

Einzelphotonenemitter und ihre Wechselwirkung mit Ladungsträgern in organischen Leuchtdioden

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von
Benedikt Stender
aus Göttingen

Würzburg, 2016

Eingereicht am 17.07.2016
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Jens Pflaum
 2. Gutachter: Prof. Dr. Bert Hecht
 3. Gutachter:
- der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Jens Pflaum
 2. Prüfer: Prof. Dr. Bert Hecht
 3. Prüfer: Prof. Dr. Björn Trauzettel
- im Promotionskolloquium.

Tag des Promotionskolloquiums: 07.04.2017

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Summary	11
1 Einleitung	15
2 Theoretische Grundlagen	19
2.1 Photonenstatistik des Lichts	19
2.1.1 Erzeugung von Photonen: Ein Überblick	19
2.1.2 Korrelationsfunktion zweiter Ordnung	23
2.2 Korrelationsfunktion einer Einzelphotonquelle	25
2.2.1 Drei-Niveau-System	25
2.2.2 Messung der Korrelationsfunktion	29
2.3 Konfokalmikroskopie	31
2.3.1 Prinzip	32
2.3.2 Auflösungsvermögen und Detektionseffizienz	33
2.4 Einzelne organische Moleküle: Intensitätsrate und Photostabilität	35
2.5 Elektrolumineszenz organischer Halbleiter	37
2.5.1 Ladungsträgerinjektion und -transport	38
2.5.2 Exzitonenbildung und Rekombination	40
2.5.3 Optoelektronische Prozesse in dotierten OLEDs	41
3 Experimentelle Grundlagen	45
3.1 Verwendete Wirtsmaterialien: Polymere	45
3.2 Verwendete Einzelphotonen-Emitter	49
3.2.1 NV-Zentren in Diamant	49
3.2.2 Fehlstellen in Siliziumcarbid	50
3.2.3 Singulett-Emitter: Monomer M	52
3.2.4 Triplett-Emitter: pDIr-Komplex	53
3.3 Probenherstellung	54
3.4 Konfokale Mikroskopie	62
3.4.1 Spezifikationen	63
3.4.2 Detektionseffizienz und Auflösungsvermögen	66

4	Photophysik von Einzelphotonenemittern	69
4.1	NV^- -Zentrum in Nanodiamanten	69
4.2	V_{Si} -Defekt in 4H-Siliziumcarbid	75
4.3	Fluoreszentes Molekül Monomer M	80
4.3.1	Photostabilität	80
4.3.2	Optische Übergangsraten	84
4.4	Phosphoreszenter Iridium-Komplex pDIr	92
4.5	Zusammenfassung	96
5	Flüssigprozessierte organische Leuchtdioden (OLEDs)	97
5.1	Rotationsbeschichtung	98
5.2	Flächiges Drucken: Inkjet-Printing	101
5.3	Lokale Strukturierung: Inkjet-Etching	104
5.4	Zusammenfassung	112
6	Opto-elektronische Prozesse in dotierten OLEDs	113
6.1	Monomer M in SY-PPV und SPB-02T	114
6.2	Zusammenfassung	121
7	Ladungsträger induzierte Einzelmolekül-Fluoreszenz-Modulation	123
7.1	Fluoreszenz-Spannungs-Charakteristik	124
7.2	Quenching-Modell bei ambipolarem Stromtransport	129
7.3	Optische Bestimmung der Ladungsträger-Dynamik	131
7.4	Exziton-Polaron Wechselwirkung bei unipolarem Stromtransport	135
7.5	Zusammenfassung	145
	Literaturverzeichnis	149
	Abbildungsverzeichnis	169
	Tabellenverzeichnis	171
	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	173
	Danksagung	175

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Photophysik von *Einzelphotonenemittern* unterschiedlicher Materialklassen, wie Fehlstellen in Diamant und Siliziumcarbid sowie organischer Moleküle bei Raumtemperatur untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein hochauflösendes *konfokales Mikroskop* konzipiert und konstruiert, welches die optische Detektion einzelner Quantensysteme ermöglicht. Zusätzlich werden verschiedene Methoden wie die Rotationsbeschichtung, das Inkjet-Printing und das Inkjet-Etching in Bezug auf die Reproduzierbarkeit und Strukturierbarkeit von *organischen Leuchtdioden (OLEDs)* verglichen. Im weiteren Verlauf werden die optoelektronischen Prozesse in dotierten OLEDs untersucht, ausgehend von hohen Dotierkonzentrationen bis hin zur Dotierung mit einzelnen Molekülen. Dadurch kann die Exzitonen-Ladungsträger Wechselwirkung auf und in der Umgebung von räumlich isolierten Molekülen analysiert werden.

Die vorliegende Arbeit ist in die folgenden Kapitel unterteilt:

Kapitel 1: Einleitung

Die Thematik von Einzelphotonenquellen und organischen Leuchtdioden wird in Kapitel 1 kurz motiviert.

Kapitel 2: Theoretische Grundlagen

In Kapitel 2 werden die für diese Arbeit wichtigsten physikalischen, apparativen und präparativen Grundlagen erläutert. Dabei wird besonders auf die statistischen Emissionseigenschaften von Lichtquellen und deren Charakterisierung gemäß der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung eingegangen. Die Prinzipien des zur Detektion einzelner Quantensysteme aufgebauten Konfokalmikroskops werden kurz vorgestellt, bevor die Photophysik von organischen Molekülen behandelt wird. Im Anschluss daran wird die Elektrolumineszenz organischer Dünnschichten beschrieben.

Kapitel 3: Experimentelle Grundlagen

Auf die verwendeten Materialien und experimentellen Methoden wird in Kapitel 3 eingegangen. Nach Vorstellung der Matrix-Polymere und Einzelphotonemitter wird die Probenprozessierung von dotierten Dünnschichten und OLEDs vorgestellt. Im Anschluss wird der experimentelle Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit konzipierten Konfokalmikroskops und dessen Spezifikationen und Eigenschaften erläutert. Die Charakterisierung des optischen Aufbaus ergab eine Detektionseffizienz von ca. $\eta_{Det}=1\%$, sowie ein Auflösungsvermögen von 250 nm (lateral) und 1200 nm (axial).

Kapitel 4: Photophysik von Einzelphotonenemittern

Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse beginnt in Kapitel 4 mit der Photophysik von verschiedenen Einzelphotonenemittern, welche mit dem konfokalen Mikroskop spektral und zeitaufgelöst untersucht wurden.

Die Messung an einem einzelnen *NV-Zentrum* in Nanodiamanten wird in Abschnitt 4.1 beschrieben. Die spektrale Charakterisierung zeigte, dass in dem untersuchten Defekt ein dynamischer Ladungstransferprozess zwischen einem ungeladenen NV^0 und geladenen NV^-

Zustand auftritt, was sich in dem simultanen Vorkommen beider Nullphononenlinien bei 577 nm und 639 nm manifestierte. Die entsprechende Photophysik konnte durch intensitätsabhängige Korrelationsmessungen bestimmt werden. Um die Übergangsraten zu ermitteln, wurden zwei unterschiedliche Modelle verwendet. Dabei zeigte sich, dass ein Drei-Niveau-System zur Beschreibung der gemessenen Daten nicht geeignet ist. Eine Erweiterung des Modells mit einer intensitätsabhängigen Depopulation des metastabilen Singulett-Zustandes lieferte eine bessere Übereinstimmung. Eine immer noch vorhandene abweichende Beschreibung von den gemessenen Daten kann auf die Koexistenz der beiden Zustände des NV-Zentrums zurückgeführt werden, welche unterschiedliche Übergangsraten aufweisen und das vorliegende System damit einer einheitlichen Beschreibung nicht zugänglich machen. Jedoch entsprechen die Ergebnisse denen eines NV^- Zentrums, welches auch vorwiegend während der Messung optisch detektiert wurde, und stimmen mit einer Lebensdauer des angeregten Zustandes von $k_{21}^{-1} = 30$ ns und einer Quanteneffizienz von $\phi_{PL} = 70\%$ sehr gut mit Literaturdaten überein.

Im Anschluss wurde in Abschnitt 4.2 die Eignung bisher noch wenig untersuchter Fehlstellen in *4H-Siliziumcarbid* (*4H-SiC*) für den Einsatz als Einzelphotonenquelle analysiert. Die durch Neutronenbeschuss erzeugten V_{Si} Defekte emittierten im nahinfraroten Spektralbereich bei 850-1000 nm. Als eine der ersten Arbeitsgruppen konnte von uns im Rahmen dieser Arbeit die Emission einzelner Photonen anhand eines $g^{(2)}(\tau = 0)$ Wertes von $0,23 \pm 0,07$ nachgewiesen werden. Die nachfolgende intensitäts- und zeitabhängige Charakterisierung eines Einzeldefekts in *4H-SiC* konnte mit hoher Genauigkeit mit einem Drei-Niveau- bzw. Drei-Niveau-System mit *Deshelving* beschrieben werden und lieferte eine Lebensdauer des angeregten Zustandes von $k_{21}^{-1} \approx 8$ ns sowie eine Quanteneffizienz des radiativen Zerfalls von $\phi_{PL} \approx 20\%$.

Beispielhaft für organische Moleküle wurde in Abschnitt 4.3 die optische Stabilität und die Photophysik des fluoreszierenden Squarain-Farbstoffkomplexes *Monomer M* behandelt. Dieses Molekül wurde in Unterabschnitt 4.3.1 hinsichtlich seiner Photostabilität untersucht, welche bei einer Anregungsleistung von 4 kW/cm^2 in Abhängigkeit der Prozessierung einen maximalen Wert von $\Phi_0 = 10^{-10}$ annahm, was in etwa 10^9 emittierten Photonen entspricht, bevor irreversibles Photobleaching eintritt. Zeitabhängige Messungen in Unterabschnitt 4.3.2 lieferten $g^{(2)}(\tau = 0)$ -Werte weit unterhalb von 0,5 und bewiesen somit die Existenz einzelner Moleküle in der Probe. Durch Variation der Anregungsleistung konnte eine Lebensdauer des optischen Übergangs von $k_{21}^{-1} = 3$ ns gemessen werden. Die Triplett-Dynamik verlief im μs -Bereich und wies eine intensitätsabhängige Depopulation k'_{31} des ersten angeregten Triplett-Zustands T_1 über höhere Triplett-Zustände T_N mit Raten von 10^3 bis 10^5 s^{-1} auf. Diese Tatsache ist in Kombination mit einer ISC-Rate von $k_{23} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ für die auftretenden hohen Sättigungsintensitäten im Bereich von 10^6 counts/s entscheidend.

In Hinblick auf die elektrisch getriebene Einzelphotonenemission wurde in Abschnitt 4.4 der Einsatz des phosphoreszierenden Iridiumkomplexes *pDir* getestet. Konfokale Messungen zeigten das Auftreten einzelner, beugungsbegrenzter Intensitätsmaxima, welche jedoch durch spektrale und Korrelationsmessungen auf das Vorliegen von Agglomeraten bzw. Verunreinigungen in der Probe zurückgeführt werden konnten. Die Quanteneffizienz des untersuchten Komplexes ($\phi_{PL} \approx 1\%$ in Lösung) innerhalb der Matrix ist vermutlich zu gering, um einzelne

phosphoreszierende Moleküle zu detektieren und unterstreicht damit die hohe Bedeutung der Photolumineszenz-Ausbeute für Messungen auf Einzelmolekülniveau.

Kapitel 5: Flüssigprozessierte organische Leuchtdioden (OLEDs)

Kapitel 5 umfasst unterschiedliche Herstellungsmethoden von organischen Leuchtdioden basierend auf den Polymeren SY-PPV und SPB-02T. Dabei standen die *Rotationsbeschichtung*, das flächige Drucken mittels *Inkjet-Printing* und die Strukturierung von Dünnschichten mittels *Inkjet-Etching* im Vordergrund. Die Rotationsbeschichtung ist eine bewährte Prozessierungsmethode von OLEDs und lieferte Ladungsträgerbeweglichkeiten von SY-PPV und SPB-02T im Bereich von 10^{-8} und $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mit einer Feldabhängigkeit von $\gamma = 10^{-3} (\text{cm}/\text{V})^{1/2}$, sowie Quanteneffizienzen von $\eta = 2,5\%$ bzw. $\eta = 0,5\%$. Der relativ hohe Materialverbrauch dieser Methode kann durch das Inkjet-Printing auf ein Minimum reduziert werden. Jedoch ist die Schichtbildung bei dieser Prozessierung aufgrund des Einflusses vieler Parameter äußerst komplex. Im Rahmen dieser Arbeit konnten gedruckte OLEDs hergestellt werden, deren Reproduzierbarkeit aufgrund der unterschiedlichen Einflüsse nicht mit rotationsbeschichteten OLEDs vergleichbar war. Eine Lösung bot hier das Inkjet-Etching, welches die Reproduzierbarkeit der Rotationsbeschichtung mit der Strukturierbarkeit des Inkjet-Printings kombiniert, wodurch OLEDs mit Dimensionen unter $100 \mu\text{m}$ hergestellt werden konnten. Ausgehend von einer Isolationsschicht, bestehend aus dem Polymer PVP, wurde die ätzende Wirkung von Ethanoltröpfchen mit geringen Volumina (10 pL) untersucht, die durch eine Düse lokal aufgebracht wurden. Aufgrund des sogenannten *Kaffee-Ring-Effekts* konnte die Isolationsschicht lokal umgelagert werden, was die elektrische Kontaktierung einer nachträglich aufgeschleuderten leitfähigen Polymerschicht zwischen zwei Elektroden ermöglichte.

