beeinflusst, benötigt die Interkombination eine Abhängigkeit bzgl. des Magnetfeldwinkels. Diese ist durch die Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung gegeben. In allen Betrachtungen dieser Arbeit wurde die Gleichung 6.6 dadurch vereinfacht, indem die Tensoren  $A_j$  und  $A_k$  als Skalare behandelt wurden. Verzichtet man auf diese Beschränkung, so werden die Magnetfeldeffekte tatsächlich winkelabhängig. Abbildung 9.35a und b zeigen die Moleküle Flavin und Tryptophan sowie die berechnete Hyperfeinwechselwirkung pro Atom. Je größer der Abstand zwischen Atomkern und Isofläche ist, desto stärker ist die Hyperfeinwechselwirkung in die entsprechende Richtung. Am Flavin fällt auf, dass am Stickstoffatom, welches ein geringeres magnetisches Moment besitzt als das Wasserstoffatom (s. Tabelle 9.1) die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung am größten ist. Die Ursache liegt in der starken Lokalisierung der Elektronen-Spindichte am Stickstoff. Den Anisotropieeffekt bei  $50\ \mu\text{T}$  zu messen ist herausfordernd. Weder durch optische Detektion noch durch Photo-CIDNP (engl. *chemically induced dynamic nuclear polarization*, CIDNP) konnten die Magnetfeldeffekte bei  $50\ \mu\text{T}$  in Cryptochrome bzw. ähnlichen Modellsystemen aufgelöst werden.<sup>169,170</sup>

Die Anforderungen an ein Modellsystem sind folglich: (i) Detektion von anisotropen Magnetfeldeffekten mit  $\mu\text{T}$ -Auflösung, (ii) lange Spinpaar-Kohärenzzeit und (iii) Messung der Spinprodukte. Im Kontext dieser Arbeit mag es wohl wenig überraschend erscheinen, aber OLEDs erfüllen all diese Voraussetzungen. Aktuelle Ergebnisse an diesem Lehrstuhl zeigen, dass Magnetfeldeffekte mit einer Auflösung in der Größenordnung von  $100\ \text{nT}$  gemessen werden können<sup>126</sup> und die Spinpaar-Kohärenzzeit in OLEDs bei  $100\ \mu\text{s}$  liegt.<sup>171</sup> Spinabhängige Prozesse im Radikalpaar-Modell können durch resonante Übergänge kontrolliert werden, wie in Abschnitt 9.7 gezeigt. Aktuell lassen sich resonante Übergänge bei Feldern von  $250\ \mu\text{T}$  auflösen und betragen nur noch das fünf-fache des Erdmagnetfelds.<sup>171</sup> Statische anisotrope Magnetfeldeffekte in OLEDs sind bekannt.<sup>172,173</sup> Kürzlich konnten an diesem Lehrstuhl diese auch in resonanten Experimenten nachgewiesen werden. Hierin liegt der Vorteil, dass durch die relative Orientierung des statischen und resonanten Feldes bestimmte Übergänge selektiert oder unterdrückt werden können.<sup>171</sup> In Kombination mit den dualen Emittlern wäre die Beobachtung einer anisotropen Singulett-Triplett-Antikorrelation der erste direkte Nachweis eines Inklinationskompass im Rahmen des Radikalpaar-Modells.

Und was ist nun mit der Hyperpolarisation von Kernspins? Unter optischer Anregung der Moleküle in den angeregten Singulett-Zustand führt die  $S_1 \rightarrow T_1$ -Interkombination zu einer ungleichmäßigen Bevölkung der Triplett-Unterlevel. Dies rührt von den unterschiedlich starken Spin-Bahn-Kopplungen der einzelnen Zustände. Die Elektronspin-Hyperpolarisation exzitonischer Triplett-Zustände kann nun auf die Kernspins übertragen werden.<sup>174</sup> Dieser Mechanismus wird als optische Kernspin-Polarisation (engl. *optical nuclear polarisation*, ONP) bezeichnet. Da bei den dualen Emittlern die Singulett-Triplett-Mischung über das  $n$ -Orbital mit einer speziellen Raumorientierung erfolgt, ist die optische Polarisation der Triplett-Zustände stark ausgeprägt (s. Tab. 4.1, Populationsverhältnis). Tatsächlich wurde Phenazin schon für die ONP verwendet.<sup>175</sup> Die Kopplung zwischen Elektron- und Kernspins, welche maßgeblich für die Magnetfeldeffekte ist, ließe sich somit im selbem System untersuchen. Durch optische Anregung lassen

---

sich die Kernspins polarisieren. Wird die optische Anregung abgeschaltet, relaxieren die Kernspins bei gleichzeitiger Wechselwirkung mit den Elektronenspins. Folglich stellt sich ein temporäres Ungleichgewicht der ungebundenen Elektronenspins ein. Dieses sollte durch die duale Emission direkt gemessen werden können, wie im Abschnitt 9.8 zur thermischen Spinpolarisation bereits gezeigt wurde.

Der Titel dieser Arbeit „Spinspektroskopie für organische Halbleiter“ besagt nicht, ob es sich explizit um Elektronen- oder Kernspins handelt. Es sollte nun klar sein, dass beide Spins unweigerlich miteinander verbunden sind und das Konzept der Spinspektroskopie nicht auf den Elektronenspin beschränkt ist.

---

# Literaturverzeichnis

- [1] W. Wiltschko, R. Wiltschko. Magnetic Compass of European Robins. *Science* 176 (1972), 62.
- [2] J. Bargon, H. Fischer. Kernresonanz-Emissionslinien während rascher Radikalreaktionen II. Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation. *Zeitschrift für Naturforschung A* 22a (1967), 1556.
- [3] H. R. Ward, R. G. Lawler. Nuclear Magnetic Resonance Emission and Enhanced Absorption in Rapid Organometallic Reactions. *Journal of the American Chemical Society* 89 (1967), 5518.
- [4] K. Schulten, C. E. Swenberg, A. Weller. A Biomagnetic Sensory Mechanism Based on Magnetic Field Modulated Coherent Electron Spin Motion. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 111 (1978), 1.
- [5] R. Kaptein, J. Oosterhoff. Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization II. *Chemical Physics Letters* 4 (1969), 195.
- [6] G. L. Closs, A. D. Trifunac. Theory of Chemically Induced Nuclear Spin Polarization. III. Effect of Isotropic g Shifts in the Components of Radical Pairs with One Hyperfine Interaction. *Journal of the American Chemical Society* 92 (1970), 2183.
- [7] E. L. Frankevich, A. A. Lymarev, I. Sokolik, F. E. Karasz, S. Blumstengel, R. H. Baughman, H. H. Hörhold. Polaron-Pair Generation in Poly(Phenylene Vinylenes). *Physical Review B* 46 (1992), 9320.
- [8] The Event Horizon Telescope Collaboration. First M87 Event Horizon Telescope Results. I. The Shadow of the Supermassive Black Hole. *The Astrophysical Journal* 875 (2019), L1.
- [9] E. M. Gauger, E. Rieper, J. J. L. Morton, S. C. Benjamin, V. Vedral. Sustained Quantum Coherence and Entanglement in the Avian Compass. *Physical Review Letters* 106 (2011), 040503.
- [10] T. Ritz, S. Adem, K. Schulten. A Model for Photoreceptor-Based Magnetoreception in Birds. *Biophysical Journal* 78 (2000), 707.
- [11] Y. Zhang, G. P. Berman, S. Kais. The Radical Pair Mechanism and the Avian Chemical Compass: Quantum Coherence and Entanglement. *International Journal of Quantum Chemistry* 115 (2015), 1327.
- [12] J. Cai, G. G. Guerreschi, H. J. Briegel. Quantum Control and Entanglement in a Chemical Compass. *Physical Review Letters* 104 (2010), 220502.
- [13] J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, P. Di Marco, V. Fattori. Magnetic Field Effects on Emission and Current in Alq3-Based Electroluminescent Diodes. *Chemical Physics Letters* 380 (2003), 710.
- [14] V. A. Dediu, L. E. Hueso, I. Bergenti, C. Taliani. Spin Routes in Organic Semiconductors. *Nature Materials* 8 (2009), 707.
- [15] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante. Electroluminescence in organic crystals (1963).

- [16] W. Helfrich, W. G. Schneider. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. *Physical Review Letters* 14 (1965), 229.
- [17] J. Biard, E. Bonin, W. Carr, G. Pittman. GaAs Infrared source. in *International Electron Devices Meeting*, 96–96. IRE (1962).
- [18] N. Holonyak, S. F. Bevacqua. Coherent (visible) Light Emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) Junctions. *Applied Physics Letters* 1 (1962), 82.
- [19] N. J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, Sausalito (1991).
- [20] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest. Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices. *Nature* 395 (1998), 151.
- [21] H. Yersin, (Herausgeber) *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1 Ausgabe (2007).
- [22] C. Adachi. Third-Generation Organic Electroluminescence Materials. *Japanese Journal of Applied Physics* 53 (2014), 060101.
- [23] D. Chaudhuri, H. Wettach, K. J. van Schooten, S. Liu, E. Sigmund, S. Höger, J. M. Lupton. Tuning the Singlet-Triplet Gap in Metal-Free Phosphorescent  $\pi$ -Conjugated Polymers. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 49 (2010), 7714.
- [24] M. Kasha. Collisional Perturbation of Spin-Orbital Coupling and the Mechanism of Fluorescence Quenching. A Visual Demonstration of the Perturbation. *The Journal of Chemical Physics* 20 (1952), 71.
- [25] D. F. Evans, E. Warhurst, E. M. F. Roe. The Effect of Environment on Singlet-Triplet Transitions of Organic Molecules [and Discussion]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 255 (1960), 55.
- [26] Y. Sheng, T. D. Nguyen, G. Veeraraghavan, Ö. Mermer, M. Wohlgenannt. Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetoresistance in Organic Semiconductors. *Physical Review B* 75 (2007), 035202.
- [27] Y. Wu, Z. Xu, B. Hu, J. Howe. Tuning Magnetoresistance and Magnetic-Field-Dependent Electroluminescence through Mixing a Strong-Spin-Orbital-Coupling Molecule and a Weak-Spin-Orbital-Coupling Polymer. *Physical Review B* 75 (2007), 035214.
- [28] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik* 385 (1926), 437.
- [29] P. Atkins, R. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, Oxford, 4 Ausgabe (2005).
- [30] B. Bransden, C. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Longman Scientific & Technical, England (1990).
- [31] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [32] R. S. Becker. *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence*. John Wiley & Sons Inc (1969).
- [33] F. Neese. The ORCA Program System. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 2 (2012), 73.

- [34] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics* 72 (1980), 650.
- [35] J. A. Weil, J. R. Bolton. *Electron Paramagnetic Resonance*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2. Ausgabe (2007).
- [36] A. Hornig, J. S. Hyde. Paramagnetic Resonance in Triplet Naphthalene at Liquid Helium Temperatures. *Molecular Physics* 6 (1963), 33.
- [37] P. A. M. Dirac. The Quantum Theory of the Electron. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 118 (1928), 351.
- [38] B. Bransden, C. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Pearson Education Limited, Harlow, 2. Ausgabe (2003).
- [39] C. M. Marian. Spin-Orbit Coupling and Intersystem Crossing in Molecules. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 2 (2012), 187.
- [40] D. S. McClure. Spin-Orbit Interaction in Aromatic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* 20 (1952), 682.
- [41] S. K. Lower, M. A. El-Sayed. The Triplet State and Molecular Electronic Processes in Organic Molecules. *Chemical Reviews* 66 (1966), 199.
- [42] M. A. El-Sayed. Spin-Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *The Journal of Chemical Physics* 38 (1963), 2834.
- [43] H. Haken, H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5. Ausgabe (2006).
- [44] R. Englman, J. Jortner. The Energy Gap Law for Radiationless Transitions in Large Molecules. *Molecular Physics* 18 (1970), 145.
- [45] J. S. Wilson, N. Chawdhury, M. R. Al-Mandhary, M. Younus, M. S. Khan, P. R. Raithby, A. Köhler, R. H. Friend. The Energy Gap Law for Triplet States in Pt-Containing Conjugated Polymers and Monomers. *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001), 9412.
- [46] K. Asano, S. Aita, T. Azumi. Very Weakly Phosphorescent Spin Sublevels of Phenazine. Mechanisms of Radiative and Nonradiative Transitions and the Triplet-State Geometry. *The Journal of Physical Chemistry* 87 (1983), 3829.
- [47] T. G. Pavlopoulos. Vibronic Spin-Orbit Interaction in the Phosphorescence Spectrum of Phenazine. *The Journal of Chemical Physics* 51 (1969), 2936.
- [48] Y. Hirata, I. Tanaka. Intersystem Crossing to the Lowest Triplet State of Phenazine Following Singlet Excitation with a Picosecond Pulse. *Chemical Physics Letters* 43 (1976), 568.
- [49] D. Chaudhuri, D. Li, E. Sigmund, H. Wettach, S. Höger, J. M. Lupton. Plasmonic Surface Enhancement of Dual Fluorescence and Phosphorescence Emission from Organic Semiconductors: Effect of Exchange Gap and Spin-Orbit Coupling. *Chemical Communications* 48 (2012), 6675.
- [50] D. Chaudhuri, E. Sigmund, A. Meyer, L. Röck, P. Klemm, S. Lautenschlager, A. Schmid, S. R. Yost, T. Van Voorhis, S. Bange, S. Höger, J. M. Lupton. Metal-Free OLED Triplet Emitters by Side-Stepping Kasha's Rule. *Angewandte Chemie* 125 (2013), 13691.