Kapitel 6: Optoelektronische Prozesse in dotierten OLEDs

Die optoelektronischen Prozesse, die zur Elektrolumineszenz von Dotierungen in OLEDs führen, werden in Kapitel 6 behandelt. Für diese Untersuchung wurde das squaraine Molekül *Monomer M* in geringen Konzentrationen von unter 2 wt% in die beiden Polymere SY-PPV und SPB-02T dotiert. Aufgrund des spektralen Überlapps mit der Matrix konnte eine indirekte Anregung von Monomer M über einen *Förster-Resonanz-Energietransfer* erreicht werden. Die optische Untersuchung an dem Materialsystem SY-PPV und Monomer M lieferte einen experimentellen Förster Radius von $R_0 = 3,4 \text{ nm}$, welcher in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Berechnung von $R_0 = 4,0 \text{ nm}$ ist und damit einem effizienten Energieübertrag entspricht. Die Transfer-Effizienz vom Polymer auf die Dotierung zeigte im Falle einer elektrischen Anregung einen wesentlich effizienteren Verlauf und sättigte bei deutlich niedrigeren Konzentrationen als bei der optischen Anregung. Daher konnte ein zweiter indirekter Anregungsprozess identifiziert werden. Dieser basiert auf dem effektiven *Einfangprozess von Ladungsträgern* auf den Energiezuständen der Dotierungsmoleküle, welche innerhalb der Bandlücke der Wirtspolymere liegen. Diese Ladungsträgerdynamik dominiert die elektrische Anregung der Gastmoleküle in SY-PPV bzw. SPB-02T OLEDs, was durch spektrale und spannungsabhängige Intensitätsmessungen nachgewiesen werden konnte. Vor diesem Hintergrund konnte eine maximale OLED-Effizienz im NIR-Bereich von 0,65% und eine Lichtausbeute von 1,6 lm/W bei einer Dotierungskonzentration von 0,05 wt% erzielt werden. Aufgrund der ef-

fizienten Ladungsträger-Rekombination sind diese Materialkombinationen für weiterführende Untersuchungen zur Exziton-Ladungsträger Wechselwirkung geeignet um die Prozesse in elektrisch getriebenen Einzelphotonenquellen besser zu verstehen.

Kapitel 7: Ladungsträger induzierte Fluoreszenz-Modulation auf Einzelmolekülbasis

Aufgrund der im voran gegangenen Kapitel gezeigten Ladungsträger-Rekombination auf dem Gastmolekül, stellen die vorgestellten Materialsysteme sehr gute Kandidaten dar, um die Exziton-Ladungsträger Dynamik in Einzelphotonenquellen zu untersuchen. Deswegen wird in Kapitel 7 die strahlende Rekombination einzelner Moleküle in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration bzw. Stromdichte untersucht, die in der direkten Umgebung eines einzelnen Monomer M Moleküls im Mittel vorliegt. Dazu wurde wie im vorherigen Kapitel auf typische OLED Strukturen zurückgegriffen.

Anhand der polymeren Matrizen SY-PPV und SPB-02T ist während des ambipolaren Stromtransports ein Rückgang der optisch induzierten Fluoreszenz zu beobachten, welcher auf die elektrisch erzeugte Triplett-Bildung von injizierten Ladungsträgern zurückgeführt werden kann. Dieser Triplett-Zustand ist im Bereich von mehreren μs langlebig sowie nicht-strahlend und wird mit zunehmender Stromdichte häufiger besetzt, wodurch die Fluoreszenz Intensität abnimmt. Das auftretende Quenching lässt sich mit einem erweiterten Raten-Modell, basierend auf optisch und elektrisch induzierten Übergängen, in Abhängigkeit von der Stromdichte beschreiben. Darüber hinaus liefert das Modell in Verbindung mit der Langevin-Rekombination ein Maß für die lokale Stromdichte am Ort des Moleküls mit einer Auflösung von $10^{-4} A/cm^2$ bei einer lateralen Auflösung von 15 - 20 nm. Zusätzlich lässt sich die Ladungsträger-Mobilität der verwendeten OLED-Polymere über die Fluoreszenz des Gastmoleküls in Abhängigkeit des elektrischen Feldes bestimmen. In Übereinstimmung mit dem Poole-Frenkel Gesetz ergibt sich für SY-PPV eine effektive Nullfeld-Beweglichkeit von $\mu_0 \approx 10^{-7} - 10^{-8} cm^2/Vs$ sowie eine Feldabhängigkeit von $\gamma \approx 3 \cdot 10^{-4} (m/V)^{1/2}$. Das Polymer SPB-02T weist mit $\mu_0 \approx 10^{-9} cm^2/Vs$ eine niedrigere effektive Nullfeld-Beweglichkeit auf und besitzt mit $\gamma \approx 7,5 \cdot 10^{-4} (m/V)^{1/2}$ eine größere Feldabhängigkeit.

Die Polymere SY-PPV und SPB-02T verfügen über ähnliche, sehr niedrige Ladungsträger-Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern. Im Vergleich dazu wurde deshalb die Fluoreszenz einzelner Monomer M Moleküle in Abhängigkeit des Stroms in PTAA (Poly(triarylamin)) untersucht, welches für eine hohe Lochbeweglichkeit im Bereich von $10^{-2} - 10^{-3} cm^2/Vs$ bekannt ist. Aufgrund der wesentlich niedrigeren Elektronenbeweglichkeit in der Größenordnung von $10^{-7} cm^2/Vs$ wird die Fluoreszenz des Gastmoleküls bereits während des unipolaren Stromtransports beeinflusst. Durch die Exziton-Polaron Wechselwirkung wird die Emission von Monomer M im Fall des *reverse bias* verstärkt, wohingegen die Fluoreszenz im Fall des *forward bias* gequenchet wird. Die Erhöhung kann auf das durch injizierte Elektronen verursachte Triplett-Quenching zurückgeführt werden. Die Verringerung der Intensität entsteht durch die Wechselwirkung von injizierten Löchern mit dem angeregten Singulett-Zustand des Monomer M Moleküls. In diesem Bereich kann die Intensität mit einem diffusionsgesteuerten Modell beschrieben werden, wodurch in Übereinstimmung mit der Literatur eine Lochbeweglichkeit von $10^{-2} cm^2/Vs$ ermittelt wurde. Während des ambipolaren Stromtransports konkurrieren unterschiedliche Prozesse und lassen sich individuell durch die räumliche Lage des Moleküls

innerhalb der aktiven OLED Schicht erklären.

Die Ergebnisse, welche im Rahmen dieser Dissertation gewonnen wurden, liefern wichtige Beiträge zum fundamentalen Verständnis der photophysikalischen Prozesse in Einzelphotonenquellen basierend auf bereits etablierten und neuen Materialklassen. Darüber hinaus zeigen die Untersuchungen der opto-elektronischen Mechanismen in organischen Leuchtdioden und deren unterschiedliche Herstellungsmethoden das enorme Potential dieser Bauteile auf, welches für weitere industrielle Applikationen dieser Technologie entscheidend ist. Der *proof-of-principle*, die Einzelmolekülspektroskopie zur Analyse der Ladungsträgerdynamik von organischen Leuchtdioden und der Bestimmung intrinsischer Materialparameter auf der molekularen Längenskala während der Betriebsweise zu verwenden, stellt eine Grundlage für weiterführende Forschungsaktivitäten in diesem Bereich dar.

Summary

In this work the room-temperature photophysics of *single-photon sources* of different material systems such as NV-centers, vacancies in silicon carbide and organic molecules are investigated. A high resolution home-built *confocal microscope* is used to detect and analyse the isolated single quantum emitters. Additionally, different methods and techniques for production of *organic light emitting diodes (OLEDs)* such as spin-coating, inkjet-printing and inkjet-etching are compared concerning their reproducibility and feasibility for structured OLED preparation. Subsequently, the opto-electronic processes in dye-doped polymeric OLEDs are examined for various doping concentrations ranging from high concentrations down to the doping by single molecules. This provides access to the investigation of the exciton-charge carrier interaction of single organic molecules in organic matrices.

This thesis is divided into different chapters described in the following:

Chapter 1: Introduction

A brief motivation of single-photon sources and organic light emitting diodes is given in chapter 1.

Chapter 2: Theoretical basics

The necessary theoretical basics for an understanding of this work are reviewed in chapter 2. This part focusses on the photon statistics of a light source and its characterization by the second order correlation function. Before dealing with the photophysics of single quantum emitters, the principles of confocal microscopy used for single emitter detection are introduced. A brief explanation of electroluminescence in thin organic layers is given.

Chapter 3: Experimental basics

The experimental methods used in this thesis are overviewed in chapter 3 beginning with the properties of the materials under study and sample preparation of doped layers and OLEDs. Finally, the confocal microscope built-up during this work is presented followed by a description of its specifications. Investigations revealed a detection efficiency of $\eta_{Det} = 1\%$ as well as a resolution of 250 nm (lateral) and 1200 nm (axial).

Chapter 4: Photophysics of single-photon emitters

The results on the photophysics of different quantum emitters are presented in chapter 4.

At first, measurements on a single *NV-center* in nanodiamond are described in section 4.1. As revealed by the spectral characteristics, the colour center under study exhibited a dynamic charge transfer process between an uncharged NV^0 and a charged NV^- state resulting in the appearance of the two related zero-phonon-lines at 577 and 639 nm. To gain insights into the photophysics, intensity dependent correlation measurements were conducted. Two different models were applied to infer the optical transition rates. As a *three-level-system* did not describe the recorded data sufficiently good, an extension with an intensity dependent deshelling process of the metastable singlet-state has been applied and turned out to match the experimental findings better. Remaining inaccuracies result from the switching between the different

charged states of the NV-center and are due to different transition rates of these states. From the results the conclusion could be drawn that the NV^- state, which was existent most of the time during the measurement, agrees very well with respect to its lifetime of the excited state of $k_{21}^{-1} = 30$ ns and its quantum efficiency of $\phi_{PL} = 70\%$ with reported literature data.

Secondly, section 4.2 deals with the single photon emission of a new type of vacancy created by neutron irradiation, namely V_{Si} defects in *4H-silicon carbide (4H-SiC)* with photon emission at wavelengths between 850-1000 nm. As one of the first work groups worldwide we confirmed single photon emission by correlation measurements with a $g^{(2)}(\tau = 0)$ -value of (0.23 ± 0.07) . Photophysics of a single V_{Si} defect could be described consistently by a three-level-system with and without an intensity dependent deshelling of an existing meta-stable state of presumably singlet-character. Our measurements revealed a lifetime of the excited state of $k_{21}^{-1} \approx 8$ ns with a corresponding quantum efficiency of $\phi_{PL} \approx 20\%$.

In the third part, the photophysics and photobleaching of single organic molecules based on the squaraine dye *Monomer M* are investigated in section 4.3. The photostability of this molecule upon optical excitation at 4 kW/cm^2 is analyzed in dependence of sample preparation. As shown in section 4.3.1, the stability depends significantly on the residual oxygen and water content in the sample and reached a maximum value of $\Phi_0 = 10^{-10}$ corresponding to about 10^9 emitted photons before irreversible photobleaching. This quantity is sufficiently high to record second order correlation function. In section 4.3.2 time and intensity dependent measurements on single molecules, verified by $g^{(2)}(\tau = 0)$ below 0.5, demonstrated a typical fluorescent lifetime of $k_{21}^{-1} = 3$ ns. Triplet dynamics on the μs -timescale revealed an intensity dependent depopulation of the first excited triplet state T_1 due to excited triplet absorption of T_N into higher triplet states ($T_1 \rightarrow T_N$) and yielded transition rates k'_{31} ranging from 10^3 to 10^5 s^{-1} . This mechanism in combination with the intersystem-crossing rate of $k_{23} = 1.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ is responsible for very high count rates of up to 10^6 counts/s.