- [51] C. A. Richard, Z. Pan, H.-Y. Hsu, S. Cekli, K. S. Schanze, J. R. Reynolds. Effect of Isomerism and Chain Length on Electronic Structure, Photophysics, and Sensitizer Efficiency in Quadrupolar (Donor)<sub>2</sub>-Acceptor Systems for Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces* 6 (2014), 5221.
- [52] C. A. Richard, Z. Pan, A. Parthasarathy, F. A. Arroyave, L. A. Estrada, K. S. Schanze, J. R. Reynolds. Quadrupolar (Donor)<sub>2</sub>Acceptor-Acid Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells: Influence of the Core Acceptor. *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014), 9866.
- [53] S. Reineke, M. A. Baldo. Room Temperature Triplet State Spectroscopy of Organic Semiconductors. *Scientific Reports* 4 (2014), 3797.
- [54] A. Köhler, H. Bässler. Triplet States in Organic Semiconductors. *Materials Science and Engineering R* 66 (2009), 71.
- [55] L. A. Estrada, D. C. Neckers. Synthesis and Photophysics of Dibenz[a,c]Phenazine Derivatives. *Organic Letters* 13 (2011), 3304.
- [56] I. Glowacki, Z. Szamel. The Nature of Trapping Sites and Recombination Centres in PVK and PVK-PBD Electroluminescent Matrices Seen by Spectrally Resolved Thermoluminescence. *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010), 295101.
- [57] W. Ratzke. *Effektive Adaption von Phenazin für metallfreie Triplett-Emitter durch Kontrolle der Konjugation*. Masterarbeit, Regensburg (2014).
- [58] W. Ratzke, L. Schmitt, H. Matsuoka, C. Bannwarth, M. Retegan, S. Bange, P. Klemm, F. Neese, S. Grimme, O. Schiemann, J. M. Lupton, S. Höger. Effect of Conjugation Pathway in Metal-Free Room-Temperature Dual Singlet-Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7 (2016), 4802.
- [59] H. Matsuoka, M. Retegan, L. Schmitt, S. Höger, F. Neese, O. Schiemann. Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance and Theoretical Investigations of Metal-Free Room-Temperature Triplet Emitters. *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017), 12968.
- [60] M. Kleinschmidt, J. Tatchen, C. M. Marian. SPOCK.CI: A Multireference Spin-Orbit Configuration Interaction Method for Large Molecules. *Journal of Chemical Physics* 124 (2006), 124101.
- [61] M. Kleinerman, L. Azarraga, S. P. Mculynn. Emissivity and Photoconductivity of Organic Molecular Crystals. *The Journal of Chemical Physics* 37 (1962), 1825.
- [62] J. Song, K.-H. Kim, E. Kim, C.-K. Moon, Y.-H. Kim, J.-J. Kim, S. Yoo. Lensfree OLEDs with over 50% External Quantum Efficiency via External Scattering and Horizontally Oriented Emitters. *Nature Communications* 9 (2018), 3207.
- [63] T. Zhang, Y. Liang, J. Cheng, J. Li. A CBP Derivative as Bipolar Host for Performance Enhancement in Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013), 757.
- [64] T. L. Francis, Ö. Mermer, G. Veeraraghavan, M. Wohlgenannt. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Semiconducting Polymer Sandwich Devices. *New Journal of Physics* 6 (2004), 185.
- [65] Ö. Mermer, G. Veeraraghavan, T. L. Francis, Y. Sheng, D. T. Nguyen, M. Wohlgenannt, A. Köhler, M. K. Al-Suti, M. S. Khan. Large Magnetoresistance in Nonmagnetic  $\pi$ -Conjugated Semiconductor Thin Film Devices. *Physical Review B* 72 (2005), 205202.

- [66] Ö. Mermer, G. Veeraraghavan, T. Francis, M. Wohlgenannt. Large Magnetoresistance at Room-Temperature in Small-Molecular-Weight Organic Semiconductor Sandwich Devices. *Solid State Communications* 134 (2005), 631.
- [67] A. J. Schellekens, W. Wagemans, S. P. Kersten, P. A. Bobbert, B. Koopmans. Microscopic Modeling of Magnetic-Field Effects on Charge Transport in Organic Semiconductors. *Physical Review B* 84 (2011), 075204.
- [68] Q. Zhang, Y. Lei, W. Jia, L. Chen, Y. Zhang, X. Yang, Y. You, Z. Xiong. Modulating the Competition between Dissociation and Spin Mixing in Electron-Hole Pairs: An Investigation of Ultra-Small Field Induced Magnetoconductance Responses in Blended Devices. *Organic Electronics* 14 (2013), 2875.
- [69] W. Qin, S. Xie. The Role of Triplet Bipolarons in Organic Magnetoconductance. *Organic Electronics* 17 (2015), 281.
- [70] S. P. Kersten, S. C. J. Meskers, P. A. Bobbert. Route towards Huge Magnetoresistance in Doped Polymers. *Physical Review B* 86 (2012).
- [71] N. J. Harmon, M. E. Flatté. Organic Magnetoresistance From Deep Traps. *Journal of Applied Physics* 116 (2014), 043707.
- [72] W. Wagemans, P. Janssen, A. J. Schellekens, F. L. Bloom, P. A. Bobbert, B. Koopmans. The Many Faces of Organic Magnetoresistance. *SPIN* 1 (2011), 93.
- [73] M. Wohlgenannt, M. E. Flatté, N. J. Harmon, F. Wang, A. D. Kent, F. Macià. Singlet-to-triplet interconversion using hyperfine as well as ferromagnetic fringe fields (2015).
- [74] Q. Peng, P. Chen, J. Sun, F. Li. Magnetic Field Effects on Electroluminescence Emanated Simultaneously from Blue Fluorescent and Red Phosphorescent Emissive Layers of an Organic Light-Emitting Diode. *Organic Electronics* 13 (2012), 3040.
- [75] K. Xu, D. Yang, Y. Zhao, J. Chen, D. Ma. Magnetic Field Effects on Electroluminescence in Phosphorescence Organic Light Emitting Diodes. *Organic Electronics* 15 (2014), 590.
- [76] W. Jia, Q. Chen, Y. Chen, L. Chen, Z. Xiong. Magneto-Conductance Characteristics of Trapped Triplet-Polaron and Triplet-Trapped Polaron Interactions in Anthracene-Based Organic Light Emitting Diodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016), 30733.
- [77] K. Schulten, H. Staerk, A. Weller, H.-J. Werner, B. Nickel. Magnetic Field Dependence of the Geminate Recombination of Radical Ion Pairs in Polar Solvents. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 101 (1976), 371.
- [78] M. Liedvogel, K. Maeda, K. Henbest, E. Schleicher, T. Simon, C. R. Timmel, P. J. Hore, H. Mouritsen. Chemical Magnetoreception: Bird Cryptochrome 1a Is Excited by Blue Light and Forms Long-Lived Radical-Pairs. *PLOS ONE* 2 (2007), e1106.
- [79] U. E. Steiner, T. Ulrich. Magnetic Field Effects in Chemical Kinetics and Related Phenomena. *Chemical Reviews* 89 (1989), 51.
- [80] J. M. Haimerl. *Detektion photokatalytischer Aktivität aus der Einzelmolekülfluoreszenz organischer Farbstoffe*. Dissertation, Regensburg (2018).
- [81] R. M. Noyes. Models Relating Molecular Reactivity and Diffusion in Liquids. *Journal of the American Chemical Society* 78 (1956), 5486.

- [82] H. Hayashi. *Introduction to Dynamic Spin Chemistry*. World Scientific Publishing Company, Singapore (2004).
- [83] E. W. Evans, J. Li, J. G. Storey, K. Maeda, K. B. Henbest, C. A. Dodson, P. J. Hore, S. R. Mackenzie, C. R. Timmel. Sensitive Fluorescence-Based Detection of Magnetic Field Effects in Photoreactions of Flavins. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015), 18456.
- [84] O. Anisimov, V. Bizyaev, N. Lukzen, V. Grigoryants, Y. Molin. The Induction of Quantum Beats by Hyperfine Interactions in Radical-Ion Pair Recombination. *Chemical Physics Letters* 101 (1983), 131.
- [85] K. J. Van Schooten, D. L. Baird, M. E. Limes, J. M. Lupton, C. Boehme. Probing Long-Range Carrier-Pair Spin-Spin Interactions in a Conjugated Polymer by Detuning of Electrically Detected Spin Beating. *Nature Communications* 6 (2015), 6688.
- [86] R. Miller, K. J. van Schooten, H. Malissa, G. Joshi, S. Jamali, J. M. Lupton, C. Boehme. Morphology Effects on Spin-Dependent Transport and Recombination in Polyfluorene Thin Films. *Physical Review B* 94 (2016), 214202.
- [87] J. Kalinowski, J. Szmytkowski, W. Stampor. Magnetic Hyperfine Modulation of Charge Photogeneration in Solid Films of Alq3. *Chemical Physics Letters* 378 (2003), 380.
- [88] M. Wohlgenannt, Z. V. Vardeny. Spin-Dependent Exciton Formation Rates in  $\pi$ -Conjugated Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), R83.
- [89] E. L. Frankevich. On Mechanisms of Population of Spin Substates of Polaron Pairs. *Chemical Physics* 297 (2004), 315.
- [90] N. Lambert, S. De Liberato, C. Emary, F. Nori. Radical-Pair Model of Magnetoreception with Spin-Orbit Coupling. *New Journal of Physics* 15 (2013).
- [91] A. R. O’Dea, A. F. Curtis, N. J. Green, C. R. Tinunel, P. J. Hore. Influence of Dipolar Interactions on Radical Pair Recombination Reactions Subject to Weak Magnetic Fields. *Journal of Physical Chemistry A* 109 (2005), 869.
- [92] O. Efimova, P. Hore. Role of Exchange and Dipolar Interactions in the Radical Pair Model of the Avian Magnetic Compass. *Biophysical Journal* 94 (2008), 1565.
- [93] R. Kaptein. Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization. VIII. Spin Dynamics and Diffusion of Radical Pairs. *Journal of the American Chemical Society* 94 (1972), 6251.
- [94] R. Giro, F. P. Rosselli, R. dos Santos Carvalho, R. B. Capaz, M. Cremona, C. A. Achete. Molecular Hyperfine Fields in Organic Magnetoresistance Devices. *Physical Review B* 87 (2013), 125204.
- [95] Z. G. Yu, F. Ding, H. Wang. Hyperfine Interaction and its Effects on Spin Dynamics in Organic Solids. *Physical Review B* 87 (2013), 205446.
- [96] R Development Core Team. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Vienna (2008).
- [97] P. N. Brown, G. D. Byrne, A. C. Hindmarsh. VODE, A Variable-Coefficient ODE Solver. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing* 10 (1989), 1038.
- [98] K. Soetaert, T. Petzoldt, R. W. Setzer. Solving Differential Equations in R : Package deSolve. *Journal of Statistical Software* 33 (2010), 1.

- [99] H. Wickam. *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer Verlag, New York (2009).
- [100] H. Wickam. *scales: Scale Functions for Visualization* (2016).
- [101] D. R. McCamey, S.-Y. Lee, S.-Y. Paik, J. M. Lupton, C. Boehme. Spin-Dependent Dynamics of Polaron Pairs in Organic Semiconductors. *Physical Review B* 82 (2010), 125206.
- [102] H. Hayashi, S. Nagakura. Theoretical Study of Relaxation Mechanism in Magnetic Field Effects on Chemical Reactions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 57 (1984), 322.
- [103] K. Schulten, P. G. Wolynes. Semiclassical Description of Electron Spin Motion in Radicals Including the Effect of Electron Hopping. *The Journal of Chemical Physics* 68 (1978), 3292.
- [104] J. M. Zadrozny, J. Niklas, O. G. Poluektov, D. E. Freedman. Millisecond Coherence Time in a Tunable Molecular Electronic Spin Qubit. *ACS Central Science* 1 (2015), 488.
- [105] F. S. Sarvarov, K. M. Salikhov. Theory of Spin-Dependent Recombination of Radicals in Homogeneous Solution. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 4 (1976), 33.
- [106] V. Prigodin, J. Bergeson, D. Lincoln, A. Epstein. Anomalous Room Temperature Magnetoresistance in Organic Semiconductors. *Synthetic Metals* 156 (2006), 757.
- [107] P. A. Bobbert, T. D. Nguyen, F. W. A. van Oost, B. Koopmans, M. Wohlgenannt. Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance. *Physical Review Letters* 99 (2007), 216801.
- [108] F. J. Wang, H. Bässler, Z. Valy Vardeny. Magnetic Field Effects in  $\pi$ -Conjugated Polymer-Fullerene Blends: Evidence for Multiple Components. *Physical Review Letters* 101 (2008), 236805.
- [109] W. Wagemans, F. L. Bloom, P. A. Bobbert, M. Wohlgenannt, B. Koopmans. A Two-Site Bipolaron Model for Organic Magnetoresistance. in *Journal of Applied Physics*, Band 103, 07F303. American Institute of Physics (2008).
- [110] R. Dhankar, C. L. Gray, S. Mukhopadhyay, S. Nunez, C.-Y. Cheng, A. N. Sokolov, N. C. Giebink. Large Bipolaron Density at Organic Semiconductor/Electrode Interfaces. *Nature Communications* 8 (2017), 2252.
- [111] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano. Photon Upconversion Based on Sensitized Triplet-Triplet Annihilation. *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010), 2560.
- [112] V. Ern, R. E. Merrifield. Magnetic Field Effect on Triplet Exciton Quenching in Organic Crystals. *Physical Review Letters* 21 (1968), 609.
- [113] E. List, C. Kim, W. Graupner, G. Leising, J. Shinar. Singlet Exciton Quenching by Polarons in  $\pi$ -Conjugated Wide Bandgap Semiconductors: A Combined Optical and Charge Transport Study. *Materials Science and Engineering: B* 85 (2001), 218.
- [114] W. J. Baker, D. R. McCamey, K. J. van Schooten, J. M. Lupton, C. Boehme. Differentiation Between Polaron-Pair and Triplet-Exciton Polaron Spin-Dependent Mechanisms in Organic Light-Emitting Diodes by Coherent Spin Beating. *Physical Review B* 84 (2011), 165205.
- [115] M. Robbins, B. Hadwen. The Noise Performance of Electron Multiplying Charge-Coupled Devices. *IEEE Transactions on Electron Devices* 50 (2003), 1227.
- [116] J. Surowiecki. *The Wisdom of Crowds*. Anchor Books, New York (2004).

- [117] European Machine Vision Association. EMVA Standard 1288. Standard for Characterization of Image Sensors and Cameras (2016).
- [118] U. Niedermeier, M. Vieth, R. Pätzold, W. Sarfert, H. von Seggern. Enhancement of Organic Magnetoresistance by Electrical Conditioning. *Applied Physics Letters* 92 (2008), 193309.
- [119] S. A. Bagnich, U. Niedermeier, C. Melzer, W. Sarfert, H. von Seggern. Origin of Magnetic Field Effect Enhancement by Electrical Stress in Organic Light Emitting Diodes. *Journal of Applied Physics* 105 (2009), 123706.
- [120] T. J. Donegan, L. Neikirk. Why Are OLED TV Prices So High and When Will They Drop? *Reviewed* [abgerufen 21.06.2019] < <https://www.reviewed.com/televisions/features/why-are-oled-tv-prices-so-high-and-when-will-they-drop> >.
- [121] W. Ratzke, S. Bange, J. M. Lupton. Direct Detection of Singlet-Triplet Interconversion in OLED Magnetolectroluminescence with a Metal-Free Fluorescence-Phosphorescence Dual Emitter. *Physical Review Applied* 9 (2018), 054038.
- [122] R. Geng, T. T. Daugherty, K. Do, H. M. Luong, T. D. Nguyen. A Review on Organic Spintronic Materials and Devices: I. Magnetic Field Effect on Organic Light Emitting Diodes. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 1 (2016), 128.
- [123] B. Hu, Y. Wu. Tuning Magnetoresistance between Positive and Negative Values in Organic Semiconductors. *Nature Materials* 6 (2007), 985.
- [124] T. D. Nguyen, B. R. Gautam, E. Ehrenfreund, Z. V. Vardeny. Magnetoconductance Response in Unipolar and Bipolar Organic Diodes at Ultrasmall Fields. *Physical Review Letters* 105 (2010), 166804.
- [125] P. Klemm, S. Bange, H. Malissa, C. Boehme, J. M. Lupton. Temperature and Current Dependence of the Magnetoresistive Behavior of Poly(Styrene-Sulfonate)-Doped Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT:PSS). *Journal of Photonics for Energy* 8 (2018), 1.
- [126] P. Klemm, S. Bange, A. Pöllmann, C. Boehme, J. M. Lupton. Nanotesla Magnetoresistance in  $\pi$ -Conjugated Polymer Devices. *Physical Review B* 95 (2017), 241407.
- [127] Y. Lei, Y. Zhang, R. Liu, P. Chen, Q. Song, Z. Xiong. Driving Current and Temperature Dependent Magnetic-Field Modulated Electroluminescence in Alq3-Based Organic Light Emitting Diode. *Organic Electronics* 10 (2009), 889.
- [128] E. Da Como, K. Becker, J. M. Lupton. Single Molecule Spectroscopy of Polyfluorenes. in U. Scherf, D. Neher, (Herausgeber) *Polyfluorenes. Advances in Polymer Science*, Band 212, 293–318. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008).
- [129] V. Jankus, C. Winscom, A. P. Monkman. The Photophysics of Singlet, Triplet, and Degradation Trap States in 4,4-N,N'-dicarbazolyl- 1,1'-biphenyl. *Journal of Chemical Physics* 130 (2009), 074501.
- [130] J. Klein, R. Voltz. Time Resolved Magnetic Modulation of Ion Recombination in Organic Solutions: Spin Motion in Radical Ion Pairs. *Canadian Journal of Chemistry* 55 (1977), 2102.
- [131] T. D. Nguyen, G. Hukic-Markosian, F. Wang, L. Wojcik, X.-G. Li, E. Ehrenfreund, Z. V. Vardeny. Isotope Effect in Spin Response of  $\pi$ -Conjugated Polymer Films and Devices. *Nature Materials* 9 (2010), 345.

- [132] T. D. Nguyen, T. P. Basel, Y.-J. Pu, X.-G. Li, E. Ehrenfreund, Z. V. Vardeny. Isotope Effect in the Spin Response of Aluminum Tris(8-Hydroxyquinoline) Based Devices. *Physical Review B* 85 (2012), 245437.
- [133] N. J. Rolfe, M. Heeney, P. B. Wyatt, A. J. Drew, T. Kreouzis, W. P. Gillin. Elucidating the Role of Hyperfine Interactions on Organic Magnetoresistance Using Deuterated Aluminium Tris(8-Hydroxyquinoline). *Physical Review B* 80 (2009), 241201.
- [134] G. H. Fuller. Nuclear Spins and Moments. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 5 (1976), 835.
- [135] Y. Yoshida, A. Fujii, M. Ozaki, K. Yoshino, E. Frankevich. Magnetic Field Effect as a Test for Effectiveness of the Light Emission at the Recombination of Injected Charge Carriers in Polymeric Semiconductors. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 426 (2005), 19.
- [136] Y. Sheng, T. D. Nguyen, G. Veeraraghavan, Ö. Mermer, M. Wohlgenannt, S. Qiu, U. Scherf. Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors. *Physical Review B* 74 (2006), 045213.
- [137] H. M. McConnell. Indirect Hyperfine Interactions in the Paramagnetic Resonance Spectra of Aromatic Free Radicals. *The Journal of Chemical Physics* 24 (1956), 764.
- [138] M. I. Hossain, S. Bandyopadhyay, J. Atulasimha, S. Bandyopadhyay. Coherent Spin Transport in Inorganic Semiconductor Quantum Wires. in *Contemporary Topics in Semiconductor Spintronics*, 95–122. WORLD SCIENTIFIC (2017).
- [139] J. M. Kikkawa, D. D. Awschalom. Resonant Spin Amplification in n-Type GaAs. *Physical Review Letters* 80 (1998), 4313.
- [140] M. P. De Jong. Recent Progress in Organic Spintronics. *Open Physics* 14 (2016), 337.
- [141] D. Sun, E. Ehrenfreund, Z. Valy Vardeny. The First Decade of Organic Spintronics Research. *Chemical Communications* (2014).
- [142] H. Liu, C. Zhang, H. Malissa, M. Groesbeck, M. Kavand, R. McLaughlin, S. Jamali, J. Hao, D. Sun, R. A. Davidson, L. Wojcik, J. S. Miller, C. Boehme, Z. Valy Vardeny. Organic-Based Magnon Spintronics. *Nature Materials* 17 (2018), 308.
- [143] S. Watanabe, K. Ando, K. Kang, S. Mooser, Y. Vaynzof, H. Kurebayashi, E. Saitoh, H. Sirringhaus. Polaron spin current transport in organic semiconductors. *Nature Physics* 10 (2014), 308.
- [144] L. Nuccio, M. Willis, L. Schulz, S. Fratini, F. Messina, M. D'Amico, F. L. Pratt, J. S. Lord, I. McKenzie, M. Loth, B. Purushothaman, J. Anthony, M. Heeney, R. M. Wilson, I. Hernández, M. Cannas, K. Sedlak, T. Kreouzis, W. P. Gillin, C. Bernhard, A. J. Drew. Importance of Spin-Orbit Interaction for the Electron Spin Relaxation in Organic Semiconductors. *Physical Review Letters* 110 (2013), 216602.
- [145] S. Sanvito. Injecting and Controlling Spins in Organic Materials. *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), 4455.
- [146] A. Buchschuster, T. D. Schmidt, W. Brütting. Evidence for Different Origins of the Magnetic Field Effect on Current and Electroluminescence in Organic Light-Emitting Diodes. *Applied Physics Letters* 100 (2012), 123302.
- [147] M. Shao, L. Yan, M. Li, I. Ilia, B. Hu. Triplet-Charge Annihilation Versus Triplet-Triplet Annihilation in Organic Semiconductors. *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013), 1330.

- [148] Y. Zhang, R. Liu, Y. L. Lei, Z. H. Xiong. Low Temperature Magnetic Field Effects in Alq<sub>3</sub>-Based Organic Light Emitting Diodes. *Applied Physics Letters* 94 (2009), 083307.
- [149] S. Van Reenen, S. P. Kersten, S. H. Wouters, M. Cox, P. Janssen, B. Koopmans, P. A. Bobbert, M. Kemerink. Large Magnetic Field Effects in Electrochemically Doped Organic Light-Emitting Diodes. *Physical Review B* 88 (2013).
- [150] D. Y. Kondakov. Triplet-Triplet Annihilation in Highly Efficient Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes: Current State and Future Outlook. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 373 (2015), 20140321.
- [151] R. E. Merrifield. Theory of Magnetic Field Effects on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons. *The Journal of Chemical Physics* 48 (1968), 4318.
- [152] V. Gray, D. Dzebo, M. Abrahamsson, B. Albinsson, K. Moth-Poulsen. Triplet-Triplet Annihilation Photon-Upconversion: Towards Solar Energy Applications. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014), 10345.
- [153] Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Lei, Z. Xiong. Magnetoconductance Response due to the Triplet Exciton-Charge Interaction in Organic Light-Emitting Diodes. *Organic Electronics* 14 (2013).
- [154] V. O. Saik, O. A. Animisov, Y. N. Molin. ESR Signals of Radical-Ion Pairs Detected Optically by Triplet-Excited Molecules in Liquid Solutions. *Chemical Physics Letters* 116 (1985), 138.
- [155] H. Kraus, S. Bange, F. Frunder, U. Scherf, C. Boehme, J. M. Lupton. Visualizing the Radical-Pair Mechanism of Molecular Magnetic Field Effects by Magnetic Resonance Induced Electrofluorescence to Electrophosphorescence Interconversion. *Physical Review B* 95 (2017), 241201.
- [156] J. M. Lupton, A. Pogantsch, T. Piok, E. J. W. List, S. Patil, U. Scherf. Intrinsic Room-Temperature Electrophosphorescence from a  $\pi$ -Conjugated Polymer. *Physical Review Letters* 89 (2002), 167401.
- [157] H. Malissa, R. Miller, D. L. Baird, S. Jamali, G. Joshi, M. Bursch, S. Grimme, J. Van Tol, J. M. Lupton, C. Boehme. Revealing Weak Spin-Orbit Coupling Effects on Charge Carriers in a  $\pi$ -Conjugated Polymer. *Physical Review B* 97 (2018), 161201.
- [158] V. K. Joshi. Spintronics: A Contemporary Review of Emerging Electronics Devices. *Engineering Science and Technology, an International Journal* 19 (2016), 1503.
- [159] J. Devkota, R. Geng, R. C. Subedi, T. D. Nguyen. Organic Spin Valves: A Review. *Advanced Functional Materials* 26 (2016), 3881.
- [160] M. Grünewald, R. Göckeritz, N. Homonnay, F. Würthner, L. W. Molenkamp, G. Schmidt. Vertical Organic Spin Valves in Perpendicular Magnetic Fields. *Physical Review B* 88 (2013), 085319.
- [161] A. Riminucci, M. Prezioso, C. Pernechele, P. Graziosi, I. Bergenti, R. Cecchini, M. Calbucci, M. Solzi, V. Alek Dediu. Hanle Effect Missing in a Prototypical Organic Spintronic Device. *Applied Physics Letters* 102 (2013), 092407.
- [162] A. J. Drew, J. Hoppler, L. Schulz, F. L. Pratt, P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, W. P. Gillin, A. Suter, N. A. Morley, V. K. Malik, A. Dubroka, K. W. Kim, H. Bouyanfif, F. Bourqui, C. Bernhard, R. Scheuermann, G. J. Nieuwenhuys, T. Prokscha, E. Morenzoni. Direct Measurement of the Electronic Spin Diffusion Length in a Fully Functional Organic Spin Valve by Low-Energy Muon Spin Rotation. *Nature Materials* 8 (2009), 109.
- [163] Z. G. Yu. Suppression of the Hanle Effect in Organic Spintronic Devices. *Physical Review Letters* 111 (2013), 016601.

- [164] J. Wang, A. Chepelianskii, F. Gao, N. C. Greenham. Control of Exciton Spin Statistics through Spin Polarization in Organic Optoelectronic Devices. *Nature Communications* 3 (2012), 1191.
- [165] B. J. Walker, A. J. Musser, D. Beljonne, R. H. Friend. Singlet Exciton Fission in Solution. *Nature Chemistry* 5 (2013), 1019.
- [166] P. J. Hore, H. Mouritsen. The Radical-Pair Mechanism of Magnetoreception. *Annual Review of Biophysics* 45 (2016), 299.
- [167] A. Möller, S. Sagasser, W. Wiltschko, B. Schierwater. Retinal Cryptochrome in a Migratory Passerine Bird: A Possible Transducer for the Avian Magnetic Compass. *Naturwissenschaften* 91 (2004), 585.
- [168] M. Ahmad, A. R. Cashmore. HY4 Gene of *A. Thaliana* Encodes a Protein with Characteristics of a Blue-Light Photoreceptor. *Nature* 366 (1993), 162.
- [169] K. Maeda, A. J. Robinson, K. B. Henbest, H. J. Hogben, T. Biskup, M. Ahmad, E. Schleicher, S. Weber, C. R. Timmel, P. J. Hore. Magnetically Sensitive Light-Induced Reactions in Cryptochrome are Consistent with its Proposed Role as a Magnetoreceptor. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109 (2012).
- [170] S. Paul, A. S. Kiryutin, J. Guo, K. L. Ivanov, J. Matysik, A. V. Yurkovskaya, X. Wang. Magnetic Field Effect in Natural Cryptochrome Explored with Model Compound. *Scientific Reports* 7 (2017), 11892.
- [171] T. Grünbaum, S. Milster, H. Kraus, W. Ratzke, S. Kurrmann, V. Zeller, S. Bange, C. Boehme, J. M. Lupton. OLEDs as Models for Bird Magnetoception: Detecting Electron Spin Resonance in Geomagnetic Fields. *arxiv:1906.03090* (2019).
- [172] M. Cox, F. Zhu, J. M. Veerhoek, B. Koopmans. Anisotropic Magnetoconductance in Polymer Thin Films. *Physical Review B* 89 (2014).
- [173] W. Wagemans, A. J. Schellekens, M. Kemper, F. L. Bloom, P. A. Bobbert, B. Koopmans. Spin-Spin Interactions in Organic Magneto-resistance Probed by Angle-Dependent Measurements. *Physical Review Letters* 106 (2011), 196802.
- [174] B. M. Goodson. Applications of Optical Pumping and Polarization Techniques in NMR: I. Optical Nuclear Polarization in Molecular Crystals. *Annual Reports on NMR Spectroscopy* 55 (2005), 299.
- [175] G. Dittrich, D. Stehlik, H. Hausser. Optische Kernspin Polarisierung (ONP) in Anthracen dotiert mit Phenazin im Temperaturbereich 1,4...300 K. *Zeitschrift für Naturforschung A* 32 (1977), 652.



# Anhang

# A Herleitung von Formeln und Ausdrücken

## A.1 Spineigenzustände

In diesem Abschnitt werden die Spineigenzustände bei Abwesenheit des externen Magnetfeldes beschrieben. Die Rechenschritte basieren auf (Haken & Wolf, 2006)<sup>43</sup> und (Weil & Bolton, 2007)<sup>35</sup>.