With regard to electrically excited single photon emission, section 4.4 considers the capability of the phosphorescent iridium metal-complex *pDlr*. Although confocal images revealed the existence of diffraction limited spots, time dependent investigations as well as spectral measurements indicated the occurrence of agglomeration or impurities inside the sample causing local intensity peaks. Single molecule behaviour could not be resolved due to the low quantum efficiency of the complex ($\phi_{PL} \approx 1\%$ in solution) but these measurements highlight its significance for single-molecule spectroscopy and opto-electronic applications.

Chapter 5: Solution processed organic light emitting diodes (OLEDs)

Chapter 5 comprises different production processes used to manufacture OLEDs. Based on the polymers *SY-PPV* and *SPB-02T*, OLEDs fabricated by *spin-coating*, *inkjet-printing* and *inkjet-etching* are compared with respect to their opto-electronic characteristics. Spin-coating is a well established and reliable method and produced OLEDs with charge carrier mobilities for SY-PPV and SPB-02T of 10^{-8} and $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and a corresponding field-dependence of $\gamma = 10^{-3} (\text{cm}/\text{V})^{1/2}$ as well as quantum efficiencies of $\eta = 2.5\%$ and $\eta = 0.5\%$, respectively. Economical use is restricted by the waste of material necessary for fabrication which however, can be minimized by inkjet-printing. Although thin film formation by coalescence of adjacent drops

depends critically on a variety of parameters, printed OLEDs with reasonable functionality were achieved within this thesis. However, reproducibility as for spincoated OLEDs was not obtained yet. As a potential approach, inkjet-etching combines both reliability and feasibility of structuring by depositing small volumes (10 pL) of pure ethanol onto a spin-coated insulating PVP film. Due to solvent-evaporation according to the so-called coffee-ring effect the polymer was locally dissolved yielding OLED dimensions below 100 μm .

Chapter 6: Optoelectronic processes in doped OLEDs

Optoelectronic processes causing electrically induced emission of dye-doped OLEDs are subject of investigation in chapter 6. To gain insights into the relevant processes on molecular length scales Monomer M molecules were intentionally doped into the polymers SY-PPV and SPB-02T at less than 2 wt%. Due to the spectral overlap, excitation of the dopants is possible by *Förster resonance energy transfer* from the matrix. This was optically investigated for the material combination SY-PPV and Monomer M in dependence of the doping concentration. The theoretically calculated Förster radius of $R_0 = 4.0$ nm predicts a highly efficient transfer of the excitation energy and was experimentally confirmed exhibiting $R_0 = 3.4$ nm. Operating the same device for electroluminescence, the transfer efficiency is more distinct and saturates at much lower doping concentrations than in case of optical excitation. Comparing transfer efficiencies in each case one can identify an additional quenching channel for excitons created in presence of the polymer, namely the *capturing of injected charges* at the monomer M sites. As obtained by spectrally resolved and voltage dependent measurements, this charge carrier process is the dominant mechanism for squaraine dye electroluminescence in monomer M dye-doped polymeric OLEDs. In terms of NIR-OLED-efficiency, highest quantum and power efficiencies of $\eta = 0.65\%$ and $\eta_v = 1.6$ lm/W, respectively, were achieved at a doping concentration of 0.05 wt%, followed by a decrease upon increasing the amount of monomer M. The efficient charge carrier recombination renders these host-guest systems suitable platforms for further investigations on exciton-charge carrier interaction with the goal of understanding the physics of electrically driven single-photon sources in more detail.

Chapter 7: Charge carrier induced fluorescence modulation of single molecules

In chapter 7 the influence of injected charge carriers on the fluorescence intensity of a single Monomer M molecule is investigated. The induced fluorescence modulation can be used to determine the charge carrier dynamics and exciton-polaron interactions inside a polymeric organic light emitting diode (OLED) in close proximity to the dopant. For OLEDs with low and balanced charge carrier mobilities we observed quenching of the molecule's fluorescence intensity during device operation and identified the lowest-lying long-lived excited triplet state T_1 of the molecule to be responsible for this intensity quenching caused by exciton formation of injected charges. This process can be modeled by extending the set of optical rate equations of a single molecule with additional electrical transition rates. We optically derived current densities at a resolution of 10^{-4} A/cm² on lateral length scales of 15-20 nm as well as the local charge carrier mobilities in the host polymer in dependence of the applied electric field. This is demonstrated for the two commercially available OLED polymers SY-PPV and SPB-02T doped with the squaraine dye monomer M as a probe molecule. Our results are consistent with data

obtained by independent measurements of the macroscopic transport behaviour and yield effective zero-field mobilities on the order of $\mu_0 = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ for SY-PPV and $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ for SPB-02T which in contrast possesses a higher electric field coefficient $\gamma = 7.5 \cdot 10^{-4} (\text{m}/\text{V})^{1/2}$ compared to $4 \cdot 10^{-4} (\text{m}/\text{V})^{1/2}$ for SY-PPV. In case of the OLED polymer PTAA a more complex fluorescence-voltage dependence occurs. Both, polaron induced quenching and enhancement of fluorescence intensity could be observed due to an unbalanced ambipolar charge carrier transport. We identified negative-polarons to be responsible for emission enhancement based on triplet-quenching at reverse bias. At forward bias fluorescence quenching is induced by positive-polarons interacting with the excited singlet state. Accordingly, a diffusion controlled model enables the determination of the hole mobility in the range of $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ which is in good agreement with literature data. During ambipolar transport several processes take place and the fluorescence-voltage characteristics can be used to give information about the spatial position of the single molecule within the polymeric layer.

The results presented in this thesis deliver important contributions to the fundamental understanding of the photophysical processes in single-photon sources based on established and novel material classes. Investigations on the opto-electronic mechanisms inside organic-light-emitting diodes as well as on different fabrication methods highlight the enormous potential of these devices, necessary for future industrial applications of this technology. Additionally, the *proof-of-principle* to use single molecule spectroscopy for analyzing the charge carrier dynamics in organic-light-emitting diodes and measuring intrinsic material parameters on the molecular length scale during device operation could give rise to further investigations in this field of research.

1 Einleitung

Der Begriff „*Einzelphotonenquelle*“ ist eine abstrakte Bezeichnung für ein Bauteil, da es aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus keine eindeutige Antwort auf die fundamentale Frage „*Ist Licht Welle oder Teilchen?*“ gibt. Jedoch ist die Beschreibung der Funktionsweise eines solchen Bauteils relativ einfach. Es handelt sich um eine Anordnung, die durch einen induzierenden Mechanismus ein einzelnes Photon emittiert. Diese Eigenschaft ist das Unterscheidungsmerkmal zu bekannten Lichtquellen wie etwa Glühlampen oder Lasern, die aufgrund interner Prozesse die Emission von genau einem Photon nicht gewährleisten. Wie sieht nun eine Quelle aus, die ein einzelnes Photon emittiert?

Eine Einzelphotonenquelle besteht aus einem einzelnen, räumlich isolierten Quantensystem, welches aufgrund seiner zeitlich versetzten Anregungs- und Emissionszyklen die intrinsische Emission von nur genau einem oder keinem Photon pro Zyklus ermöglicht. Obwohl die Beschreibung des Lichts durch einzelne Photonen im Rahmen der Quantenmechanik auf die Arbeiten von Planck und Einstein aus den Jahren 1900 und 1905 zurückreicht^{1,2}, dauerte es zur ersten erfolgreichen Herstellung einer echten Einzelphotonquelle bis in das Jahr 1974. Hier benutzte J. F. Clauser das von R. Hanbury Brown und R. Q. Twiss im Jahre 1956 entwickelte Messprinzip der Intensitätskorrelation in Lichtfeldern³, um die Erzeugung einzelner Photonen durch einen Kaskadenübergang von Calcium-Atomen nachzuweisen⁴. Durch effizientere Mikroskopie- und präzisere Präparationstechniken gelang es ab 1990 einzelne Quantensysteme basierend auf organischen Molekülen^{5,6}, Halbleiter-Nanostrukturen⁷ und Fehlstellen in Diamant⁸ zu isolieren, welche robuste und helle Einzelphotonquellen darstellen.

Durch die Realisierung von Einzelphotonenquellen können die fundamentalen Gesetze der Quantenmechanik untersucht werden. So konnte z. B. die Verletzung der Bell'schen Ungleichung nachgewiesen werden^{9,10}, wodurch die Kopenhagener Deutung der Quantenmechanik mit ihrem indeterministischen (unvorhersagbaren) Charakter untermauert wurde¹¹. Neben weiteren Experimenten zum quantenmechanischen Zustand einzelner Emittier¹²⁻¹⁴ existieren aber auch anwendungsbezogene Einsatzmöglichkeiten für solche nicht-klassischen Lichtquellen. So kann die quantenmechanische Natur einzelner Photonen in der Quantenkryptographie für die Erzeugung sicherer Kommunikationswege verwendet werden. Als beispielhaftes Verfahren ist hier das auf dem Quantenschlüsselaustausch beruhende *BB84-Protokoll* zu nennen, welches auf dem Polarisationszustand einzelner Photonen basiert¹⁵. Bei diesem Verfahren wird über einen nicht-klassischen Quantenkanal zwischen Sender und Empfänger ein geheimer Schlüssel erstellt. Wird die Schlüsselübertragung von Außen gestört, z. B. durch eine unerwünschte Person, kann dies prinzipiell zu 100% entdeckt werden, da aufgrund des „*No-Cloning-Theorems*“ ein Quantenzustand, in diesem Fall die Polarisationsrichtung der einzelnen Photonen, niemals vollständig kopiert und deshalb der externe Eingriff über einen Abgleich der Zustände von Sender und Empfänger bemerkt werden kann.

Aufgrund ihres quantenmechanischen Charakters bieten einzelne Photonen darüber hinaus das Potential als neuartige Informationsträger eingesetzt zu werden¹⁶. In der klassischen In-

formationstechnologie stellt das *Bit* (*binary digit*) die kleinste Einheit dar und wird zur Speicherung zweier definierter Zustände (0 oder 1) verwendet. Mit n Bits kann *einer* von 2^n Zuständen repräsentiert werden. In der Quanteninformationstechnologie bildet die kleinstmögliche Speichereinheit ein *Qubit* (*Quantenbit*), welches ein „Zwei-Niveau-System“ darstellt und prinzipiell neben den Eigenzuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$ aufgrund des Superpositionsprinzips und der Verschränkung unendlich viele Zustände der Form $|\Psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ annehmen kann, wobei a und b komplexe Zahlen sind und der Vollständigkeitsbedingung $|a|^2 + |b|^2 = 1$ genügen. Ein solches Qubit lässt sich anhand der Polarisationszustände eines Photons verwirklichen¹⁷. In Bezug auf einen Quantencomputer bedeutet dies, dass mit n Qubits *gleichzeitig alle* 2^n Zustände dargestellt werden können, weshalb Berechnungen von Problemen, die eine massive Parallelität erfordern (z. B. die Primfaktorzerlegung), schneller durchgeführt werden können als mit einem klassischen Computer. Von der Umsetzung eines Quantencomputers ist man zum jetzigen Zeitpunkt noch weit entfernt, es konnten aber bereits Quantengatter mit wenigen Qubits realisiert werden^{18–20}.

Durch die Isolierung einzelner Quantensysteme war auch ein wesentlicher Fortschritt in der hochauflösenden Mikroskopie möglich. Lange Zeit galt das Abbe-Limit als unumstößliche Grenze dafür, mit Licht im sichtbaren Spektralbereich ein Auflösungsvermögen von unter 200 nm zu erhalten. Zur Verbesserung des Auflösungsvermögens wurde daher auf die Elektronen-Mikroskopie zurückgegriffen, welche aufgrund der kleineren De-Broglie-Wellenlänge schneller Elektronen Strukturen unter 1 nm aufzulösen vermag. Doch gerade für molekulare oder polymere Werkstoffe und im Life-Science Bereich ist die dafür benötigte Probenpräparation sehr aufwendig und lässt im Falle letzter keine *in vivo* Messungen zu. Durch die Arbeiten von E. Betzig, S. W. Hell und W. E. Moerner zu den supraauflösenden Mikroskopie-Techniken *STED* (*Stimulated Emission Depletion*)^{21–23} und *PALM* (*Photo Activated Localization Microscopy*)^{24–26} wurde das Abbe-Limit zwar nicht aufgehoben, aber in sehr eleganter und effizienter Weise umgangen und ermöglicht seither *in vivo* Messungen mittels sichtbarem Licht mit einer Auflösung von unter 50 nm. Für die entwickelten Methoden wurden die Forscher im Jahre 2014 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet²⁷. Das PALM Prinzip beruht auf dem stochastischen, licht- oder chemisch-induzierten Schaltprozess eines einzelnen Chromophors zwischen einem Hell- und z. T. mehreren Dunkelzuständen. Dabei werden mehrere Bilder derselben Probe erstellt, wobei einzelne, zufällig in der Probe verteilte Moleküle gerade den Emissionsprozess durchlaufen. Die Position der jeweiligen Moleküle kann durch die sog. Punktspreizfunktion umso genauer bestimmt werden, je mehr Photonen von dem einzelnen Molekül pro Zeiteinheit emittiert und detektiert wurden. Daraus kann im weiteren Verlauf ein hochaufgelöstes Bild erstellt werden, dessen Auflösung unterhalb des Abbe-Limits liegt.