Zunächst kann angenommen werden, dass die Spins die Ortswellenfunktion kaum beeinflussen. So können die ortsabhängigen Teile in  $\mathcal{H}_{Dipol}$  (insb.  $r_{12}$ ) durch den Erwartungswert ersetzt werden (ohne Vorfaktoren):

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{Dipol} \rangle_{Ort} &= \langle \psi | \mathcal{H}_{Dipol} | \psi \rangle = \\ &= \langle \psi | \frac{\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2}{r_{12}^3} | \psi \rangle - 3 \langle \psi | \frac{(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})}{r_{12}^5} | \psi \rangle \end{aligned}$$

Im nächsten Schritt werden die Spinoperatoren herausgezogen. Es ergibt sich daraus ein Tensorprodukt. Der erste Summand wird zu

$$\langle \psi | \frac{\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2}{r_{12}^3} | \psi \rangle = \sum_{\mu, \nu} \hat{S}_1^\mu \langle \psi | \frac{\delta_{\mu\nu}}{r_{12}^3} | \psi \rangle \hat{S}_2^\nu .$$

Mit  $\mu, \nu = x, y, z$ . Um die Spinoperatoren aus dem zweiten Summanden herauszuziehen, müssen die Ortsvariablen ebenfalls ein Tensorprodukt bilden

$$\langle \psi | \frac{(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})}{r_{12}^5} | \psi \rangle = \sum_{\mu, \nu} \hat{S}_1^\mu \langle \psi | \frac{\hat{\mathbf{r}}_{12}^\mu \hat{\mathbf{r}}_{12}^\nu}{r_{12}^5} | \psi \rangle \hat{S}_2^\nu .$$

Zusammen mit den Vorfaktoren ergibt sich

$$\langle \mathcal{H}_{Dipol} \rangle_{Ort} = \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \underbrace{\frac{\mu_0 \mu_B^2 g_e^2}{4\pi \hbar^2} \langle \psi | \left( \frac{1}{r_{12}^3} - 3 \frac{\hat{\mathbf{r}}_{12} \otimes \hat{\mathbf{r}}_{12}}{r_{12}^5} \right) | \psi \rangle}_{2F} \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 . \quad (\text{A.1})$$

Die einzelnen Komponenten des „Feinstruktur tensors“ F sind:

$$F_{\mu\nu} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_e^2}{2 \cdot 4\pi \hbar^2} \langle \psi | \left( \frac{\delta_{\mu\nu}}{r_{12}^3} - 3 \frac{\hat{\mathbf{r}}_{12}^\mu \hat{\mathbf{r}}_{12}^\nu}{r_{12}^5} \right) | \psi \rangle$$

Es zeigt sich, dass der Tensor symmetrisch ist und daher diagonalisiert werden kann. Es ist davon auszugehen, dass die Hauptachsen jenen des Moleküls entsprechen und daher der Tensor bereits diagonal mit den Diagonaleinträgen

$$\begin{aligned} F_{xx} &= \frac{\mu_0 \mu_{\text{B}}^2 g_e^2}{2 \cdot 4\pi \hbar^2} \langle \psi | \frac{r_{12}^2 - 3x_{12}^2}{r_{12}^5} | \psi \rangle , \\ F_{yy} &= \frac{\mu_0 \mu_{\text{B}}^2 g_e^2}{2 \cdot 4\pi \hbar^2} \langle \psi | \frac{r_{12}^2 - 3y_{12}^2}{r_{12}^5} | \psi \rangle , \\ F_{zz} &= \frac{\mu_0 \mu_{\text{B}}^2 g_e^2}{2 \cdot 4\pi \hbar^2} \langle \psi | \frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}^5} | \psi \rangle . \end{aligned}$$

ist. Als nächstes soll gezeigt werden, dass die Spinoperatoren  $\hat{\mathbf{S}}_{1/2}$  durch den Gesamt-Spinoperator  $\hat{\mathbf{S}}$  ersetzt werden können. Betrachtet man die Spur des Tensors, so sieht man, dass dieser spurlos ist

$$\begin{aligned} F_{xx} + F_{yy} + F_{zz} &= 0 \\ \Rightarrow \hat{\mathbf{S}}_1 (F_{xx} + F_{yy} + F_{zz}) \hat{\mathbf{S}}_1 &= 0 . \end{aligned}$$

So kann man den Ausdruck A.1 erweitern

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{S}}_1 2F \hat{\mathbf{S}}_2 &= \sum_{\mu} \left( 2\hat{S}_1^{\mu} F_{\mu\mu} \hat{S}_2^{\mu} + \hat{S}_1^{\mu} F_{\mu\mu} \hat{S}_1^{\mu} + \hat{S}_2^{\mu} F_{\mu\mu} \hat{S}_2^{\mu} \right) = \\ &= \sum_{\mu} \left[ (\hat{S}_1^{\mu} + \hat{S}_2^{\mu}) F_{\mu\mu} (\hat{S}_1^{\mu} + \hat{S}_2^{\mu}) \right] = \\ &= \hat{\mathbf{S}} F \hat{\mathbf{S}} . \end{aligned}$$

Da der Tensor F spurlos ist, lassen sich die Diagonalelemente durch zwei Konstanten ausdrücken. Aus Gründen, die sich noch erschließen werden, sei

$$D = \frac{3}{2} F_{zz}$$

und

$$E = \frac{1}{2} (F_{xx} - F_{yy}) .$$

Explizit ausgedrückt ergeben sich somit

$$\begin{aligned} D &= \frac{3}{4} \frac{\mu_0 \mu_{\text{B}}^2 g_e^2}{4\pi} \langle \psi | \frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}^5} | \psi \rangle , \\ E &= \frac{3}{4} \frac{\mu_0 \mu_{\text{B}}^2 g_e^2}{4\pi} \langle \psi | \frac{y_{12}^2 - x_{12}^2}{r_{12}^5} | \psi \rangle . \end{aligned}$$

Der Dipol-Dipol-Anteil des Hamiltonoperators schreibt sich dann als

$$\mathcal{H}_{\text{Dipol}} = \frac{1}{\hbar^2} \left[ D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \right] .$$

## A.2 Spin-Bahn-Übergangsmomente

Um die physikalische Wirkung des Spin-Bahn-Operators besser zu verstehen, sollen die Übergangselemente zwischen den Nullfeld-Funktionen (s. Tabelle 3.3) berechnet werden, hier beispielhaft  $\langle \Psi_S | \mathcal{H}_{SO} | \Psi_{T_x} \rangle$ . Da die gesamte Rechnung etwas länglich ist, wird diese nochmal verkürzt, indem zunächst ein Übergang von einem Hochfeld-Zustand verwendet wird (s. Tabelle 3.2) und daraus das Element für den Nullfeld-Übergang konstruiert wird

$$\langle \Psi_S | \mathcal{H}^{SO} | \Psi_{T_x} \rangle = \langle \chi_S | \langle \psi_S | \mathcal{H}^{SO} | \psi_T \rangle (|\chi_{T_-}\rangle - |\chi_{T_+}\rangle) .$$

Weiter wird angenommen, dass die gefüllten Orbitale wegen der Spin-oben/Spin-unten-Symmetrie keinen Beitrag zu den Übergangsmomenten liefern. Die Berechnung erfolgt zunächst nur für den Anteil  $\langle \Psi_S | \mathcal{H}^{SO} | \Psi_{T_+} \rangle$  und weiter beschränkt auf die x-Komponente des Drehimpulsoperators  $l_x s_x$ . Mit einer weiteren Annahme, dass sich die Ortswellenfunktionen für Triplett und Singulett nur in der *Elektron*-Wellenfunktion unterscheiden, ergibt sich ohne Vorfaktoren und mit unterdrücktem Index  $K$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_S | \mathcal{H}_x^{SO} | \Psi_{T_+} \rangle &= \\ &= \sum_{e=1,2} \frac{1}{r_e^3} (\langle \alpha_1 \beta_2 | - \langle \alpha_2 \beta_1 |) (\langle w_1 v_2 | + \langle w_2 v_1 |) \hat{l}_e^x \hat{s}_e^x (|w_1 u_2\rangle - |w_2 u_1\rangle) | \alpha_1 \alpha_2 \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Da der Elektronspin für die ungestörten Zustände eine gute Quantenzahl bleibt, kommutieren alle Operatoren und dieser Ausdruck kann in einen Spin- und einen Ortsanteil separiert werden. Der Spinanteil ergibt

$$\langle \alpha_1 \beta_2 | \hat{s}_1^x | \alpha_1 \alpha_2 \rangle - \langle \alpha_2 \beta_1 | \hat{s}_1^x | \alpha_1 \alpha_2 \rangle + \langle \alpha_1 \beta_2 | \hat{s}_2^x | \alpha_1 \alpha_2 \rangle - \langle \alpha_2 \beta_1 | \hat{s}_2^x | \alpha_1 \alpha_2 \rangle .$$

Die Spin- $1/2$ -Operatoren lassen sich darstellen durch die Spin-Pauli-Matrizen:

$$\hat{s}^x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{s}^y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{s}^z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Somit folgt

$$\begin{aligned} \hat{s}_1^x | \alpha_1 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &\Rightarrow \hat{s}_1^x | \alpha_1 \alpha_2 \rangle = \frac{\hbar}{2} | \beta_1 \alpha_2 \rangle \end{aligned}$$

und es ergibt sich für die Spinanteile

$$\begin{aligned} \langle \alpha_1 \beta_2 | \hat{s}_1^x | \alpha_1 \alpha_2 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \langle \alpha_1 \beta_2 | \beta_1 \alpha_2 \rangle = 0 , \\ \langle \alpha_2 \beta_1 | \hat{s}_1^x | \alpha_1 \alpha_2 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \langle \alpha_2 \beta_1 | \beta_1 \alpha_2 \rangle = \frac{\hbar}{2} , \\ \langle \alpha_1 \beta_2 | \hat{s}_2^x | \alpha_1 \alpha_2 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \langle \alpha_1 \beta_2 | \alpha_1 \beta_2 \rangle = \frac{\hbar}{2} , \\ \langle \alpha_2 \beta_1 | \hat{s}_2^x | \alpha_1 \alpha_2 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \langle \alpha_2 \beta_1 | \alpha_1 \beta_2 \rangle = 0 . \end{aligned}$$

Dies führt zu einer Vereinfachung für die Ortsanteile, da nur Terme mit  $\langle \alpha_2 \beta_1 | \hat{l}_1^x \hat{s}_1^x$  und  $\langle \alpha_1 \beta_2 | \hat{l}_2^x \hat{s}_2^x$  berücksichtigt werden müssen. So vereinfacht sich die Gleichung A.2 zu

$$\begin{aligned}
 & \langle \alpha_1 \beta_2 | (\langle w_1 v_2 | + \langle w_2 v_1 |) \frac{\hat{l}_2^x \hat{s}_2^x}{r_2^3} (|w_1 u_2\rangle - |w_2 u_1\rangle) | \alpha_1 \alpha_2 \rangle \\
 & - \langle \alpha_2 \beta_1 | (\langle w_1 v_2 | + \langle w_2 v_1 |) \frac{\hat{l}_1^x \hat{s}_1^x}{r_1^3} (|w_1 u_2\rangle - |w_2 u_1\rangle) | \alpha_1 \alpha_2 \rangle = \\
 & = \frac{\hbar}{2} \left[ (\langle w_1 v_2 | + \langle w_2 v_1 |) \frac{\hat{l}_2^x}{r_2^3} (|w_1 u_2\rangle - |w_2 u_1\rangle) \right. \\
 & \quad \left. - (\langle w_1 v_2 | + \langle w_2 v_1 |) \frac{\hat{l}_1^x}{r_1^3} (|w_1 u_2\rangle - |w_2 u_1\rangle) \right] = \\
 & = \frac{\hbar}{2} \left[ \langle w_1 v_2 | \frac{\hat{l}_2^x}{r_2^3} |w_1 u_2\rangle - \langle w_1 v_2 | \frac{\hat{l}_2^x}{r_2^3} |w_2 u_1\rangle + \langle w_2 v_1 | \frac{\hat{l}_2^x}{r_2^3} |w_1 u_2\rangle - \langle w_2 v_1 | \frac{\hat{l}_2^x}{r_2^3} |w_2 u_1\rangle \right. \\
 & \quad \left. - \left[ \langle w_1 v_2 | \frac{\hat{l}_1^x}{r_1^3} |w_1 u_2\rangle - \langle w_1 v_2 | \frac{\hat{l}_1^x}{r_1^3} |w_2 u_1\rangle + \langle w_2 v_1 | \frac{\hat{l}_1^x}{r_1^3} |w_1 u_2\rangle - \langle w_2 v_1 | \frac{\hat{l}_1^x}{r_1^3} |w_2 u_1\rangle \right] \right].
 \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck lässt sich weiter vereinfachen mit, z. B.

$$\langle w_1 v_2 | \frac{\hat{l}_2^x}{r_2^3} |w_2 u_1\rangle = \langle w_1 | u_1 \rangle \langle v_2 | \frac{\hat{l}_2^x}{r_2^3} |w_2 \rangle.$$

Unter Ausnutzung der Orthogonalität der Eigenfunktionen  $|u\rangle$ ,  $|v\rangle$  und  $|w\rangle$  zu unterschiedlichen Eigenwerten sind nur noch zwei Terme von Null verschieden

$$\begin{aligned}
 & \frac{\hbar}{2} \left[ \langle w_1 v_2 | \frac{l_2^x}{r_2^3} |w_1 u_2\rangle + \langle w_2 v_1 | \frac{l_1^x}{r_1^3} |w_2 u_1\rangle \right] = \\
 & = \frac{\hbar}{2} \left[ \langle v_2 | \frac{l_2^x}{r_2^3} |u_2\rangle + \langle v_1 | \frac{l_1^x}{r_1^3} |u_1\rangle \right] = \\
 & = \frac{\hbar}{2} \left[ \sum_{e=1,2} \langle v_e | \frac{l_e^x}{r_e^3} |u_e\rangle \right] = \\
 & = \hbar \langle v | \frac{l^x}{r^3} |u \rangle.
 \end{aligned}$$

Diese Rechnung muss nun noch für die y- und z-Komponenten durchgeführt werden. Wegen der Ähnlichkeit zwischen den Spin-Pauli-Matrizen für die x- und y-Komponente ist der Beitrag durch die y-Komponente identisch zur berechneten x-Komponente, allerdings mit  $i$  multipliziert

$$\begin{aligned}
 \hat{s}_1^y | \alpha_1 \rangle & = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = i \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
 & \Rightarrow \hat{s}_1^y | \alpha_1 \alpha_2 \rangle = i \frac{\hbar}{2} | \beta_1 \alpha_2 \rangle \\
 & \Rightarrow \langle \Psi_S | \mathcal{H}_y^{SO} | \Psi_{T_+} \rangle = \hbar \langle v | \frac{i \hat{l}^y}{r^3} | u \rangle
 \end{aligned}$$

Die z-Komponente ergibt wegen des Spinanteils sofort Null:

$$\langle \chi_S | \hat{s}_{1/2}^z | \chi_{T_+} \rangle = \langle (\langle \alpha_1 \beta_2 | + \langle \alpha_2 \beta_1 |) \hat{s}_{1/2}^z | \alpha_1 \alpha_2 \rangle = 0$$

So ergibt sich für das vollständige Übergangselement:

$$\langle \Psi_S | \mathcal{H}^{SO} | \Psi_{T_+} \rangle = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \sum_K^M \langle v | \frac{\hat{l}^x + i\hat{l}^y}{r_{uK}^3} | u \rangle$$

Die Rechnung für  $T_-$  und  $T_0$  verläuft analog.