Neben der Verwendung als Positionsmarker in der hochauflösenden Mikroskopie liefert die Spektroskopie an einzelnen Quantensystemen auch neue Einsichten in Prozesse, die bei konventionellen Messungen an einer Vielzahl von Emittlern aufgrund der statistischen Mittelung nicht zu beobachten sind. Hier ist beispielhaft das Blinken einzelner Emittler (*Blinking*) zu nennen²⁵. Daher ist die Spektroskopie an einzelnen Emittlern in Kombination mit der konfokalen

Mikroskopie zu einem effizienten Instrument sowohl in der Grundlagen-Physik als auch in der Biologie geworden, um Informationen über photophysikalische Prozesse und deren jeweiligen Zeitskalen mit einer räumlichen Auflösung von wenigen Nanometern zu erhalten. Gerade die Spektroskopie an einzelnen organischen Molekülen ist in dieser Hinsicht ein aktuelles Forschungsgebiet und Gegenstand vieler Übersichtsartikel^{28–31}, da aufgrund der hohen Bindungsenergien optisch angeregter Zustände Messungen bei Raumtemperatur möglich sind und ihre spektralen Eigenschaften durch die chemische Synthese den jeweiligen Wirtssystemen angepasst werden können. So konnte mittels der Einzelmolekülspektroskopie beispielsweise die dreidimensionale Struktur von Proteinen während ihrer Faltung untersucht werden^{32,33}. Darüber hinaus können einzelne organische Moleküle als molekulare Sensoren eingesetzt werden, da sie sensitiv auf die Wechselwirkung mit ihrer Umgebung in Form von Matrixeffekten³⁴, elektrischen Feldern^{35,36}, Ladungsträgern³⁷ und Sauerstoff^{38,39} sind.

Aber organische Moleküle spielen nicht nur in der Optik eine wichtige Rolle, sondern sind auch zentrale Bausteine in der organischen Elektronik^{40–42}. Hier ist beispielhaft die rasante Entwicklung von *organischen Leuchtdioden (OLEDs)* basierend auf kleinen Molekülen und Polymeren zu nennen, deren maßgeschneiderte Eigenschaften zu effizienten und langlebigen optoelektronischen Bauteilen geführt haben. Gerade leitfähige Polymere bieten den Vorteil der Flüssigprozessierung und gewährleisten damit eine kostengünstige Herstellung von großflächigen OLEDs, sowie die Möglichkeit zur Verwendung von flexiblen Folien als Substrat. Im Vergleich zur anorganischen LED Technik sind organische Displays nicht auf Hintergrundbeleuchtung angewiesen, weisen einen geringeren Strombedarf und großen Blickwinkel bei gleichzeitig hoher Farbtreue und gutem Kontrast auf und gelten daher als vielversprechende Kandidaten in der Optoelektronik⁴³.

In Hinblick auf die zunehmende physikalische und technologische Relevanz sind Einzelphotonenquellen und OLEDs Gegenstand dieser Arbeit. Zur Detektion einzelner Quantensysteme basierend auf organischen Molekülen, sowie Farbstoffzentren in Diamant und Siliciumcarbid, wurde ein konfokales Mikroskop in Kombination mit einer Hanbury-Brown-Twiss Konfiguration aufgebaut, wodurch die Photophysik der jeweiligen Emittenten anhand ihrer Photonenstatistik untersucht werden konnte. Unter dem technischen Gesichtspunkt der Herstellung polymerer OLEDs wurden unterschiedliche nasschemische Verfahren hinsichtlich ihrer Anforderungen, Komplexität und Reproduzierbarkeit verglichen. Um Einsicht in die optoelektronischen Prozesse in OLEDs zu erhalten, wurden dotierte Dünnschichten in Hinblick auf ihre Rekombinationsmechanismen bei der Photo- und Elektrolumineszenz untersucht. Eine tiefgehendere Analyse wurde durch die Dotierung von OLEDs mit Einzelmolekülen erlangt, wodurch die Ladungsträger Dynamik in der Umgebung eines einzelnen Dotiermoleküls aufgrund dessen optischen Eigenschaften analysiert werden konnte. Dies ermöglichte im Anschluss die Entwicklung eines molekularen Sensors, der die lokalen elektrischen Eigenschaften eines OLED-Bauteils während des Betriebs nicht-invasiv, durch optische Messungen quantitativ zugänglich macht.

2 Theoretische Grundlagen

In den folgenden Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, deren Verständnis für die Detektion und den Nachweis von Einzelphotonenquellen sowie die Funktionsweise von organischen Leuchtdioden (OLEDs) notwendig ist. Einen besonderen Stellenwert nimmt die zeitliche Analyse emittierter Photonen anhand der sog. Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ zweiter Ordnung ein. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben wird, kann mit dieser Funktion die Photonenzustatistik einer Lichtquelle untersucht werden. Auf den Verlauf der Korrelationsfunktion sowie die Bestimmung der Übergangsraten einer Einzelphotonenquelle wird in Kapitel 2.2 eingegangen.

Zur Detektion isolierter Quantensysteme sind hochauflösende mikroskopische Verfahren notwendig. Dazu wird in Kapitel 2.3 die Funktionsweise eines im Rahmen dieser Doktorarbeit konzipierten und konstruierten Konfokalmikroskops beschrieben, dessen Sensitivität die Messung an einzelnen Photonenemittern gewährleistet.

Organische Moleküle sind aufgrund der hohen Bindungsenergien ihrer angeregten Zustände besonders für die Einzelphotonenemission geeignet. Da sich diese Materialklasse durch eine hohe Emissionsrate auszeichnet, wird in Kapitel 2.4 auf die beteiligten Übergangsraten sowie die optische Stabilität von organischen Molekülen eingegangen. In Hinblick auf die Sensitivität der Fluoreszenz auf die Anwesenheit von Ladungsträgern werden in Kapitel 2.5 die grundlegenden Konzepte von organischen Leuchtdioden beschrieben.

2.1 Photonenstatistik des Lichts

2.1.1 Erzeugung von Photonen: Ein Überblick

Zur Erzeugung von Licht, also Photonen, stehen prinzipiell drei unterschiedliche Methoden zur Verfügung, die sich in ihrer jeweiligen Emissionsstatistik unterscheiden. Die erste Möglichkeit beruht auf der gleichzeitigen Emission mehrerer, unabhängig voneinander emittierender Quellen, wie z. B. in einer Glühlampe, deren ausgesandtes Licht als chaotisch bzw. thermisch bezeichnet wird. Desweiteren können unter Ausnutzung der Phasenbeziehung von kohärentem Licht, wie im Falle eines Lasers, bei gleichzeitiger Reduktion der Emissionsleistung mit einer endlichen, aber niemals 100%igen Wahrscheinlichkeit, einzelne Photonen erzeugt werden. Eine Einzelphotonenquelle charakterisiert sich namentlich durch die Emission von ausschließlich einzelnen Photonen. Dies bedeutet, dass zu jedem Zeitpunkt ein einzelnes Photon mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 vorliegt und die Wahrscheinlichkeit der Emission mehrerer Photonen gleich 0 ist. Betrachtet man die Emissionsstatistik der beiden ersten Methoden, wird offensichtlich, dass diese keine Einzelphotonenemission gewährleisten können. In thermischen Lichtquellen entsteht das elektromagnetische Feld durch die Superposition vieler inkohärenter Wellen, weshalb es starken Fluktuationen unterworfen ist. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$P(n)$ der Photonenzahl n innerhalb einer emittierten Mode lässt sich durch die Bose-Einstein-Verteilung eines schwarzen Strahlers beschreiben⁴⁴:

$$P(n) = \frac{\langle n \rangle^n}{(1 + \langle n \rangle)^{n+1}} \quad (2.1)$$

$$(\Delta n)^2 = \langle n \rangle + \langle n \rangle^2 \quad (2.2)$$

In dieser Verteilung entspricht $\langle n \rangle$ der mittleren Photonenzahl pro Mode mit der Varianz $(\Delta n)^2$. Für eine thermische Lichtquelle ist im oberen Bereich von Abbildung 2.1 die Wahrscheinlichkeitsverteilung emittierter Photonen für eine mittlere Photonenzahl von $\langle n \rangle = 1$ pro Mode dargestellt, was durch einen Abschwächer eingestellt werden kann. Auffällig ist, dass die Wahrscheinlichkeit keiner Photonen-Emission am höchsten ist und immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht, mehr als nur ein Photon zu emittieren. Daher treten Photonen im zeitlichen Verlauf immer entweder als Bündel (engl.: *Bunches*) auf, oder es kommt zu keiner Emission. Deshalb kann chaotisches Licht nicht für die Erzeugung einzelner Photonen verwendet werden.

Laser hingegen emittieren kohärentes Licht, es besteht eine Phasenbeziehung zwischen den emittierten Wellen. Die Wahrscheinlichkeit eine gewisse Anzahl n an Photonen in einem Laserpuls zu entsenden, folgt einer Poisson-Verteilung⁴⁴:

$$P(n) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle} \quad (2.3)$$

$$(\Delta n)^2 = \langle n \rangle \quad (2.4)$$

Die entsprechende Verteilung für mittlere Photonenzahlen von $\langle n \rangle = 1$ bzw. 0,1 pro Mode ist im mittleren Bereich von Abbildung 2.1 illustriert. Wie zu sehen ist, kann die Häufigkeit der auftretenden Photonen durch die Senkung der Lichtleistung reduziert werden. Dadurch steigt jedoch auch die Wahrscheinlichkeit, dass kein Photon pro Puls emittiert wird. Im zeitlichen Verlauf kommt es daher lediglich selten zur Emission einzelner Photonen, da meistens keine Emission stattfindet. Insbesondere ist die Wahrscheinlichkeit für die Emission zweier Photonen nie Null.

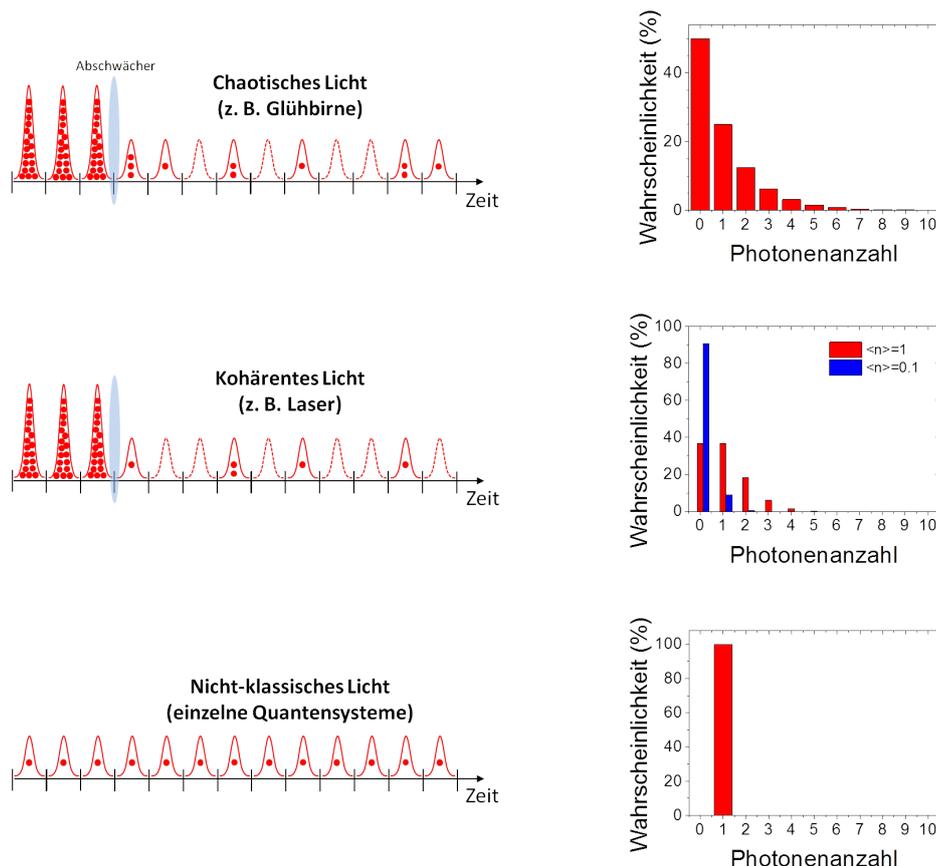


Abbildung 2.1: Wahrscheinlichkeits-Verteilung der emittierten Photonenzahl n pro Emissionszyklus für unterschiedliche Lichtquellen bei einer mittleren Besetzungsdichte von $\langle n \rangle = 1$ bzw. 0,1 für Laserlicht.

Die dritte Möglichkeit Photonen zu erzeugen, bilden einzelne isolierte Quantensysteme. Sobald ein Quantensystem aus dem angeregten Zustand ein Photon emittiert und dabei in den Grundzustand übergeht, vergeht eine gewisse Zeit (typischerweise im ns-Bereich) bis ein erneuter Emissionsprozess stattfinden kann. Daher gewährleisten einzelne Quantensysteme aufgrund ihres zeitlich versetzten Anregungs- bzw. Emissionszyklus die intrinsische Emission einzelner Photonen. Dadurch wird mit einer Wahrscheinlichkeit von 100% immer nur ein einzelnes Photon emittiert, was im unteren Teil von Abbildung 2.1 zu sehen ist. Im zeitlichen Verlauf treten einzelne Photonen auf, deren zeitliches Aufeinanderfolgen durch die Dauer des Anregungs- und Emissionsprozesses charakterisiert ist.

Zur Erzeugung einzelner Photonen gibt es unterschiedliche Materialklassen, deren Eigenschaften im Folgenden kurz skizziert werden.

Atome und Ionen

Die Isolierung einzelner Atome bzw. Ionen erfordert einen hohen experimentellen Aufwand. Eine magneto-optische Falle (MOT) kühlt die Atome, z. B. Cs^{45} oder $\text{Rb}^{46,47}$, durch Laserkühlung und hält diese durch ein Magnetfeld lokal gefangen⁴⁸. Ionen, wie z. B. Ca^+ , werden in einer Ionenfalle (Paul- bzw. Penning-Falle^{49,50}) durch die Kombination von elektrischen und magnetischen Feldern gefangen. Ein großer Vorteil dieser Systeme ist die herausragende Reproduzierbarkeit und kontrollierte Skalierbarkeit der Zustände, die auch die Hyperfeinstruktur beinhalten⁴⁴.

Quantendots

Quantendots können mit der Molekularstrahlepitaxie bei Vorliegen eines Stranski-Krastanov Wachstums erzeugt werden⁵¹. Sie zeichnen sich durch eine hohe Photostabilität und sehr schmale Emissionslinien ($\approx 100 \mu\text{eV}$) im Telekommunikationsbereich (1300-1600 nm) aus⁵². Allerdings ist ihre Anwendung als Einzelphotonenquelle auf tiefe Temperaturen begrenzt ($\leq 100 \text{ K}$), da die Exzitonenbindungsenergie der angeregten Zustände im Bereich der thermischen Energie bei Raumtemperatur ($\approx 25 \text{ meV}$) liegt.

Farbzentren in Diamant

Einen prominenten Vertreter dieser Materialklasse stellt die Kombination einer Kohlenstoff-Fehlstelle mit einem Stickstoff-Atom im Diamant dar und besitzt bei Raumtemperatur eine schmale Nullphononenlinie (je nach geladenem Zustand bei 575 nm bzw. 637 nm) bei einer breiten Emissionsbande (640-800 nm)^{53,54}. Ähnlich wie Quantendots sind NV-Zentren sehr photostabil und haben eine Quanteneffizienz von 100%⁵⁵. Jedoch wechselwirkt ein metastabiler Dunkelzustand mit dem optischen Übergang des Farbzentrums⁵⁶, so dass die Photonenemission mit zunehmender Anregungsleistung beeinflusst wird. Zusätzlich werden hohe Anregungsleistungen benötigt (mW), welche durch Ladungstransferprozesse ($\text{NV}^0 \leftrightarrow \text{NV}^-$) Dunkelzustände induzieren können⁵⁷.

Organische Moleküle

Aufgrund der hohen Exzitonenbindungsenergie gewährleisten organische Moleküle bereits bei Raumtemperatur die Emission einzelner Photonen. Die Emissionsrate ist dabei mit 10^5 cts/s sehr hoch^{38,58-60}. Dies ist durch den hohen Absorptionsquerschnitt bedingt und ermöglicht Messungen bei niedrigen Anregungsleistungen²⁹. Zusätzlich findet der Übergang in den Dunkelzustand (das sog. *Intersystem-Crossing*, ISC) aufgrund der geringen Spin-Bahnwechselwirkung nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit statt ($< 1\%$), was jedoch abhängig von der Wechselwirkung mit der umgebenden Matrix ist (*intermolekulares ISC*)^{34,61}. Die chemische Umgebung hat einen starken Einfluss auf die Photostabilität von organischen Molekülen. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser kann das organische Molekül in einen irreversiblen Dunkelzustand übergehen⁶². Daher ist es entscheidend eine Materialkombination zu finden, bei der die Matrix das Gastmolekül vor äußeren Einflüssen abschirmt. Die Verwendung von kristallinen Matrizen ermöglicht dabei die Anregung einzelner Moleküle über einen Zeitraum von Minuten bis hin zu Stunden^{38,58}.

2.1.2 Korrelationsfunktion zweiter Ordnung

Um die physikalische Natur einer Lichtquelle zu bestimmen, wird die sogenannte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ verwendet. Diese Funktion beschreibt die zeitliche Abfolge der emittierten Photonen und ermöglicht so Rückschlüsse auf die Photonenstatistik der untersuchten Lichtquelle. Anschaulich ausgedrückt beschreibt die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung die Wahrscheinlichkeit der Detektion eines Photons zum Zeitpunkt $t + \tau$, wenn bereits ein Photon zum Zeitpunkt t nachgewiesen wurde. Um aus der Messung der Korrelationsfunktion Rückschlüsse auf die Art der Lichtquelle zu ziehen, reicht es aus, die Form der Korrelationsfunktion zu betrachten. Eine detaillierte Analyse ist in der Literatur⁶³ zu finden und wird hier in den Grundzügen skizziert.

Bei der quantenmechanischen Beschreibung von Licht durch einzelne Photonen muss die im Experiment messbare Intensität als Operator verwendet werden. Die Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ ist definiert als

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{I}(t)\hat{I}(t+\tau) \rangle}{\langle \hat{I}(t) \rangle^2} = \frac{\langle \hat{E}^-(t)\hat{E}^-(t+\tau)\hat{E}^+(t+\tau)\hat{E}^+(t) \rangle}{\langle \hat{E}^-(t)\hat{E}^+(t) \rangle^2} \quad , \quad (2.5)$$

wobei das klassische elektrische Feld E durch das quantisierte Feld \hat{E} ersetzt wird. Für dieses gilt

$$\hat{E}(\chi) = \hat{E}^+(\chi) + \hat{E}^-(\chi) \propto \hat{a}e^{-i\chi} + \hat{a}^\dagger e^{i\chi} \quad , \quad (2.6)$$

mit den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} . Dadurch ergibt sich für die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger(t)\hat{a}^\dagger(t+\tau)\hat{a}(t+\tau)\hat{a}(t) \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger(t)\hat{a}(t) \rangle^2} \quad . \quad (2.7)$$

Betrachtet man ein Lichtfeld als harmonischen Oszillator, so kann die Schrödinger-Gleichung eines Besetzungszustandes $|n\rangle$, auch *Fock-Zustand* genannt, als

$$\begin{aligned} \hat{H}|n\rangle &= E_n|n\rangle \\ &= \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)|n\rangle \\ &= \hbar\omega\left(\hat{n} + \frac{1}{2}\right)|n\rangle \end{aligned} \quad , \quad (2.8)$$

mit den Energieeigenwerten $E_n = \hbar\omega\left(\hat{n} + \frac{1}{2}\right)$ geschrieben werden. Der Wert n gibt die Anzahl der Photonen im Besetzungszustand $|n\rangle$ an. Es gelten folgende Zusammenhänge:

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle \quad (2.9)$$

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (2.10)$$

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (2.11)$$

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a} \quad (2.12)$$

$$[\hat{a}^\dagger, \hat{a}] = 1 \quad . \quad (2.13)$$

Um eine Aussage über die photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Quelle zu treffen, ist der Wert der Korrelationsfunktion am Zeitpunkt $\tau = 0$ entscheidend. Dieser entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass von der Lichtquelle zwei Photonen simultan, d. h. ohne zeitliche Verzögerung, emittiert werden. An diesem Punkt nimmt die Korrelationsfunktion in Gleichung 2.7 unter Verwendung der Gleichungen 2.9 bis 2.13 die Form

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} = \frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle}{\langle n \rangle^2} = 1 + \frac{(\Delta n)^2 - \langle n \rangle}{\langle n \rangle^2} \quad (2.14)$$

an, wobei die Relation $(\Delta n)^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$ verwendet wurde. In dieser Gleichung entspricht $\langle n \rangle$ dem Erwartungswert, dass die Lichtquelle n Photonen zum gleichen Zeitpunkt mit der dazugehörigen Photonenfluktuation $(\Delta n)^2$ emittiert. Anhand von Gleichung 2.14 kann durch Messung der Korrelationsfunktion auf die physikalischen Prozesse innerhalb einer untersuchten Lichtquelle geschlossen und diese gemäß der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Lichtquellenarten eingeteilt werden.

Chaotisches Licht

Durch die zufällig stattfindenden Emissionsprozesse ist die Intensität eines thermischen Strahlers einer großen Schwankung unterworfen. Verwendet man die für diese Lichtquellen in Gleichung 2.2 angegebene Varianz, ergibt sich für die Korrelationsfunktion:

$$g^{(2)}(0) = 2 \quad . \quad (2.15)$$

Auf kurzen Zeitskalen ist die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass von einer chaotischen Lichtquelle mehrere Photonen gleichzeitig emittiert werden. Dieses Koinzidenz mehrerer Photonen wird auch als „*Bunching*“ bezeichnet und wird durch das Rauschen der Intensität verursacht. Für längere Zeiten, die über der Kohärenzzeit t_c der Lichtquelle liegen, sind die Photonen vollkommen unkorreliert und $g^{(2)}(\tau \gg t_c) = 1$.

Kohärentes Licht

Wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist, existieren auch bei abgeschwächten Lasersleistungen Schwankungen in der Photonenemission. Durch Einsetzen der Fluktuationen aus Gleichung 2.4 ergibt sich daher:

$$g^{(2)}(0) = 1 \quad . \quad (2.16)$$

Durch die im Vergleich zu chaotischen Lichtquellen vernachlässigbaren Schwankungen der emittierten Photonenzahl tritt bei kohärentem Licht keine erhöhte Wahrscheinlichkeit auf, dass mehrere Photonen emittiert werden. Aufeinanderfolgende Photonen sind unabhängig voneinander.

Nicht-klassisches Licht

Aufgrund der zeitlich versetzten Absorptions- und Emissionszyklen eines einzelnen Quantenemitters kann zu jedem Zeitpunkt t immer nur ein Photon emittiert werden. Dies ist gleichzusetzen mit der Tatsache, dass die Photonenzahl keinen Schwankungen unterliegt. Daher gilt $(\Delta n)^2 = 0$. Setzt man dies in die Korrelationsfunktion ein, so erhält man:

$$g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{\langle n \rangle} \quad . \quad (2.17)$$

Diese Eigenschaft, dass $g^{(2)}(0) \leq 1$ gilt, ist das Unterscheidungsmerkmal zwischen nichtklassischen und klassischen Lichtquellen und wird als „*Antibunching*“ bezeichnet. Zum Nachweis einer Einzelphotonenquelle, also $\langle n \rangle = 1$, ist es ausreichend zu zeigen, dass die Bedingung $g^{(2)}(0) \leq 1 - \frac{1}{\langle n \rangle} = 0,5$ vorliegt. Steigt die Anzahl der vorliegenden Emissionsquellen, so wird $\langle n \rangle \geq 1$, und die Korrelationsfunktion nähert sich dem klassischen Grenzfall $g^{(2)}(0) = 1$. In Abbildung 2.2 ist die Korrelationsfunktion für die drei unterschiedlichen Lichtarten schematisch dargestellt.

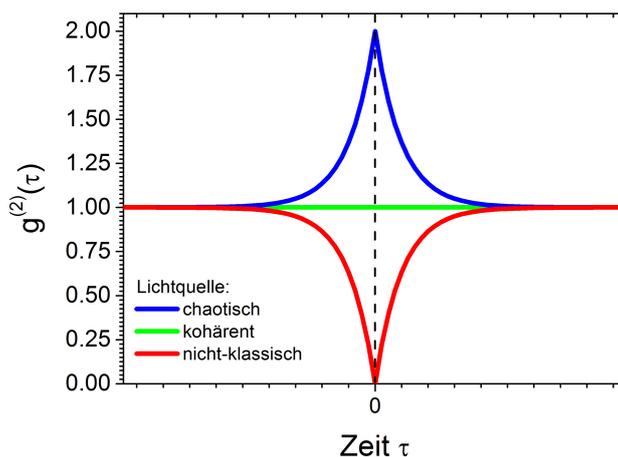


Abbildung 2.2: Aufgrund der Photonenzahlstatistik kann eine Lichtquelle durch den Verlauf der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung charakterisiert werden.