## A.3 Konstantstrom und Konstantspannung

### Konstantspannung

Wird das Bauteil mit konstanter Spannung betrieben und die Änderung des Stroms  $I$  in Abhängigkeit des Magnetfeldes gemessen, so folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R_0}(B) &= \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} = \frac{\frac{U_0}{I(B)} - \frac{U_0}{I_0}}{\frac{U_0}{I_0}} = \\ &= -\frac{I(B) - I_0}{I(B)} = -\frac{\Delta I(B)}{I(B)} \end{aligned}$$

Die explizite Magnetfeldabhängigkeit wird durch die Entwicklung des Ausdrucks in Abhängigkeit von  $B$  erreicht.

$$\begin{aligned} \Delta I(B) &= \frac{dI(f(B))}{dB} \Delta B = \frac{dI(f)}{df} \frac{df}{dB} \Delta B = \\ &= U_0 I_S e^{f(B) \cdot U_0} \frac{df}{dB} \Delta B = \\ &= U_0 (I_S e^{f(B) \cdot U_0} - I_S + I_S) \frac{df}{dB} \Delta B = U_0 (I(B) + I_S) \frac{df}{dB} \Delta B \\ &\approx U_0 I(B) \frac{df}{dB} \Delta B \end{aligned}$$

Für den Magnetwiderstand folgt dann:

$$\frac{\Delta R}{R_0}(B) = -\frac{\Delta I(B)}{I(B)} = -U_0 \frac{df}{dB} \Delta B$$

## Konstantstrom

Wird das Experiment bei konstantem Strom durchgeführt, während die abfallende Spannung über dem Bauteil gemessen wird, gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R_0}(B) &= \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} = \frac{\frac{U(B)}{I_0} - \frac{U_0}{I_0}}{\frac{U_0}{I_0}} = \\ &= \frac{U(B) - U_0}{U_0} = \frac{\Delta U(B)}{U_0} \end{aligned}$$

Mit der nach  $U(B)$  aufgelösten Shockley-Gleichung

$$U(B) = U(I(B)) = \frac{1}{f(B)} \ln \left( \frac{I(B)}{I_S} + 1 \right)$$

und der Ableitung dieser Funktion nach  $f$

$$\begin{aligned} \frac{dU(f)}{df} &= -\frac{1}{f^2(B)} \ln \left( \frac{I(B)}{I_S} + 1 \right) \\ &= -\frac{U(B)}{f(B)}, \end{aligned}$$

folgt für die Spannungsänderung

$$\begin{aligned} \Delta U(B) &= \frac{dU(f)}{df} \frac{df}{dB} \Delta B = \\ &= -\frac{U(B)}{f(B)} \frac{df}{dB} \Delta B. \end{aligned}$$

Für den Magnetowiderstand bei konstantem Strom  $I_0$  und gemessener Spannung  $U$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R_0}(B) &= \frac{\Delta U(B)}{U_0} = -\frac{1}{U_0} \frac{dU(f)}{df} \frac{df}{dB} \Delta B \\ &= -\frac{U(B)}{U_0 \cdot f(B)} \frac{df}{dB} \Delta B. \end{aligned} \tag{A.3}$$

Um den Unterschied zur Messung bei Konstantspannung zu identifizieren, bedarf es noch einer Umformung. Hierfür wird der differentielle Widerstand  $r$  eingeführt

$$\begin{aligned} r^{-1} &= \frac{dI}{dU} = I_S e^{f(B) \cdot U(B)} \cdot f(B) = \\ &= (I + I_S) f(B) \approx I f(B) = I_0 f(B) = \frac{U_0 \cdot f(B)}{R_0} \\ \Rightarrow r &= \frac{R_0}{U_0 \cdot f(B)} \end{aligned}$$

Der differentielle Widerstand  $r$  entspricht der Steigung der UI-Kennlinie\* am Arbeitspunkt des Bauteils und ist somit aus den Daten der Bauteilcharakteristik bestimmbar. Für den Magnetwiderstand folgt somit:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R_0}(B) &\stackrel{(A.3)}{=} -\frac{U(B)}{U_0 \cdot f(B)} \frac{df}{dB} \Delta B = \\ &= -U(B) \frac{r}{R_0} \frac{df}{dB} \Delta B. \end{aligned}$$

Für kleine Änderungen gilt näherungsweise  $U(B) \approx U_0$ . Für das Verhältnis zwischen dem Magnetwiderstand gemessen bei Konstantspannung ( $\text{MR}_{\text{CV}}$ ) und Konstantstrom ( $\text{MR}_{\text{CC}}$ ) ergibt sich:

$$\frac{\text{MR}_{\text{CC}}}{\text{MR}_{\text{CV}}} = \frac{R_0}{r} \quad (\text{A.4})$$

Mit dem differentiellen Widerstand  $r^{-1} = dI/dU$ .

## A.4 Thermische Spinpolarisation

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten  $p_i$  für den Zustand  $i$  mit Spin oben  $p_{\uparrow}$  oder Spin unten  $p_{\downarrow}$  ergeben sich durch die Boltzmann-Statistik

$$p_i = g_i \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z}$$

mit dem Entartungsgrad  $g_i$ , der Boltzmannkonstante  $k_B$ , der Energie  $E_i$  des  $i$ -ten Zustands, Temperatur  $T$  und der kanonischen Zustandssumme

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}.$$

Für Spin-1/2-Radikale folgt mit  $g_i = 1$  und  $E_{\uparrow} = -\frac{1}{2}g\mu_B B$  die Besetzungswahrscheinlichkeit im thermischen Gleichgewicht (GGW; s. Abb. A.1a)

$$p_{\uparrow}^{\text{GGW}} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right)}$$

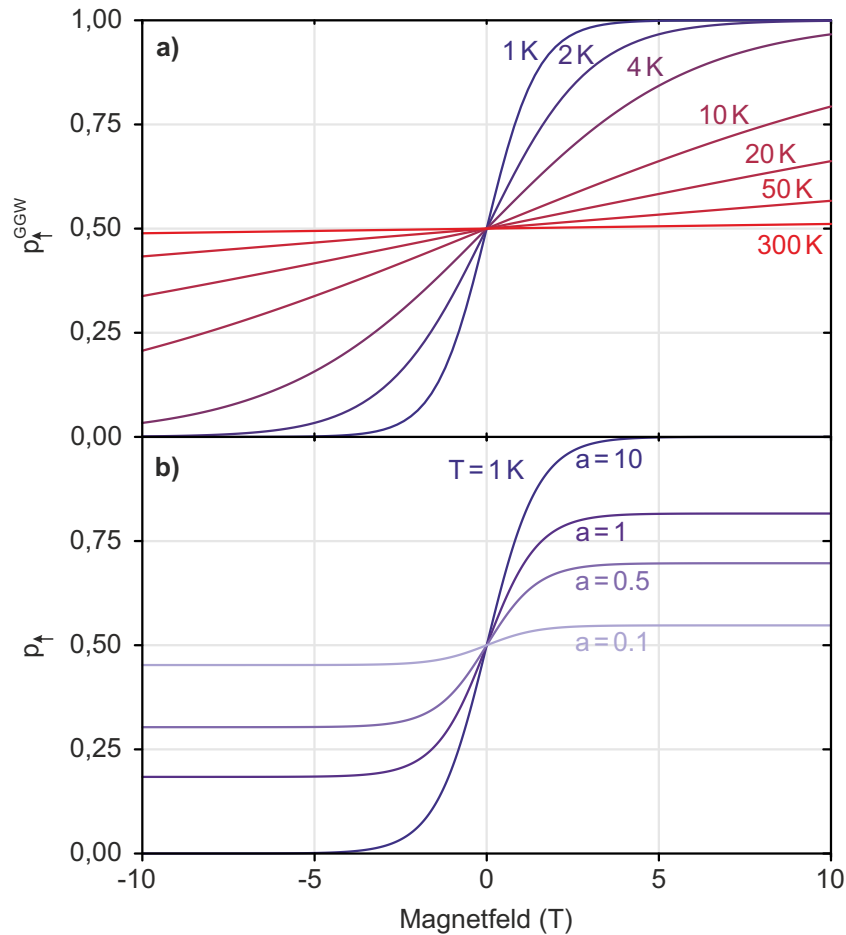
Unter der Annahme, dass die injizierten Ladungen keine Spin-Polarisation aufweisen ( $p_{\uparrow} = 0,5$ ), relaxieren die Spins mit der Relaxationszeit  $\tau_s$ , bis sie die Boltzmann-Statistik erfüllen. Somit wird  $p_{\uparrow}$  zu einer zeitabhängigen Funktion, welche eine Linearkombination aus dem Anfangs- und Endzustand darstellt. Die Koeffizienten sind so gewählt, dass eine exponentielle Relaxation vom Anfangs- in den Endzustand stattfindet:

$$p_{\uparrow}(t) = p_{\uparrow}^{\text{GGW}}(1 - e^{-\frac{t}{\tau_s}}) + \frac{1}{2}e^{-\frac{t}{\tau_s}}$$

---

\*UI-Kennlinie entspricht der Funktion  $I(U)$ .





**Abbildung A.1:** Besetzungswahrscheinlichkeiten für Spin-oben-Zustände **a)** bei unterschiedlichen Temperaturen, wenn das thermische Gleichgewicht vollständig erreicht wird bzw. **b)** bei 1 K, wenn die Spins eine endliche Lebenszeit besitzen.

Der erste Summand entspricht dem Endzustand, dem thermischen Gleichgewicht, welches nach unendlicher Zeit erreicht wird. Der zweite Summand ist der Anteil, wenn noch keine Relaxation stattgefunden hat. Da die Ladungsträger aber durch die Rekombination zu Exzitonen eine endliche Lebenszeit  $\tau_c$  besitzen, wird diese in obiger Gleichung für die Zeit  $t$  eingesetzt. In diesem Experiment existiert allerdings weder für  $\tau_S$  noch für  $\tau_c$  ein direkter Zugang, so dass das Verhältnis zu einem unbekanntem Parameter  $a = \tau_c/\tau_S$  zusammengefasst wird. Wegen der Erhaltung der Gesamtwahrscheinlichkeit ergeben sich für die beiden Wahrscheinlichkeiten

$$p_{\uparrow} = p_{\uparrow}^{\text{GGW}}(1 - e^{-a}) + \frac{1}{2}e^{-a}$$

$$p_{\downarrow} = (1 - p_{\uparrow})$$

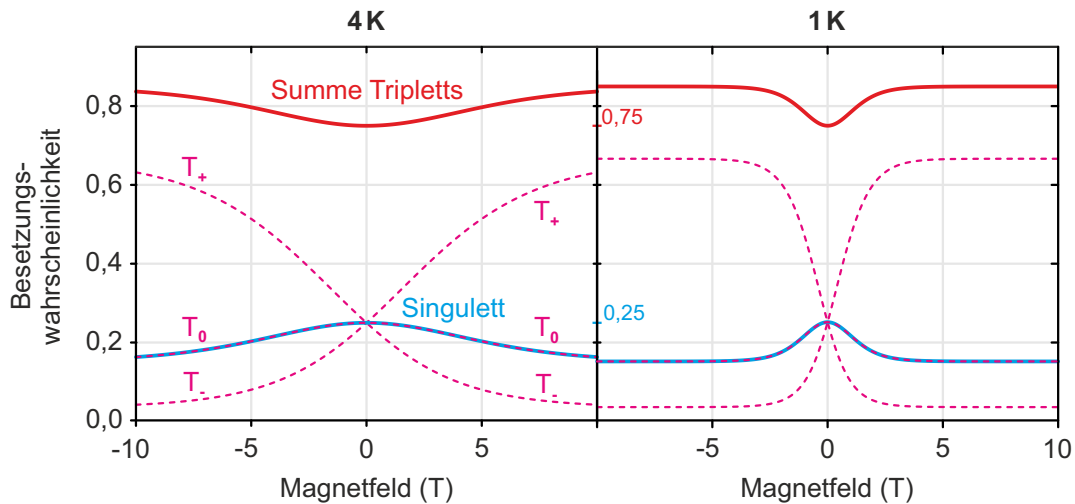
Abbildung A.1b zeigt die Besetzungswahrscheinlichkeit für die Spin-oben-Zustände in Abhängigkeit von dem Parameter  $a$  bei konstanter Temperatur  $T = 1$  K.

Die angeregten Hochfeld-Singulett- und Triplet-Spinzustände ergeben sich multiplikativ:

Spin	Produkt	Wahrscheinlichkeit
$T_+$	$\downarrow \times \downarrow$	$(1 - p_\uparrow) \times (1 - p_\uparrow)$
$T_0$	$\uparrow \times \downarrow$	$p_\uparrow \times (1 - p_\uparrow)$
$T_-$	$\uparrow \times \uparrow$	$p_\uparrow \times p_\uparrow$
S	$\uparrow \times \downarrow$	$p_\uparrow \times (1 - p_\uparrow)$

Die Wahrscheinlichkeit einen Zustand in einem beliebigen Triplet-Zustand oder im Singulett-Zustand zu finden, ergibt sich aus der Summe aller partiellen Wahrscheinlichkeiten:

$$\begin{aligned}
 p_{\text{Triplet}} &= p_{T_+} + p_{T_0} + p_{T_-} = p_\uparrow^2 - p_\uparrow + 1 = \\
 &= \left( \frac{1}{1 + e^{-\frac{g\mu_B B}{k_B T}}} (1 - e^{-a}) + e^{-\frac{a}{2}} \right)^2 - \left( \frac{1}{1 + e^{-\frac{g\mu_B B}{k_B T}}} (1 - e^{-a}) + e^{-\frac{a}{2}} \right) + 1 \\
 p_{\text{Singulett}} &= p_\uparrow^2 - p_\uparrow = 1 - p_{\text{Triplet}}
 \end{aligned}$$



**Abbildung A.2:** Besetzungswahrscheinlichkeiten der exzitonischen Spinzustände für 4 K bzw. 1 K.

Abbildung A.2 zeigt die magnetfeldabhängigen Wahrscheinlichkeiten bei 4 K und 1 K für die Triplet-Zustände  $T_0$ ,  $T_+$  und  $T_-$ , sowie deren Summe, als auch die Wahrscheinlichkeit für das Singulett, welche identisch mit jener von  $T_0$  ist. In Summe ergibt sich

eine Antikorrelation zwischen Singulett- und Triplett-Population in Abhängigkeit vom Magnetfeld, der Temperatur sowie des Parameters  $a$ .

# B Gruppentheorie

Die Gruppentheorie klassifiziert Molekülorbitale durch ihre Symmetrieeigenschaften. Ein Objekt besitzt dann eine Symmetrie, wenn es unter einer Symmetrieeoperation in sich selbst überführt wird, z. B. durch Rotation oder Spiegelung. Zu jeder Symmetrieeoperation gibt es ein Symmetrieelement, z. B. eine Drehachse oder Spiegelebene.

Als Beispiel wird das Formaldehyd-Molekül in Abbildung B.1a betrachtet. Dieses besitzt eine zweizählige Drehachse entlang der z-Richtung, sowie zwei Spiegelebenen. Diese werden mit  $C_2(z)$  und  $\sigma_v(xz)$  sowie  $\sigma_v(yz)$  bezeichnet. Zusätzlich besitzt es noch die triviale Selbstabbildung durch die Identität  $\mathbb{E}$ . Die dazugehörige Gruppe wird  $C_{2v}$  genannt. Abbildung B.1b zeigt vier Molekülorbitale, welche sich hinsichtlich ihres Transformationsverhaltens unterscheiden. In der  $C_{2v}$ -Gruppe werden diese den Darstellungen  $A_{1,2}$  und  $B_{1,2}$  zugeordnet. Exemplarisch soll die Einteilung mit dem  $A_2$ -Molekülorbital gezeigt werden. Bei Anwendung der einzelnen Symmetrieeoperationen wird die atomare Struktur in sich selbst überführt. Das Vorzeichen der Elektronwellenfunktion kann dabei gleich bleiben oder sich umdrehen (positiv=rot und negativ=blau in Abb. B.1b). Je nachdem was eintrifft, wird dies mit dem Charakter +1 oder -1 beziffert.