2.2 Korrelationsfunktion einer Einzelphotonenquelle

In diesem Kapitel wird ein analytischer Ausdruck der Korrelationsfunktion ausgehend von einem *Drei-Niveau-System* hergeleitet und im Anschluss auf die experimentelle Messung dieser Funktion eingegangen.

2.2.1 Drei-Niveau-System

Um einen quantitativen Ausdruck für die Korrelationsfunktion zu erhalten, müssen die bei der Emission eines Photons beteiligten Prozesse innerhalb eines Quantensystems betrachtet wer-

den. Dazu wird auf ein *Drei-Niveau-System* zurückgegriffen, dessen Übergänge in Abbildung 2.3 dargestellt sind. Durch Absorption eines Photons wird das System mit der Rate k_{12} aus dem Grundzustand $|1\rangle$ in den ersten angeregten Zustand $|2\rangle$ angehoben. Dieser Zustand relaxiert entweder mit der Rate k_{21} unter Emission eines Photons zurück in den Grundzustand $|1\rangle$ oder zerfällt strahlungslos mit der Rate k_{23} in einen metastabilen Zustand $|3\rangle$ mit unterschiedlicher Spin-Multiplizität. Der Übergang $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ wird als *Intersystem Crossing (ISC)* bezeichnet und ist spinverboten. Durch die Spin-Bahn-Kopplung kann dieser jedoch trotzdem mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit stattfinden. Das Quantensystem relaxiert aus diesem Zustand mit der Rate k_{31} wieder zurück in den Grundzustand $|1\rangle$.

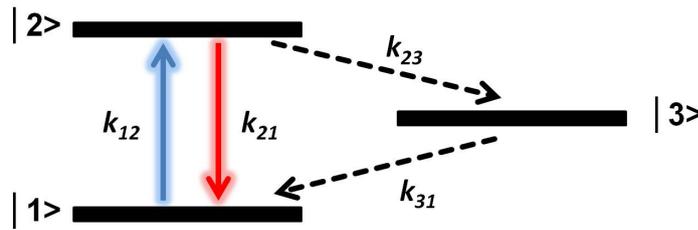


Abbildung 2.3: Mit einem Drei-Energie-Niveauschema können die optischen Prozesse in einem Quantensystem beschrieben werden.

Diese Näherung ist besonders bei Raumtemperatur und nicht-resonanter Anregung geeignet⁶⁴. Wird der Emittor bei Raumtemperatur resonant angeregt, müssen kohärente Effekte, wie z. B. Rabi-Oszillationen, berücksichtigt werden^{6,65}, die aber für diese Arbeit keine Rolle spielen. Ausgehend von der Bedingung, dass ein Photon lediglich während des Übergangs $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ emittiert werden kann, kann die Wahrscheinlichkeit ein Photon zur Zeit τ zu detektieren durch

$$P(\tau) = \eta_{Det} k_{21} \rho_2(\tau) \quad (2.18)$$

angegeben werden. In dieser Gleichung entspricht η_{Det} der Detektionseffizienz des optischen Messaufbaus. Damit kann die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung in Abhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit ρ_2 des ersten angeregten Zustandes $|2\rangle$ folgendermaßen ausgedrückt werden⁶⁶:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\eta_{Det} k_{21} \rho_2(\tau)}{\eta_{Det} k_{21} \rho_{2\infty}} = \frac{\rho_2(\tau)}{\rho_{2\infty}} \quad (2.19)$$

Hierbei wurde auf den stationären Zustand bei Einstellung des Gleichgewichts normiert, wobei $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \rho_2(\tau) = \rho_{2\infty}$ gilt. Zur Bestimmung der Besetzungswahrscheinlichkeit $\rho_2(\tau)$, kann das folgende Ratengleichungssystem

$$\frac{d}{dt} \rho_1(t) = -k_{12} \rho_1(t) + k_{21} \rho_2(t) + k_{31} \rho_3(t) \quad (2.20)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_2(t) = +k_{12} \rho_1(t) - (k_{21} + k_{23}) \rho_2(t) \quad (2.21)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_3(t) = +k_{23} \rho_2(t) - k_{31} \rho_3(t) \quad (2.22)$$

unter Verwendung der Anfangsbedingung $\rho_1(0) = 1$, $\rho_2(0) = 0$ und $\rho_3(0) = 0$, sowie der

Randbedingung $\rho_1(t) + \rho_2(t) + \rho_3(t) = 1$ analytisch gelöst werden:

$$\rho_2(\tau) = \rho_{2\infty}(1 - (1 + a)e^{-\tau/\tau_1} + ae^{-\tau/\tau_2}) \quad . \quad (2.23)$$

Für die stationäre Besetzung $\rho_{2\infty}$ ergibt sich:

$$\rho_{2\infty} = \frac{k_{12}k_{31}}{k_{12}k_{23} + k_{12}k_{31} + k_{21}k_{31} + k_{23}k_{31}} \quad . \quad (2.24)$$

Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung des Drei-Niveau-Systems folgt dann aus der Normierung auf die stationäre Bevölkerungswahrscheinlichkeit:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - (1 + a)e^{-\tau/\tau_1} + ae^{-\tau/\tau_2} \quad . \quad (2.25)$$

Die Parameter $\tau_{1,2}$ und a sind dabei folgendermaßen definiert:

$$\tau_{1,2} := \frac{2}{A \pm \sqrt{A^2 - 4B}} \quad \text{und} \quad (2.26)$$

$$a := \frac{1 - k_{31}\tau_2}{k_{31}(\tau_2 - \tau_1)} \quad . \quad (2.27)$$

wobei für die Abkürzungen A und B

$$A = k_{12} + k_{21} + k_{23} + k_{31} \quad (2.28)$$

$$B = k_{12}k_{23} + k_{12}k_{31} + k_{21}k_{31} + k_{23}k_{31} \quad (2.29)$$

gilt. Die Form der Korrelationsfunktion ist stark von der Anregungsrate $k_{12} = \frac{\sigma}{\hbar\nu}I$ abhängig, wie in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Dabei beschreibt der zweite Term in Gleichung 2.25 das Antibunching-Verhalten und ist verantwortlich für die verschwindende Wahrscheinlichkeit zum Zeitpunkt $\tau = 0$ mehrere Photonen zu detektieren. Mit zunehmender Anregungsleistung nimmt das Zeitintervall der Einzelphotonenemission (Breite der Antibunching Kurve) ab, da der Anregungszyklus stärker getrieben wird. Zeitgleich nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, für Zeitpunkte $\tau > 0$ mehrere Photonen zu detektieren (Bunching). Dieser Effekt entsteht durch die Bevölkerung des metastabilen Dunkelzustandes $|3\rangle$ und wird durch den dritten Term in Gleichung 2.25 beschrieben. Mit steigender Anregungsleistung nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass ein angeregtes Exziton im Dunkelzustand energetisch gefangen wird. Anschließend, nach dem Übergang $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$, ist das System wieder initialisiert und kann nach Anregung ein Photon emittieren. Durch diese Prozessreihe steigt die Wahrscheinlichkeit des Photonenbunchings.

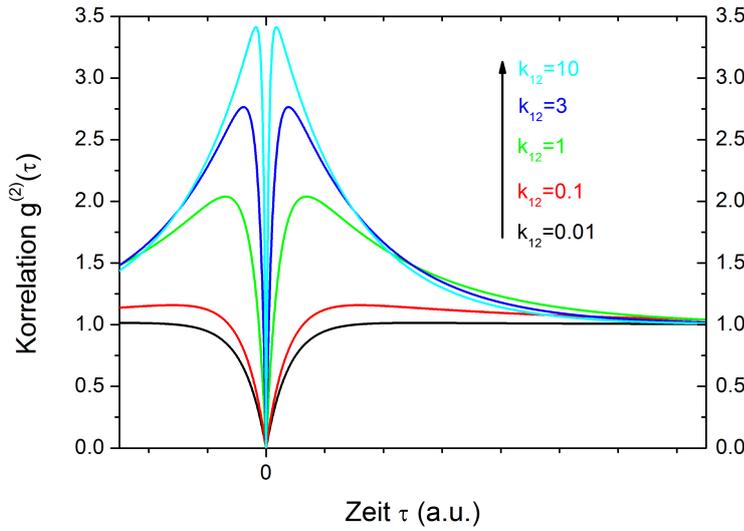


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ von der Anregungsrate k_{12} bei konstanten Übergangsraten $k_{21} = 1$, $k_{23} = 0,3$ und $k_{31} = 0,1$.

Zur Bestimmung der Übergangsraten des Drei-Niveau-Systems muss die Korrelationsfunktion intensitätsabhängig gemessen werden, um durch Extrapolation die Werte $\lim_{k_{12} \rightarrow 0} \tau_1 = \frac{1}{k_{21} + k_{23}}$, $\lim_{k_{12} \rightarrow \infty} \tau_2 = \frac{1}{k_{23} + k_{31}}$ und $\lim_{k_{12} \rightarrow \infty} a = \frac{k_{23}}{k_{31}}$ zu ermitteln. Darüber ist eine Berechnung der Raten k_{21} , k_{23} und k_{31} möglich.

Die Beschreibung eines quantenmechanischen Systems durch drei Energie-Niveaus ist für Systeme nötig, deren Übergangsraten innerhalb der gleichen Größenordnung liegen, wie es für Quanten-Dots^{67,68} oder Farbzentren in Diamant^{55,69,70} der Fall ist. Für organische Moleküle kann die Beschreibung des Antibunchings durch zwei Energie-Niveaus vereinfacht werden, da die Übergangsraten k_{23} und k_{31} bis zu drei Größenordnungen kleiner sind als die der strahlenden Übergänge und damit keinen Einfluss auf die Dynamik der Photonenemission haben. Die Herleitung der Korrelationsfunktion kann unter Vernachlässigung des Dunkelzustandes analog durchgeführt werden und liefert^{71,72}:

$$g^{(2)} = 1 - C \cdot e^{-(k_{12} + k_{21})\tau} \quad (2.30)$$

Aus der linearen Anpassung gemäß

$$k_f = k_{12} + k_{21} = \frac{\sigma}{h\nu} \cdot I + k_{21} \quad (2.31)$$

lässt sich die Rate des radiativen Zerfalls bestimmen, wodurch zusätzlich der molekulare Absorptionsquerschnitt σ ermittelt werden kann. Bei Messungen auf langen Zeitskalen tritt auch bei diesem System ein Bunching-Verhalten durch den Übergang in den Dunkelzustand $|3\rangle$ auf, welches durch

$$g^{(2)} = 1 + C \cdot e^{-\lambda\tau} \quad (2.32)$$

genähert wird, wobei λ der charakteristischen Abklingrate des Bunchings entspricht^{61,65,73}. Dies stimmt mit Gleichung 2.25 unter der Annahme überein, dass die Dynamik des Bunchings

durch die Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Spin-Multiplizität dominiert wird. Die Übergangsraten k_{31} und k_{23} lassen sich aus den Zusammenhängen

$$C = \frac{\lambda - k_{31}}{k_{31}} \quad \text{und} \quad (2.33)$$

$$\lambda = k_{31} + k_{31} \frac{I/I_S}{1 + 2(k_{31}/k_{23})(I/I_S)} \quad (2.34)$$

ermitteln, wobei die Sättigungsleistung I_S der Leistung entspricht, bei der der Emitter die Hälfte der maximalen Zählrate emittiert.

2.2.2 Messung der Korrelationsfunktion

Nach der Erläuterung der theoretischen Grundlagen zur Bestimmung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung wird in diesem Abschnitt auf die experimentelle Umsetzung eingegangen. Dazu werden das Messprinzip der Korrelationsfunktion sowie der Einfluss von Hintergrundlicht auf die Messung erklärt.

Hanbury-Brown-Twiss Konfiguration

Zur experimentellen Messung der Korrelationsfunktion des untersuchten Lichts ist eine zeitliche Analyse der emittierten Photonen notwendig. Hierfür wird die Methode der *zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung* (engl.: *time correlated single photon counting, TCSPC*) angewendet^{74,75}. Bei diesem Verfahren wird in einem Start-Stopp-Experiment die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Photonendetektionen von einem Korrelator gemessen und gespeichert. Um eine statistische Aussage zu erhalten, wird diese Messung mehrmals wiederholt und aus den gemessenen Ereignissen ein Histogramm aufgebaut, welches die Häufigkeit der Zeitabstände in Abhängigkeit eben jener Zeitabstände darstellt. Vereinfacht gesagt, entspricht dieses Histogramm dann der Wahrscheinlichkeit eine Emission mehrerer Photonen zum gleichen Zeitpunkt, also der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung.

Für die Korrelation von Photonen ermöglicht die Intensität des emittierten Lichts den Zugang zur TCSPC-Messung. Da die Intensität weniger Emitter sehr gering ist, eignen sich für die Detektion Lawinen-Photodioden (engl.: *avalanche photo diodes, APD*) oder Photoelektronenvervielfacher (engl.: *photomultiplier tube, PMT*). Auf die genaue Funktionsweise dieser optischen Bauelemente wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Ein wichtiges Kriterium der angesprochenen Detektoren ist aber deren Totzeit, die durch das elektronische Verhalten bedingt ist. Diese Totzeit bezeichnet den zeitlichen Bereich direkt im Anschluss an eine Photonendetektion, innerhalb dem vom Detektor kein weiteres Photon nachgewiesen werden kann. Typische Totzeiten der erwähnten Photodioden liegen bei ca. 100 ns. Das bedeutet, dass diese Bauteile für die Analyse von Emittoren, deren Lebensdauern unterhalb der Totzeit liegen, nicht geeignet sind. Dies ist besonders für fluoreszierende Emitter mit Lebensdauern von wenigen ns der Fall.

Eine elegante Lösung für die Messung auf sehr kurzen Zeitskalen liefert die sog. *Hanbury-Brown-Twiss Konfiguration*, welche von R. H. Brown und R. Q. Twiss im Jahre 1956 zur Messung

des Winkeldurchmessers von Sternen entwickelt wurde^{3,76,77}. Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, ist die Grundlage dieser Konfiguration die Verwendung eines 50:50 Strahlteilers, der das zu analysierende Licht auf zwei Detektoren lenkt, die im 90° Winkel zueinander angeordnet sind.

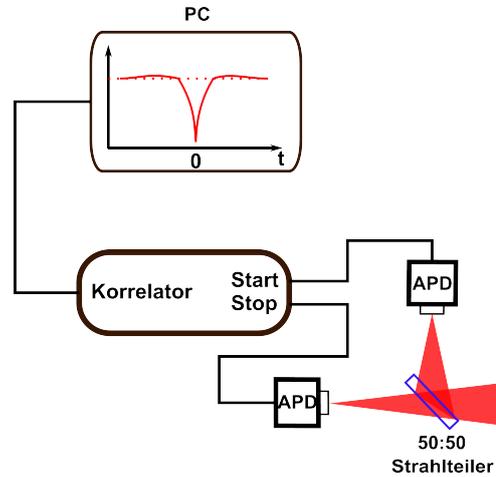


Abbildung 2.5: Prinzip einer Hanbury-Brown-Twiss Konfiguration zur zeitlichen Analyse des Messsignals.

Bei dieser Anordnung wird das Zeit-Histogramm anhand der Zeitdifferenz zweier aufeinander folgender Photonennachweise an den jeweiligen Detektoren erstellt. Dadurch ist die Messung nicht durch die Totzeit der Detektoren begrenzt, sondern hängt nur noch vom Jitter (zeitliche Schwankung) der Elektronik ab, und die Analyse der Korrelationsfunktion auf kurzen Zeitskalen möglich.

Korrektur des Hintergrund-Einflusses

Wie bereits erwähnt und in Abbildung 2.4 gezeigt, nimmt die Korrelationsfunktion idealerweise bei $\tau = 0$ den Wert 0 an. Durch den Einfluss von Photonen, die unkorreliert auf den Detektor treffen (Hintergrund-Emission, Streulicht, usw.), weicht dieser Wert jedoch davon ab. Für die Korrelation auf langen Zeitskalen ist die Dunkelzeit ebenso durch den Hintergrund herabgesetzt, weshalb sich der Kontrast C vermindert. Um den Einfluss des unkorrelierten Lichts aus der Korrelationsfunktion herauszurechnen, kann die detektierte Intensität I als Summe aus dem Signal des Moleküls S und dem des Hintergrundes H geschrieben werden. Aus der unkorrigierten Korrelationsfunktion $g_u^{(2)}$ aus Gleichung 2.5 wird dann:

$$g_u^{(2)}(\tau) = \frac{\langle (S(t) + H)(S(t + \tau) + H) \rangle}{\langle S(t) + H \rangle^2} = \frac{H^2 + 2HS + \langle S(t)S(t + \tau) \rangle}{H^2 + 2HS + S^2} \quad (2.35)$$

Die hintergrundkorrigierte Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ in dieser Formel ist:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle S(t)S(t + \tau) \rangle}{\langle S(t) \rangle^2} \quad (2.36)$$

Hieraus ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der gemessenen Korrelationsfunktion $g_u^{(2)}(\tau)$ und der theoretischen Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{g_u^{(2)}(\tau) - (1 - \rho^2)}{\rho^2} \quad (2.37)$$

In dieser Formel berücksichtigt der Faktor $\rho = \frac{S}{S+H}$ den Einfluss des Signals S und der Hintergrundintensität H. Dieser Zusammenhang kann direkt auf die bereits normierte Korrelationsfunktion für kurze Zeiten angewendet werden.

2.3 Konfokalmikroskopie

Im Gegensatz zu Messungen an einem Ensemble von Molekülen, die simultan angeregt werden, ist es für Messungen auf Einzelmolekülbasis wichtig, isolierte einzelne Moleküle in der Probe vorliegen zu haben. Zu diesem Zweck werden die Moleküle mit sehr geringen Konzentrationen (10^{-9} M) in eine Matrix eingebettet. Voraussetzung für die Detektion einzelner Moleküle ist, dass die gewählte Matrix möglichst wenig emittiert, oder die Emission spektral verschoben ist und durch entsprechende Filter geblockt werden kann. Zusätzlich wird das Analysevolumen verringert (ca. $0,05 \mu\text{m}^3$), in dem das Anregungslicht stark fokussiert auf die Probe gelenkt wird⁷⁸. Da bei der klassischen Mikroskopie die Probe großflächig beleuchtet wird, greift man auf spezielle optische Verfahren zurück, bei denen die Probe punktuell, d. h. mit einem Durchmesser von ca. 300 nm, beleuchtet wird. Durch die Kombination von Verdünnung der Moleküle innerhalb der Probe und Verringerung des Anregungsvolumens mittels hochauflösender Mikroskopiemethoden lässt sich die Detektion einzelner Moleküle mit einem ausreichenden Signal-zu-Rausch Verhältnis erzielen⁷⁹.

Da das Signal eines einzelnen Moleküls sehr gering ist, muss ein Emitter folgende Eigenschaften besitzen, um detektiert werden zu können⁸⁰:

- hohe Absorption
- hohe Fluoreszenzausbeute
- hohe Photostabilität
- geringe Population von Dunkelzuständen

Seit der ersten Detektion einzelner Moleküle^{81,82} wurden unterschiedliche mikroskopische Techniken wie die *konfokale Mikroskopie* (engl.: *confocal microscopy*)⁸³, *Nahfeldmikroskopie* (engl.: *near-field scanning optical microscopy, NSOM*)⁸⁴ und *interne Totalreflexionsfluoreszenzmikroskopie* (engl.: *total internal reflection fluorescence microscopy, TIRFM*)⁸⁵ entwickelt, um das geringe Signal einzelner Quantensysteme zu detektieren. Die in dieser Arbeit verwendete Methode der konfokalen Mikroskopie wurde 1955 von Marvin Minsky entwickelt^{86,87} und bietet ein sehr hohes Auflösungsvermögen bei gleichzeitiger Unterdrückung der Hintergrundfluoreszenz. Das Prinzip der konfokalen Mikroskopie wird im Folgenden erläutert.

2.3.1 Prinzip

Das grundlegende Prinzip der konfokalen Mikroskopie ist in Abbildung 2.6a dargestellt, wobei der Aufbau einer Epifluoreszenz-Geometrie entspricht, d. h. dass dasselbe Objektiv zur Fokussierung des Anregungslichtes der Wellenlänge $\lambda_{Anregung}$ und zum Einsammeln der emittierten Fluoreszenz verwendet wird. Ein dichroitischer Strahlteiler reflektiert das Anregungslicht eines Lasers auf ein Mikroskop-Objektiv mit einer hohen numerischen Apertur NA⁸⁸

$$NA = n \cdot \sin\alpha \quad , \quad (2.38)$$

wobei n die Brechzahl des Mediums zwischen Objektiv und Fokus ist. Der Winkel α entspricht dem halben objektivseitigen Öffnungswinkel. Unter numerischer Apertur versteht man das Vermögen eines Objektivs, Licht zu fokussieren. Wie bereits erwähnt, ist eine Verringerung des Anregungsvolumens unverzichtbar, um einzelne Moleküle aufzulösen. Daher wird Immersionsöl als Medium zwischen Objektiv und Probe verwendet, da durch den höheren Brechungsindex des Öls ($n=1,5$) im Vergleich zu Luft ($n=1,0$) eine höhere numerische Apertur erreicht wird. Dadurch verringert sich gemäß

$$r_{Fokus} = 0,61 \cdot \frac{\lambda_{Anregung}}{NA} \quad (2.39)$$

der Radius des fokussierten Laserspots auf der Probe. Befindet sich ein Molekül im Fokus, wird das emittierte Fluoreszenzlicht durch das Mikroskop-Objektiv wieder eingesammelt. Der größte Teil des zu längeren Wellenlängen verschobenen, emittierten Lichts passiert den dichroitischen Strahlteiler. An der Probe reflektiertes Anregungslicht wird durch einen entsprechenden Filter mit hoher optischer Dichte aus dem Detektionsstrahlengang heraus gefiltert. Der Begriff konfokal bezieht sich auf die Verwendung einer Lochblende (engl.: *Pinhole*), die Fluoreszenz- bzw. Hintergrundlicht blockt, welches nicht aus dem Fokus des Mikroskop-Objektivs kommt. Dies ist in Abbildung 2.6b illustriert. Durch die Unterdrückung des Lichtes außerhalb der Fokalebene wird das Untergrundsignal effizient reduziert, was die Detektion des geringen Signals einzelner Moleküle erst ermöglicht.

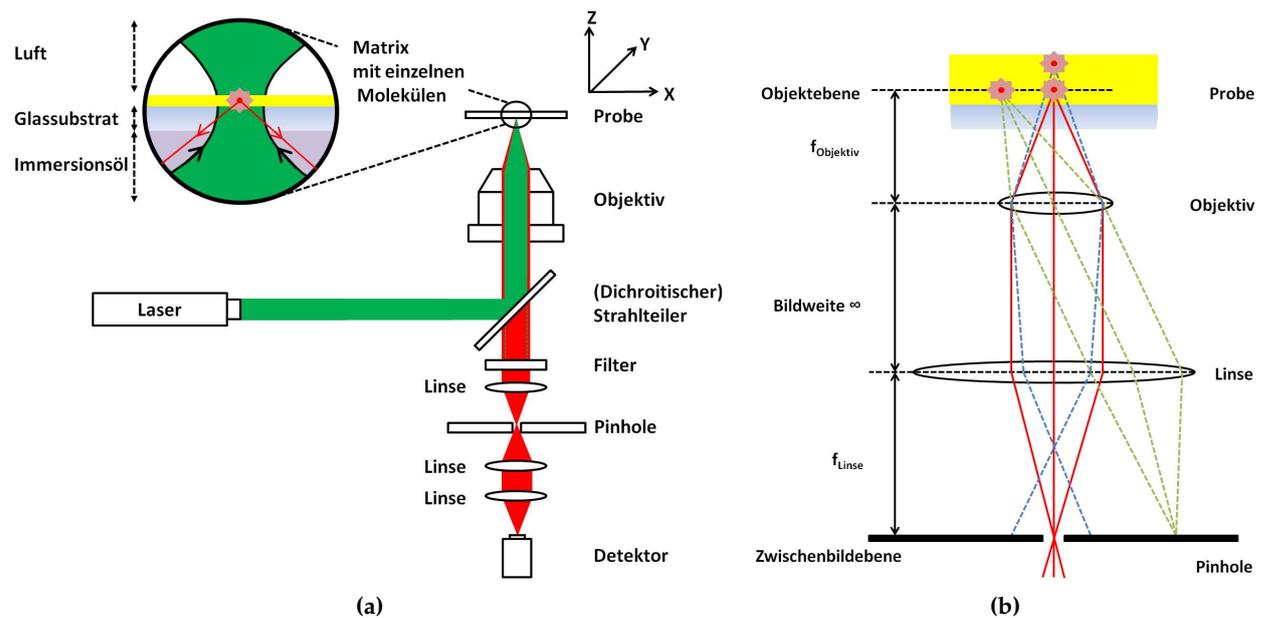


Abbildung 2.6: (a) Schematische Darstellung des Aufbaus eines Konfokalmikroskops und (b) des Prinzips einer Lochblende.