**Identität  $\mathbb{E}$ :** Die triviale Selbstabbildung ändert die Phase nicht  $\Rightarrow +1$

**Rotation  $C_2$ :** Bei der Drehung um  $180^\circ$  um die z-Achse bleibt das Vorzeichen gleich  $\Rightarrow +1$

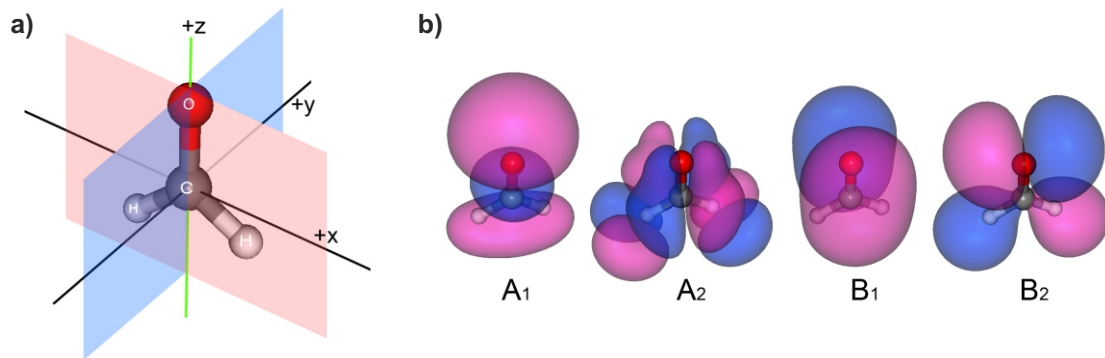
**Spiegelung  $\sigma_v(xz)$ :** Bei der Spiegelung an der  $xz$ -Ebene ändert sich die Phase  $\Rightarrow -1$

**Spiegelung  $\sigma_v(yz)$ :** Das Vorzeichen ändert sich ebenfalls  $\Rightarrow -1$

Der Charakter der Darstellung  $A_2$  ergibt somit:  $\Gamma(A_2) = (+1, +1, -1, -1)$ . Nach dem Wiederholen dieser Prozedur für die restlichen Molekülorbitale lassen sich die Ergebnisse in einer *Charaktertafel* eintragen (s. Tabelle B.1).

$C_{2v}$	$\mathbb{E}$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

**Tabelle B.1:** Charaktertafel der  $C_{2v}$  Symmetriegruppe.



**Abbildung B.1:** a) Das Formaldehyd-Molekül besitzt eine Rotations- und zwei Spiegelsymmetrien und entsprechend eine Drehachse und zwei Ebenen als Symmetrieelemente. b) Repräsentanten von unterschiedlichen Molekülorbitalen, welche sich in ihrem Transformationsverhalten bzgl. der Symmetrieeoperationen unterscheiden. Die Bezeichnungen sind Konvention. Molekülorbitale wurden mit ORCA<sup>33</sup> (B3LYP/6-311G\*\*<sup>34</sup>) in der  $S_0$ -Geometrie berechnet.

Den einzelnen Komponenten  $x, y$  und  $z$  eines beliebigen Ortsvektor  $\mathbf{r}$  lassen sich unter Anwendung der Symmetrieeoperationen ebenfalls einem Charakter zuordnen (s. Abb. B.2). Werden die Vorzeichen der einzelnen Vektorkomponenten in eine Tabelle eingetragen, wird ersichtlich, dass diese mit bestimmten Darstellungen von Molekülorbitalen übereinstimmen (s. Tabelle B.2). So gilt z. B.  $\Gamma(x) = \Gamma(B_1)$ .

$C_{2v}$	$\mathbb{E}$	$C_2(\mathbf{z})$	$\sigma_v(\mathbf{xz})$	$\sigma_v(\mathbf{yz})$	$\Gamma$
$\mathbf{x}$	1	-1	1	-1	$B_1$
$\mathbf{y}$	1	-1	-1	1	$B_2$
$\mathbf{z}$	1	1	1	1	$A_1$

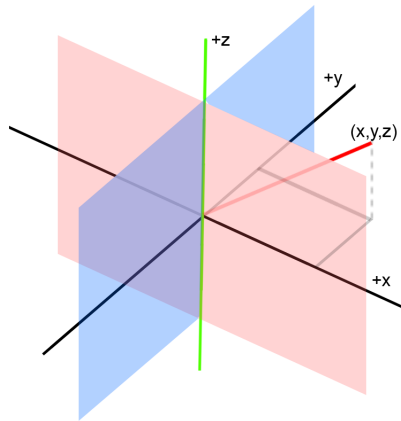
**Tabelle B.2:** Charaktere der Vektorkomponenten unter Anwendung der Symmetrieeoperationen, sowie die resultierende Darstellung  $\Gamma$ .

Dies reicht bereits aus, um nun zu überprüfen, ob Übergangsmomente von Null verschieden sind. Für ein beliebiges Integral

$$\int d\mathbf{r} \psi_1(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r}) \neq 0$$

darf der Integrand nicht antisymmetrisch sein. In der Gruppentheorie bedeutet das im Gegenzug, dass der Integrand notwendig total symmetrisch sein muss. In jeder Gruppe gibt es genau ein Element, welches totalsymmetrisch ist. In der  $C_{2v}$ -Gruppe ist dies die Darstellung  $A_1$  und führt zu der Forderung

$$\Gamma(\psi_1) \otimes \Gamma(\psi_2) = \Gamma(A_1) .$$



$$\begin{aligned}
 \mathbb{E} &: \quad \mathbf{r} = (x, y, z) \\
 \mathbf{C}_2(\mathbf{z}) &: \quad \mathbf{r} = (-x, -y, z) \\
 \sigma_v(\mathbf{xz}) &: \quad \mathbf{r} = (x, -y, z) \\
 \sigma_v(\mathbf{yz}) &: \quad \mathbf{r} = (-x, y, z)
 \end{aligned}$$

**Abbildung B.2:** Charaktere der Komponenten eines Vektors unter Anwendung der Symmetrieeoperationen.

Produkte können in der Gruppentheorie über die komponentenweise Multiplikation der Charaktere durchgeführt werden. So gilt z.B für die Multiplikation von  $B_1$  und  $B_2^*$

$$\begin{aligned}
 \Gamma(B_1) \otimes \Gamma(B_2) &= (+1, -1, +1, -1) \otimes (+1, -1, -1, +1) = (+1, +1, -1, -1) = \\
 &= \Gamma(A_2).
 \end{aligned}$$

Da diese Darstellung nicht totalsymmetrisch ist, ergibt das obige Integral sofort Null.

$\mathbf{C}_{2v}$	$\mathbf{A}_1$	$\mathbf{A}_2$	$\mathbf{B}_1$	$\mathbf{B}_2$
$\mathbf{A}_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$\mathbf{A}_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$
$\mathbf{B}_1$	$B_1$	$B_2$	$A_1$	$A_2$
$\mathbf{B}_2$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$

**Tabelle B.3:** Multiplikationstafel der  $C_{2v}$ -Symmetriegruppe.

Sämtliche möglichen Multiplikationen werden in einer Multiplikationstafel (s. Tabelle B.3) dargestellt. Nun kann dies auch zum „rückwärts“ rechnen genutzt werden, um die Frage zu beantworten, welche Darstellung ein Operator haben muss, um einen Zustand in einen anderen überführen zu können. Als einfaches Beispiel dient der optische Dipolübergang von einem angeregten Zustand in den Grundzustand  $\langle \psi_0 | \hat{\mathbf{r}} | \psi^* \rangle$ , womit für das Produkt der Darstellungen die Forderung

$$\Gamma(\psi_0) \otimes \Gamma(\hat{\mathbf{r}}) \otimes \Gamma(\psi^*) \stackrel{!}{=} \Gamma(A_1)$$

---

\*Diese vereinfachte Darstellung des direkten Produkts ist nur in dem hier dargelegten Rahmen gültig.

folgt. Da der Grundzustand stets totalsymmetrisch ist ( $\Gamma(\psi_0) = A_1$ ) muss das Produkt aus dem Übergangoperator und dem Anfangszustand ebenfalls die Darstellung  $A_1$  haben. Das ist nur möglich, wenn  $\Gamma(\hat{\mathbf{r}}) = \Gamma(\psi^*)$  gilt. Entspricht der angeregte Zustand z. B. der Darstellung  $B_1$ , so kann nur ein Operator mit der Darstellung  $B_1$  ein von Null verschiedenes Integral ergeben. Die Charaktertafel zeigt, dass nur die x-Komponente des Dipoloperators zwischen den Übergängen vermitteln kann. Somit ist sogar die Polarisierung des emittierten Lichts festgelegt. Die Charaktertafel zeigt auch, dass es keine Komponente des Dipoloperators gibt, die einen Übergang aus dem  $A_2$ -Zustand erlauben würde. Dieser Übergang wäre somit schlicht verboten.

In die Charaktertafel lassen sich noch weitere Elemente einpflegen, z. B. quadratische Terme (Vibrationen) und auch Rotationen. Letztere sind von besonderer Bedeutung, da einerseits im Abschnitt 3.1 gezeigt wurde, dass der Drehimpulsoperator und eine Rotation zusammenhängen (s. Gl. 3.3) und andererseits die Molekülorbitale aus Atomorbitalen mit den selben Magnetquantenzahlen konstruiert werden (s. Abschnitt 3.2). Damit lässt sich bestimmen, welche Zustände über den Drehimpulsoperator koppeln können. Tabelle B.4 zeigt die erweiterte Charaktertafel.

$C_{2v}$	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	lin, rot	quadratisch
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

**Tabelle B.4:** Charaktertafel der  $C_{2v}$ -Symmetriegruppe erweitert mit den linearen, rotatorischen und quadratischen Elementen.

$D_{2h}$	$\mathbb{E}$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	lin, rot	quadratisch
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	xy
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	xz
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	yz
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

Tabelle B.5: Charaktertafel der  $D_{2h}$ -Symmetriegruppe.

$D_{2h}$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$
$A_g$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$
$B_{1g}$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_{3g}$	$B_{2g}$	$B_{1u}$	$A_u$	$B_{3u}$	$B_{2u}$
$B_{2g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_u$	$B_{1u}$
$B_{3g}$	$B_{3g}$	$B_{2g}$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1u}$	$A_u$
$A_u$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$
$B_{1u}$	$B_{1u}$	$A_u$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_{3g}$	$B_{2g}$
$B_{2u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_g$	$B_{1g}$
$B_{3u}$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1u}$	$A_u$	$B_{3g}$	$B_{2g}$	$B_{1g}$	$A_g$

Tabelle B.6: Multiplikationstafel der  $D_{2h}$ -Symmetriegruppe.



# C OLED-Herstellung

## Substratreinigung

Die Glassubstrate stammen von Präzisions Glas & Optik und sind ab Werk mit 100 nm Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) beschichtet. Die ITO-Streifenstruktur wird durch Ätzen mit in Salzsäure gelöstem Eisen-III-Chlorid erzeugt. Anschließend werden die Substrate nacheinander in einem Behälter mit Aceton und einer zwei-prozentigen Lösung Hellmanex III (Hellma Analytics) in einem Ultraschallbad gereinigt. Die Oberfläche der ITO-Substrate wird mit einem Reinraumentuch und Ethanol mechanisch gereinigt und anschließend nochmals in Isopropanol und ultrareinen Wasser ins Ultraschallbad gegeben. Vor der Beschichtung der Substrate werden diese mittels UV-Licht und Ozon (Novascan Technologie) auf einer 100 °C heißen Platte behandelt.

## Rotationsbeschichtung

Die Lochinjektorschicht Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) Polystyrol-Sulfonat (PEDOT:PSS, Heraeus Clevios<sup>TM</sup> AI 4083) wird durch Rotationsbeschichtung aufgetragen und ergibt eine etwa 80 nm dicke Schicht. Bei nass-chemisch produzierten OLEDs werden die einzelnen Organikkomponenten vermengt und in einem schwach polarem Lösungsmittel aufgelöst um diese anschließend ebenfalls durch Rotationsbeschichtung aufzutragen. Die Schichtdicke wird über die Kombination aus Rotationsgeschwindigkeit und Lösemittelkonzentration bestimmt.

## Sublimation

Alternativ können die organischen Schichten durch Sublimation aufgebracht werden. Hierfür werden die Organiken einzeln in Tiegel eingefüllt und in einer Aufdampfkammer bei einem Druck  $p \leq 10 \cdot 10^{-5}$  mbar sublimiert. Sensoren mit einem Schwingquarz messen präzise die Aufdampftrate. Mischsysteme werden durch Koevaporation mit entsprechendem Verhältnis der Aufdampftraten (97:3 für Matrix:Emitter) aufgetragen.

## Pixelstrukturierung

Es hat sich gezeigt, dass das Pixel an den Rändern oftmals ungleichmäßig leuchtet und entsprechend instabil läuft oder von dort aus zerstört wird, insbesondere durch Kurzschluss. Eine Strukturierung durch 50 nm Siliziummonoxid um scharfe Materialübergänge zu vermeiden sorgt für Abhilfe.\* Die Struktur wird nach der PEDOT:PSS-Beschichtung

---

\*An dieser Stelle vielen Dank an Klaus Meerholz und seine Kollegen für diese Idee.

---

aufgebracht, bevor die Emitterschicht aufgedampft wird. Diese Methode wurde für alle Bauteile ab *Teil II* verwendet, welche durch Sublimation hergestellt wurden.

## **Elektroden**

Die Metallelektroden werden durch thermisches Verdampfen in der Aufdampfkammer aufgebracht. Die Strukturierung erfolgt durch Schattenmasken.

# D Einfluss der spektralen Leckage für die Spinspektroskopie

Die transienten Messungen in Abbildung 4.13 zeigen, dass auch bei Verwendung von Langpassfiltern immer noch ein großer Anteil der Singulett-Emission in den spektralen Bereich des Triplett-Kanals leckt. Besonders bei hohen Strömen zeigte sich, dass teilweise lediglich 5% der Emission im Triplett-Kanal tatsächlich von der Triplett-Emission stammt. Dennoch wird unter solchen Bedingungen eine Singulett-Triplett-Antikorrelation beobachtet. Dieser Abschnitt soll zeigen, warum die Spinspektroskopie äußerst unempfindlich gegen eine derartige Leckage ist.

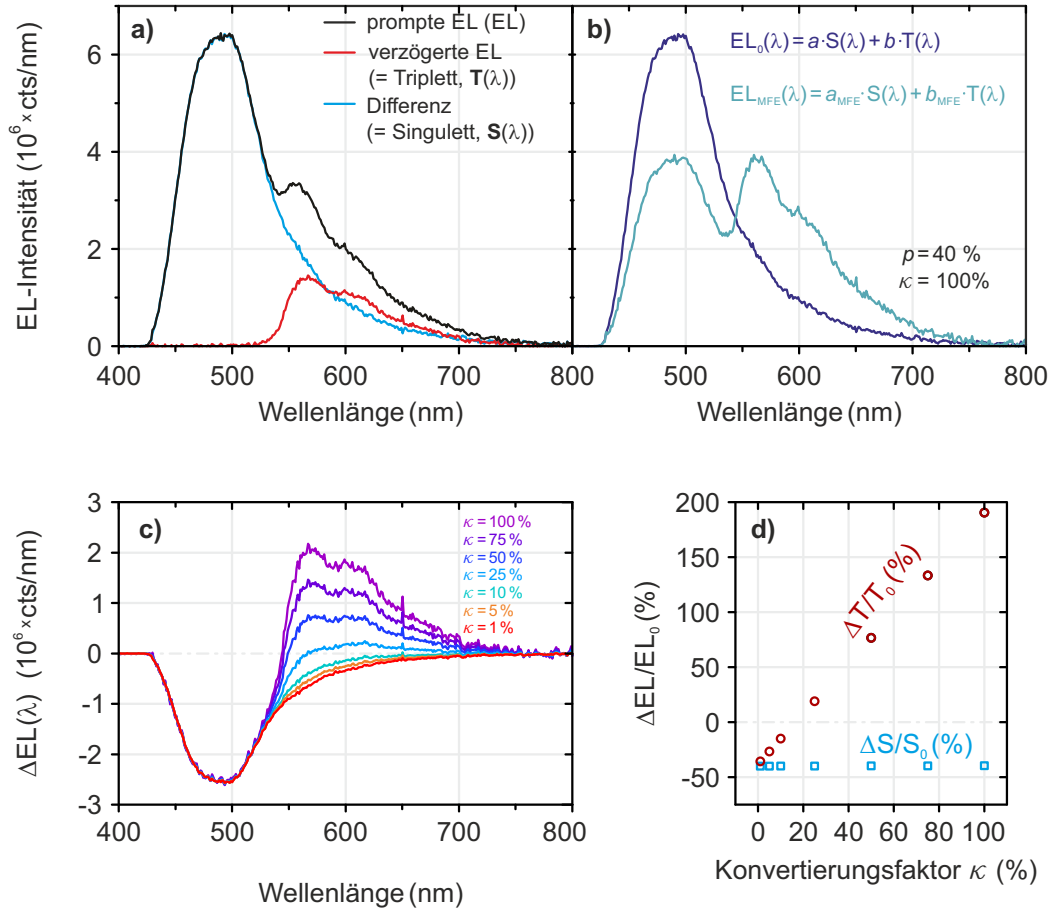
Dazu werden aus einem Elektrolumineszenzspektrum die Singulett- und Triplett-Komponenten separiert. Die prompte und verzögerte Emission, detektiert mit einer *gated intensified* CCD-Kamera, sind in Abbildung D.1a gezeigt. Die reine Triplett-Emission entspricht der verzögerten Emission, hingegen liefert die Differenzbildung von prompter und verzögerter Emission die reine Singulett-Komponente. Nachdem beide spektrale Komponenten separat vorliegen, wird ein typisches Elektrolumineszenzspektrum bei hoher Anregungsleistung rekonstruiert. Zwei Koeffizienten  $a$  und  $b$  werden derart gewählt, dass das Flächenverhältnis zwischen Singulett- und Triplett-Komponente für Wellenlängen größer 600 nm 100:5 beträgt

$$\frac{S}{T} \Big|_{\lambda > 600 \text{ nm}} = \frac{a \cdot \int_{600}^{\infty} S(\lambda) d\lambda}{b \cdot \int_{600}^{\infty} T(\lambda) d\lambda} = \frac{100}{5}.$$

Daraus ergibt sich das Elektrolumineszenzspektrum

$$\text{EL}(\lambda) = a \cdot S(\lambda) + b \cdot T(\lambda)$$

für  $B = 0$  mT (*Nullspektrum*, s. Abb. D.1b, dunkle Linie). Die Wirkung des Magnetfeld-effekts (MFE) zeigt sich als Interkombinationsprozess, wobei Anteile der Singulett- in Triplett-Radikalpaare (oder anders herum) umgewandelt werden, gefolgt von Rekombination und strahlendem Zerfall. Diese Situation wird konstruiert, indem die *Fläche* der Singulett-Komponente um einen prozentualen Anteil  $p$  reduziert wird, während die *Fläche* der Triplett-Komponente um genau jenen Anteil absolut vergrößert wird, welcher von der Singulett-Komponente abgezogen wurde. Die Elektrolumineszenzspektren in Abbildung D.1 sind in der Einheit Photonen pro nm gegeben. Die Fläche entspricht also der Einheit Photonen, welche direkt mit der Anzahl der emittierenden Zustände korreliert und wiederum mit der Anzahl der Radikalpaare. Daher soll die Fläche das Maß für die Anzahl der Radikalpaare sein. Der Interkombinationsprozess wandelt die



**Abbildung D.1:** Größe der differentiellen Änderungen unter Berücksichtigung der spektralen Leckage. Beschreibung siehe Text.

Radikalpaare als ganzzahlige Entitäten in eine andere Spinspezies um. Von diesem Level aus betrachtet zeigt sich dieser Prozess als Änderung der Gesamtanzahl und in Folge dessen als Änderung der *absoluten Fläche* der einzelnen spektralen Komponenten

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int (a_{\text{MFE}} \cdot S(\lambda) - S(\lambda)) d\lambda = -p \cdot \int S(\lambda) d\lambda \\ \Delta T &= -p \cdot \kappa \cdot \Delta S = \int (b_{\text{MFE}} \cdot T(\lambda) - T(\lambda)) d\lambda \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

mit einem Interkombinationseffizienzfaktor  $\kappa$ . Dieser Faktor gibt an, wie viele Radikalpaare tatsächlich im Zielzustand ankommen und spielt besonders für die Interkombination  $S \rightarrow T$  eine wichtige Rolle, da das Triplet deutlich stärker von Auslöschungsprozessen beeinflusst wird als das Singulett. Es werden nun die Parameter  $a_{\text{MFE}}$  und  $b_{\text{MFE}}$  derart gewählt, dass die Bedingung nach Gleichungen D.1 erfüllt sind und ein Elektrolumineszenzspektrum

$$EL_{\text{MFE}}(\lambda) = a_{\text{MFE}} \cdot S(\lambda) + b_{\text{MFE}} \cdot T(\lambda)$$

---

unter der Wirkung des Magnetfeldeffekts konstruiert werden kann. Abbildung D.1b zeigt die Spektren für die Fälle, wenn kein Magnetfeldeffekt wirkt ( $B = 0$ ) und wenn ein Magnetfeldeffekt die Singulett-Komponente um  $p = 40\%$  reduziert. Die Messergebnisse werden stets als relative Änderung  $\Delta EL/EL_0$  dargestellt. Abbildung D.1c zeigt die Änderung der Elektrolumineszenz  $\Delta EL(\lambda)$ , welche sich aus der Differenz der beiden Spektren aus Abbildung D.1b für unterschiedliche Werte von  $\kappa$  ergibt. Aus diesem Graphen lassen sich zwei wichtige Punkte ableiten:

- Eine Antikorrelation ist nur dann messbar, wenn der Interkombinationseffizienzfaktor  $\kappa$  einen bestimmten Wert überschreitet, welcher jedoch vom spektralen Überlapp abhängig ist. In der simulierten Situation liegt dieser zwischen 10% und 25%.
- Da die Messergebnisse als relative *Änderung* der Elektrolumineszenz angegeben werden, sind diese äußerst unempfindlich gegen die spektrale Leckage, selbst wenn der Triplett-Kanal zu 95% aus der Singulett-Emission besteht.

Die abgeleitete Messgröße  $\Delta EL/EL_0$  entsteht nach spektraler Integration durch die Wahl der optischen Filter. Die gezeigten Spektren in Abbildung D.1 sind jedoch noch wellenlängenabhängig. Im letzten Schritt werden die dargestellten Spektren in die Messgröße überführt, indem die spektrale Integration ausgeführt wird für einen 500 nm-Kurzpass- und 600 nm-Langpassfilter für Singulett- bzw. Triplett-Kanal

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{\int_0^{500} \Delta EL(\lambda) d\lambda}{\int_0^{500} EL_0(\lambda) d\lambda}$$

bzw.

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{\int_{600}^{\infty} \Delta EL(\lambda) d\lambda}{\int_{600}^{\infty} EL_0(\lambda) d\lambda}.$$

Die dadurch bestimmten relativen Änderungen sind in Abbildung D.1d gezeigt. Für den Singulett-Kanal ergibt sich konstant der Wert von  $-40\%$ . Der Triplett-Kanal jedoch variiert in Abhängigkeit von  $\kappa$ . Weiter zeigt sich eine Besonderheit für  $\kappa = 1$ , denn hier beträgt die relative Änderung mehr als 100%. Diese Situation rührt von der Division durch das Nullspektrum ( $EL_0$ ), welches für den Triplett-Kanal kleiner ist als für den Singulett-Kanal. Jedoch sind die absoluten Änderungen  $\Delta EL$  für beide Kanäle gleich, wodurch die relative Änderung für den Triplett-Kanal größer ausfällt.

Im gezeigten Beispiel wurde eine große Änderung von  $p = 40\%$  zum Zwecke der deutlichen Darstellung verwendet. Die Ergebnisse skalieren linear mit  $p$  und sind daher auch für beliebige Effektamplituden, insbesondere für  $p \ll 0,4$  korrekt. Zusammenfassend ergeben sich folgende Punkte:

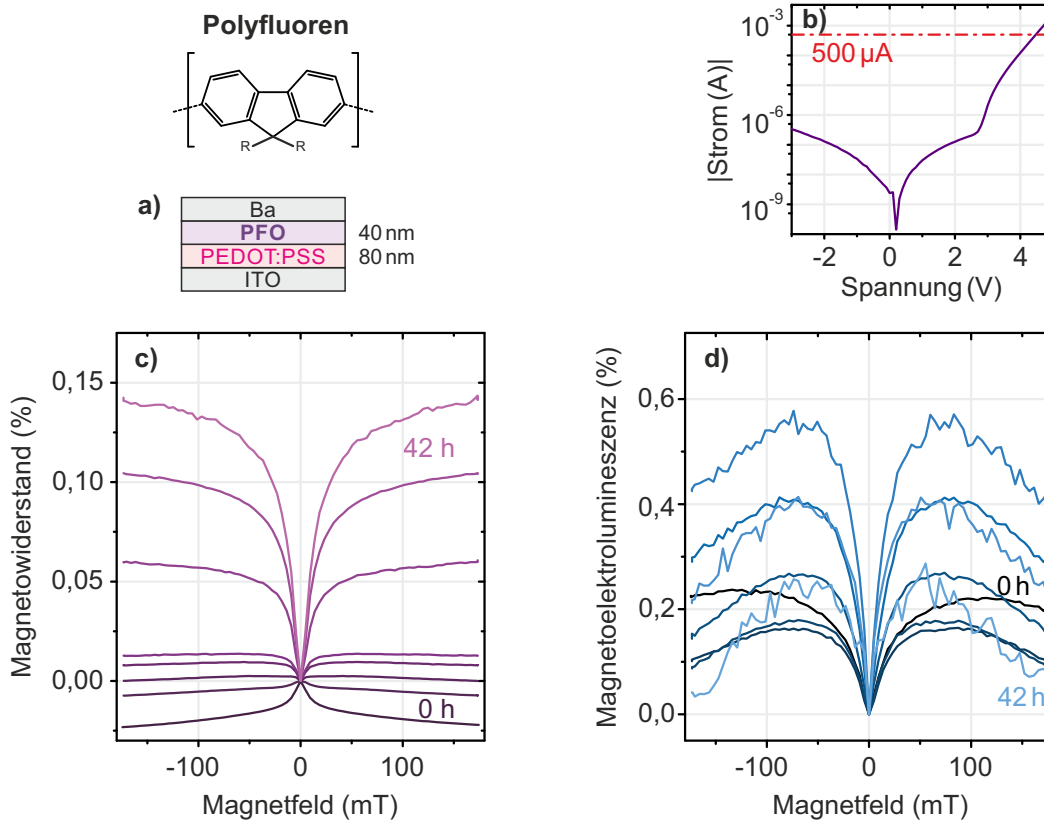
- Die relativen Änderungen sind äußerst robust gegenüber spektralen Überlapp.
- Die Triplett-Auslöschung generiert ein Ungleichgewicht zwischen den Interkombinationseffizienzen für  $S \rightarrow T$  und  $T \rightarrow S$ .

- 
- Die relativen Änderungen für Singulett- und Triplett-Elektrolumineszenz stehen nicht in einer eins-zu-eins-Korrelation, selbst wenn  $\kappa = 1$  gilt.

# E Vollständige und ergänzende Datensätze

## Einfluss der Degradation auf die Magnetfeldeffekte einer PFO-OLED

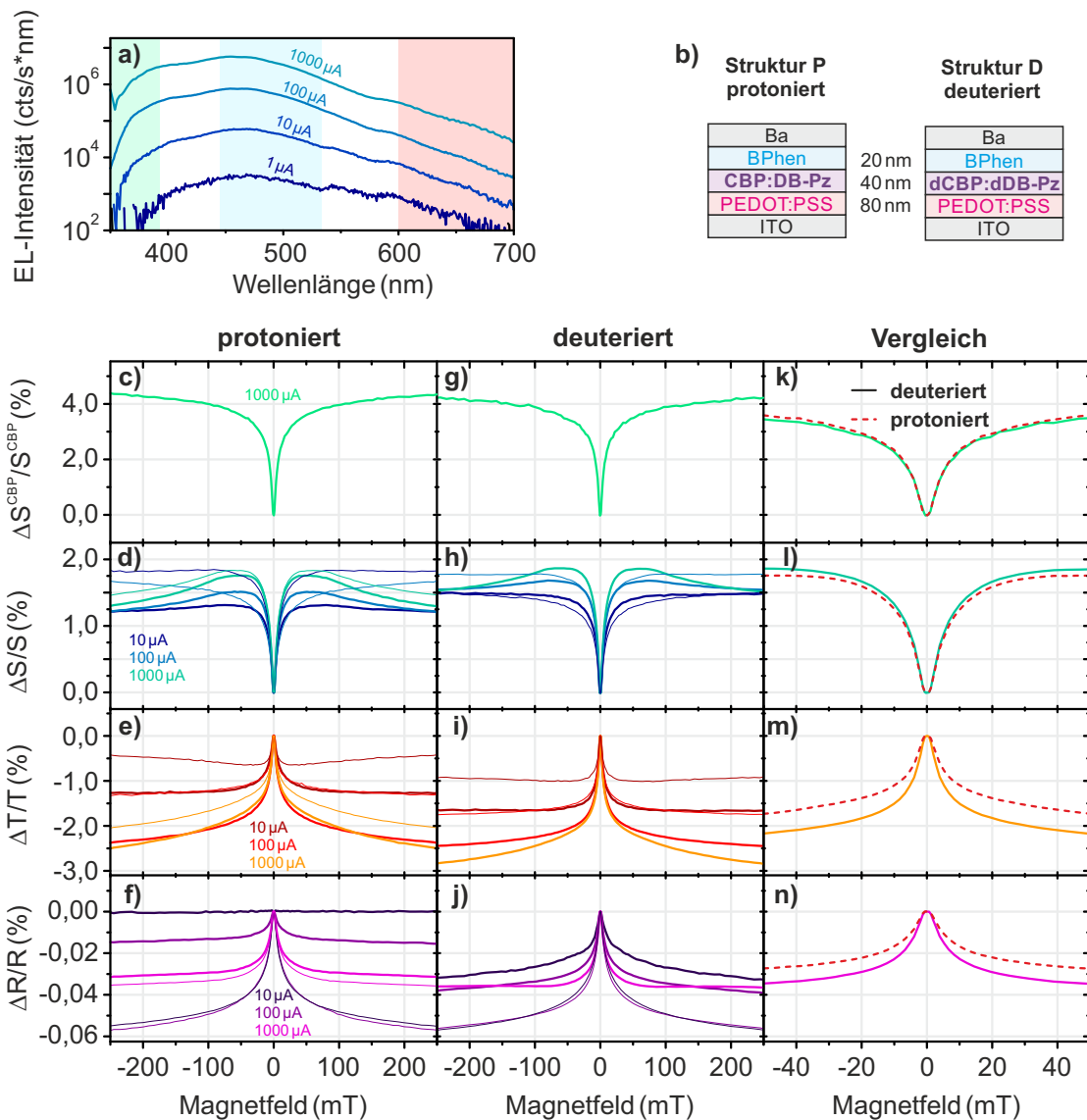
Es soll die zeitliche Entwicklung der Magnetfeldeffekte einer OLED mit dem fluoreszenten Emitter Polyfluoren (PFO) untersucht werden. Die OLED-Struktur ITO/PEDOT:PSS/PFO(40 nm)/Ba(3 nm)/Al sowie die IU-Kennlinie finden sich in Abbildung E.1a und b. Die OLED wurde im Konstantstrommodus ( $I = 500 \mu\text{A}$ ) über eine Zeit von 42 Stunden hinweg betrieben. Die Magnetfeldeffekte für Widerstand und Elektrolumineszenz sind in Abbildung E.1c und d abgebildet. Der Magnetowiderstand ist durchgehend monoton. Zu Messbeginn ist er negativ, wird aber dann positiv. Die Amplitude nimmt mit der Zeit weiter zu. Die Magnetoelktrolumineszenz zeigt eine positive und eine negative Komponenten. Beide nehmen mit der Zeit zu und bilden daher ausgeprägte Maxima bei  $|B| \approx 50 \text{ mT}$ .



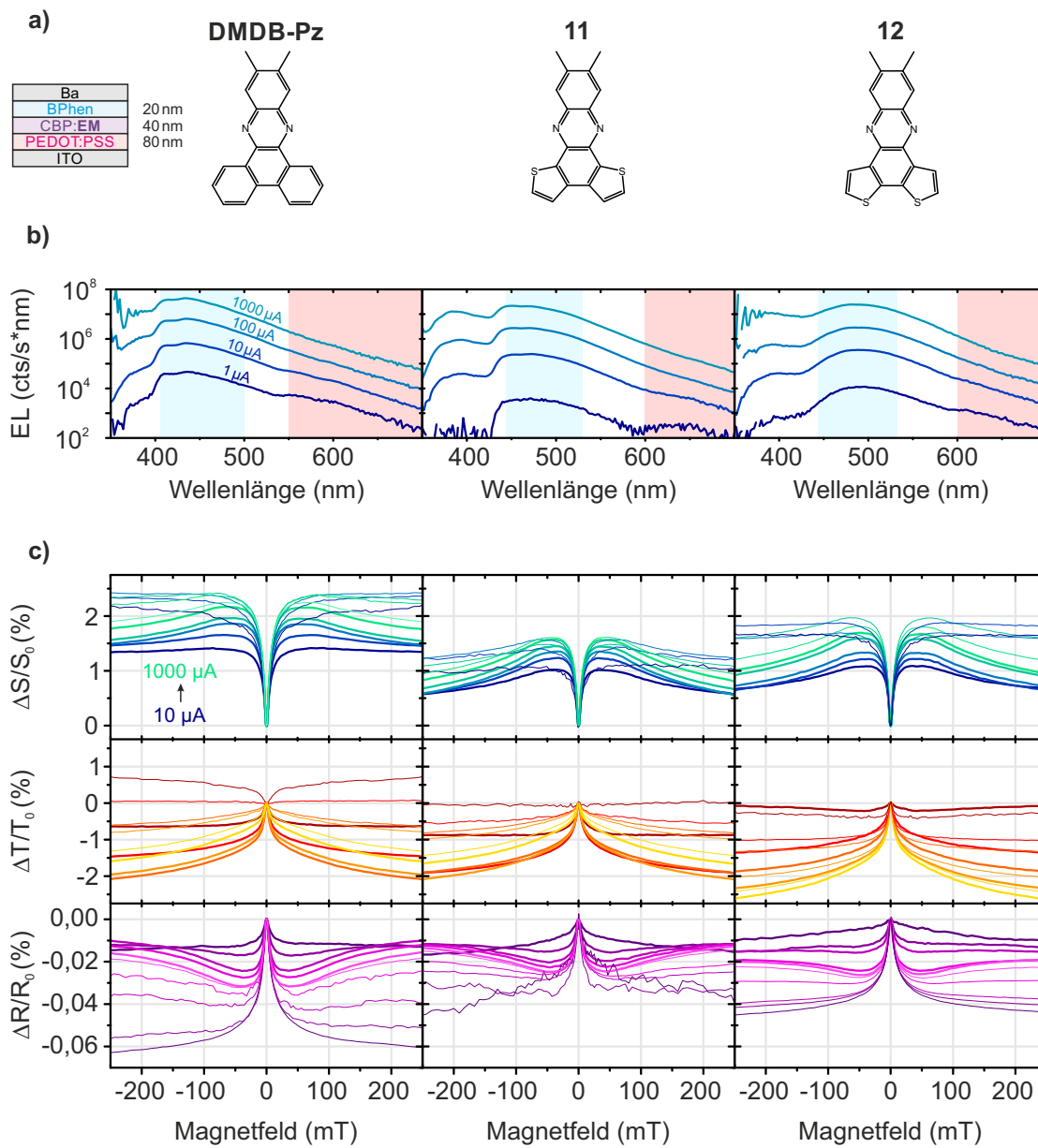
**Abbildung E.1:** Degradation einer OLED mit PFO als Emitter. **a)** Bauteilstruktur. **b)** UI-Kennlinie der OLED. **c)** Magnetowiderstand einer OLED mit PFO als Emitter gemessen über einen Zeitraum von 42 Stunden. Das Vorzeichen des Magnetowiderstands wechselt von negativ zu positiv und die Amplitude des Effekts nimmt danach weiter zu. **d)** Die Magnetoelktrolumineszenz verändert sich über die Zeit hinweg markant. Sowohl die positive Komponente für  $|B| \leq 50$  mT als auch die negative Komponente für  $|B| \geq 50$  mT steigen mit dem Magnetowiderstand an.



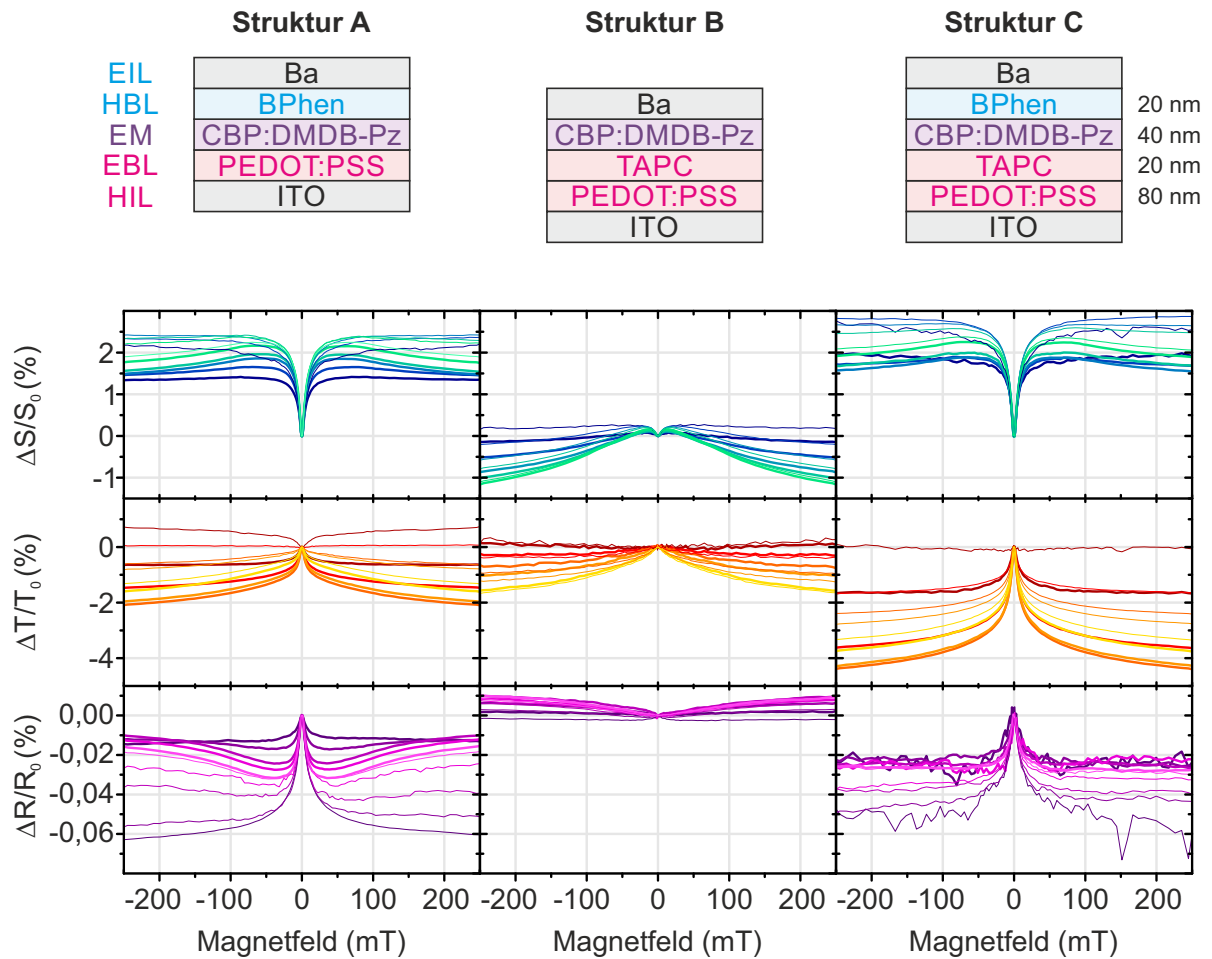
# Vollständige Daten zur Untersuchung der Hyperfein- und Spin-Bahn-Wechselwirkung



**Abbildung E.2:** Vollständiger Datensatz zur Untersuchung des Einflusses durch die Hyperfeinwechselwirkung. Der Strom beträgt 10  $\mu\text{A}$ , 100  $\mu\text{A}$  und 1000  $\mu\text{A}$  variiert. Die dünnen Linien entsprechen Kontrollmessungen in umgekehrter Reihenfolge von 1000  $\mu\text{A}$  zu 10  $\mu\text{A}$ . Details siehe Abschnitt 9.3.



**Abbildung E.3:** Vollständiger Datensatz zur Untersuchung des Einflusses durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung für  $I = 10 \mu\text{A}$ ,  $50 \mu\text{A}$ ,  $300 \mu\text{A}$ ,  $500 \mu\text{A}$  und  $1000 \mu\text{A}$ . Farbkodierung: Mit steigender Stromstärke nimmt die Helligkeit zu. Die dünnen Linien entsprechen Kontrollmessungen in umgekehrter Reihenfolge  $1000 \mu\text{A} \rightarrow 10 \mu\text{A}$ . Details siehe Abschnitt 9.4.



**Abbildung E.4:** Einfluss der Schichtstruktur für  $I = 10 \mu\text{A}, 50 \mu\text{A}, 300 \mu\text{A}, 500 \mu\text{A}$  und  $1000 \mu\text{A}$ . Farbkodierung: Mit steigender Stromstärke nimmt die Helligkeit zu. Die dünnen Linien entsprechen Kontrollmessungen in umgekehrter Reihenfolge von  $1000 \mu\text{A}$  zu  $1 \mu\text{A}$ . Details siehe Abschnitt 9.4.

---

# Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater **John Lupton**, der mich bereits als Masterstudent an seinem Lehrstuhl aufgenommen hatte. Vielen Dank für die Unterstützung, die ich erfahren durfte und die vielen gebotenen Möglichkeiten. Ich bedanke mich bei **Sebastian Bange**, dass er immer Zeit für die vielen und langen Diskussionen gefunden hatte und für den immensen Wissenstransfer. Ich bedanke mich bei **Philippe Klemm**, der mich als Masterstudent betreute, für die Starthilfe und die geleistete Pionierarbeit. Ich bedanke mich bei unserem Techniker **Sebastian Krug** für seine zuverlässige Arbeit und den Diskussionen jenseits der Physik. Ich bedanke mich bei meinen ehemaligen Studenten **Jonas Zipfel** und **Debra Daly**. Ihre Leistungen waren essentiell für meine Dissertation und sind auch bis heute noch im Labor von großem Wert. Ich bedanke mich bei **Tobias Grünbaum** und **Tobias Scharff** für das Korrekturlesen sowie für die großartige Zusammenarbeit. Ich bedanke mich bei allen - auch ehemaligen - Kollegen: Sie haben aus dem Betonklotz einen Platz geschaffen, an dem man sich wohl fühlt. Danke für die grandiose und unvergessliche Zeit!

Ich bedanke mich bei den Kooperationspartnern aus Bonn, speziell bei **Lisa Schmitt** und allen weiteren Involvierten für die Synthese der Moleküle. Ein besonderes Dankeschön geht an **Christoph Bannwarth**, der mir viel über die Quantenchemie beibrachte und bis zum Schluss Ausdauer bewies.

Ich bedanke mich bei meinen **Eltern** für die andauernde Unterstützung. Nicht nur finanziell, sondern auch in allen anderen Lebenslagen. Ich bedanke mich bei meinem großen Bruder **Christoph**, der immer vorausgehen musste und somit eine Orientierung war. Ich bedanke mich bei meinen **Freunden**, die für ausreichend Ablenkung gesorgt haben. Ich bedanke mich bei meiner Freundin **Susanne**, die mich besonders in den anstrengenden Phasen gut gepflegt und mir immer wieder neue Energie gegeben hat.

---

# Publikationsliste

- **W. Ratzke**, L. Schmitt, H. Matsuoka, C. Bannwarth, M. Retegan, S. Bange, P. Klemm, F. Neese, S. Grimme, O. Schiemann, J. M. Lupton, S. Höger. Effect of Conjugation Pathway in Metal-Free Room-Temperature Dual Singlet-Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7 (2016), 4802.
- **W. Ratzke**, S. Bange, J. M. Lupton. Direct Detection of Singlet-Triplet Interconversion in OLED Magneto-electroluminescence with a Metal-Free Fluorescence-Phosphorescence Dual Emitter. *Physical Review Applied* 9 (2018), 054038.
- T. Grünbaum, S. Milster, H. Kraus, **W. Ratzke**, S. Kurrmann, V. Zeller, S. Bange, C. Boehme, J. M. Lupton. OLEDs as Models for Bird Magnetoception: Detecting Electron Spin Resonance in Geomagnetic Fields. *Faraday Discussion* 221 (2020), 92.