Zur Detektion schwacher Signale werden effiziente Detektoren, wie Lawinen-Photodioden (APD) oder Photoelektronenvervielfacher (PMT), wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erwähnt, verwendet.

Durch schrittweises Verschieben der Probe relativ zum Anregungslaserstrahl mittels eines Verschiebetisches (engl.: *piezo stage*) entsteht eine Punkt-für-Punkt-Lumineszenzabbildung der Probe. Alternativ kann auch der Laser relativ zur Probe bewegt werden, was als konfokales Laser-Scanning Mikroskop bezeichnet wird.

2.3.2 Auflösungsvermögen und Detektionseffizienz

Wie bereits erwähnt, muss das Anregungslicht stark fokussiert werden, um einzelne Moleküle detektieren zu können. Dabei sind der Fokussierung jedoch aufgrund von Beugungseffekten Grenzen gesetzt⁶⁶. Wird ein Lichtstrahl an einer Öffnung gebeugt, entsteht in der lateralen Ebene eine Beugungsstruktur, die als *Airy-Scheibe* bezeichnet und durch die Punktspreizfunktion PSF beschrieben wird⁸⁹. Die räumliche Verteilung der Intensität $I(r)$ wird beschrieben durch

$$PSF = I(r) = I_0 \left(\frac{J_1(2\pi r)}{\pi r} \right)^2, \quad (2.40)$$

wobei $J_1(r)$ die Besselfunktion 1. Art darstellt und r dem Abstand zum Punkt maximaler Intensität I_0 entspricht. Das Beugungsbild ist in Abbildung 2.7 dargestellt und besteht aus einem Hauptmaximum, getrennt von mehreren Nebenmaxima.

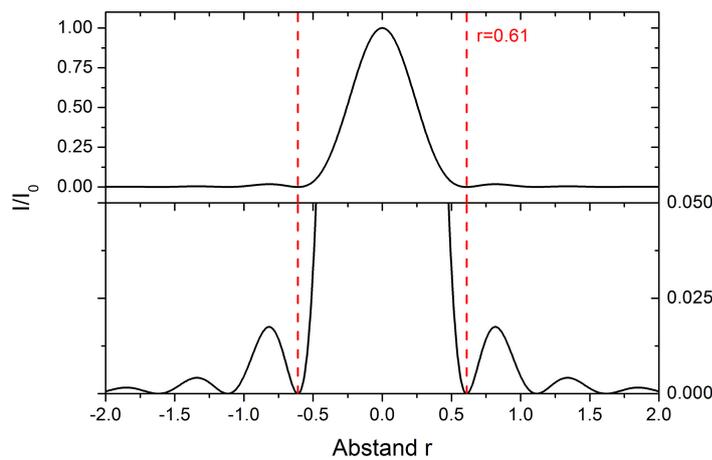


Abbildung 2.7: Intensitätsverteilung des Beugungsbildes nach Gleichung 2.40.

Dabei ist in dem Hauptmaximum ca. 84% der Gesamtintensität konzentriert. Nach dem Rayleigh-Kriterium können zwei Punkte gerade noch optisch aufgelöst werden, wenn das Maximum der ersten Quelle im Minimum der zweiten Quelle lokalisiert ist. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt, besitzt die Besselfunktion $J_1(r)$ bei $r=0,61$ die erste Nullstelle. Dadurch ergibt sich folgender Ausdruck für das laterale Auflösungsvermögen eines Mikroskops⁸⁹:

$$\Delta r = 0,61 \frac{\lambda}{NA} \quad . \quad (2.41)$$

Diese Auflösung wird mit einem konfokalen Mikroskop verbessert. Durch die Verwendung der Lochblende wird die Punktspizfunktion zusätzlich durch die Beugung an dieser Öffnung beeinflusst. Die neue Punktspizfunktion PSF_{konfo} ergibt sich aus der Faltung der Punktspizfunktion der Anregung $PSF_{Anregung}$ und der Punktspizfunktion des Pinholes $PSF_{Detektion}$:

$$PSF_{konfo} = PSF_{Anregung} \times PSF_{Detektion} \cong PSF_{Anregung}^2 \quad . \quad (2.42)$$

Unter der Annahme gleicher Anregungs- und Detektionswellenlängen ($\frac{\lambda_{Anregung}}{\lambda_{Detektion}} = 1$) und der Verwendung einer Lochblende mit einem maximalen Durchmesser entsprechend der Größe des zentralen Beugungsscheibchen, erhöht sich die laterale Auflösung eines konfokalen Mikroskops um den Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$:

$$\Delta r = 0,43 \frac{\lambda}{NA} \quad . \quad (2.43)$$

Aufgrund der räumlichen Intensitätsverteilung ist die Auflösung in lateraler Richtung immer höher als die in axialer Richtung. Es kann gezeigt werden, dass die axiale Auflösung ausgedrückt werden kann durch

$$\Delta r = \frac{2n\lambda}{NA^2} \quad . \quad (2.44)$$

In dieser Arbeit wurden Proben mit einer Dicke von ca. 100 nm untersucht, was weit unterhalb der axialen Auflösung von typischerweise 1000 nm liegt.

Zur erfolgreichen Detektion von Einzelmolekülen muss der optische Aufbau möglichst viele Photonen des angeregten Emitters einsammeln. Dazu ist es notwendig, wenige optische Bauelemente zu verwenden, da die Reflexion und Transmission durch jedes Element zu Verlusten

der Intensität führen. Die Detektionseffizienz $\eta_{Det}(\lambda)$ des konfokalen Mikroskops kann durch die Multiplikation der einzelnen Effizienzen $\eta_i(\lambda)$ berechnet werden:

$$\eta_{Det}(\lambda) = \prod \eta_i(\lambda) = \eta_{geo} \cdot \prod \eta_{trans}(\lambda) \cdot \eta_{Detektor}(\lambda) \quad . \quad (2.45)$$

Diese ist wellenlängenabhängig und muss für jedes verwendete Farbstoffmolekül neu berechnet werden. Die Detektionseffizienz setzt sich aus der geometrischen Einsammeleffizienz η_{geo} des verwendeten Mikroskop-Objektivs, den Transmissionseffizienzen η_{trans} der jeweiligen optischen Elemente und der Effizienz des Detektors $\eta_{Detektor}$ zusammen.

Durch die Verwendung eines Mikroskop-Objektivs mit einer hohen numerischen Apertur NA wird neben der Verbesserung der optischen Auflösung zusätzlich die Einsammeleffizienz η_{geo} erhöht. Nähert man ein einzelnes Molekül als punktförmige Lichtquelle gemäß eines Lambert'schen Strahlers an, so wird die Fluoreszenz isotrop in alle Raumrichtungen mit dem Raumwinkel $\Omega_0 = 4\pi$ abgestrahlt. In das Objektiv gelangt aber lediglich ein Teil des emittierten Lichtes in Form eines Lichtkegels mit dem halben Öffnungswinkel α . Dies entspricht einem Raumwinkel von $\Omega_{geo} = 2\pi(1 - \cos\alpha)$. Die geometrische Einsammeleffizienz kann dann als Verhältnis des entsprechenden Raumwinkels zum Gesamtraumwinkel ausgedrückt werden:

$$\eta_{geo} = \frac{\Omega_{geo}}{\Omega_0} = \frac{1}{2}(1 - \cos\alpha) \quad . \quad (2.46)$$

Die Einsammeleffizienz ist abhängig von der numerischen Apertur des Objektivs (vgl. Gleichung 2.38) und der Brechzahl des Mediums. Geometrisch bedingt kann höchstens ein Wert von 50% erreicht werden. Für gute Objektive liegen typische Werte bei über 30%. Ergänzend zu dieser Betrachtung muss noch erwähnt werden, dass sich durch Totalreflexion an den Grenzflächen (Probenschicht, Glassubstrat, Immersionsöl) der Anteil des in den Lichtkegel des Mikroskop-Objektivs gestreuten Fluoreszenzlichts verringern kann. Daher stellt die berechnete geometrische Einsammeleffizienz nach Gleichung 2.46 eine obere Grenze dar⁹⁰.

Da die Transmission der verwendeten optischen Elemente je nach Wellenlänge unterschiedlich ist, muss für jedes Element die Transmissionseffizienz anhand eines UV-VIS Spektrums ermittelt werden. Analog kann die Effizienz des Detektors aus dem Datenblatt entnommen werden.

2.4 Einzelne organische Moleküle: Intensitätsrate und Photostabilität

Zur Detektion mittels eines konfokalen Mikroskops und zur Erstellung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung ist es nötig, dass ein organisches Molekül über einen langen Zeitraum viele Photonen emittiert. Zu diesem Zweck sollte das Molekül eine hohe Intensitätsrate sowie Photostabilität gegenüber Photobleichen (engl.: *Photobleaching*) aufweisen. Diese beiden Eigenschaften werden im folgenden Abschnitt behandelt.

Intensitätsrate

Das Leistungsmerkmal einer Einzelphotonenquelle ist die Intensitätsrate mit der diese emittiert. Diese Rate kann berechnet werden durch

$$R = \frac{\rho_{2\infty}}{\tau_2} \cdot \phi_{PL} \cdot \eta_{Det} \quad , \quad (2.47)$$

mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes $\tau_2 = (k_{21} + k_{23})^{-1}$, der stationären Besetzung $\rho_{2\infty}$, der Effizienz des Überganges ϕ_{PL} und der Detektionseffizienz η_{Det} des Messsystems. Zusammen mit Gleichung 2.24 ergibt sich damit für die Intensitätsrate

$$R = \frac{k_{12}k_{31}}{k_{12}k_{23} + k_{12}k_{31} + k_{21}k_{31} + k_{23}k_{31}} \cdot (k_{21} + k_{23}) \cdot \phi_{PL} \cdot \eta_{Det} \quad . \quad (2.48)$$

Aufgrund der physikalischen Prozesse sättigt die Intensitätsrate mit zunehmender Anregungsleistung I und konvergiert gegen die Sättigungsintensität R_∞ , welche beschrieben werden kann durch⁹¹

$$R(I) = R_\infty^{exp} \frac{I/I_S}{1 + I/I_S} \quad , \quad (2.49)$$

mit der entsprechenden Sättigungsintensität und -leistung

$$R_\infty^{exp} = \frac{k_{21} \cdot k_{31}}{k_{23} + k_{31}} \cdot \phi_{PL} \cdot \eta_{Det} = R_\infty^{theo} \cdot \phi_{PL} \cdot \eta_{Det} \quad \text{und} \quad (2.50)$$

$$I_S = \frac{h\nu}{\sigma} \cdot \frac{(k_{21} + k_{23})k_{31}}{k_{23} + k_{31}} \quad . \quad (2.51)$$

In Gleichung 2.51 entspricht σ dem molekularen Absorptionsquerschnitt. Aus Messungen der Intensität eines einzelnen Emitters innerhalb unterschiedlicher Wirtssysteme kann der Einfluss äußerer Parameter, z. B. durch Matrixeffekte³⁴ oder Ladungsträger-Wechselwirkungen³⁷, analysiert werden.

Photostabilität

Für die Messung der Korrelationsfunktion müssen viele Photonenpaare über einen möglichst langen Zeitraum analysiert werden. Daher ist es wichtig, dass ein einzelnes Quantensystem ausreichend häufig den Emissionszyklus durchläuft. Durch die optische Anregung besteht jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass der Emitter mit seiner Umgebung chemisch irreversibel reagiert und in einen nicht radiativen Dunkelzustand übergeht⁹². Dieser Bleichprozess (engl.: *photobleaching*) kann durch die Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Wasser initialisiert werden. Die Photostabilität eines Emitters ist daher besonders von der Art der Prozessierung und von den verwendeten Wirtsmaterialien abhängig. So wurde für das organische Molekül Dibenzoterrylen in einer Polymerschicht gezeigt, dass die Anwesenheit von Sauerstoff während der optischen Anregung die Photostabilität verringert³⁹. Die Verwendung von kristallinen Wirtsmaterialien verhindert in besonderem Maße den Bleichprozess, da die Diffusion von Sauerstoff in die unmittelbare Umgebung des Einzelphotonen-Emitters verhindert wird. Dies ist besonders für Diamanten, in denen einzelne Stickstoff Fehlstellen (NV-Zentren) als Emitter dienen,

der Fall⁸.

Das Photobleichen von Emitttern ist ein statistischer Prozess. Innerhalb ein und derselben Probe können Emittter gefunden werden, die über sehr unterschiedliche Zeiträume Photonen emittieren. Daher müssen zur Bestimmung der Photostabilität eines speziellen Emitters viele Moleküle untersucht werden, um einen zuverlässigen, durchschnittlichen Wert der Photobleichrate Φ_0 zu ermitteln. Diese ist dimensionslos und entspricht der inversen Anzahl an Strahlungszyklen nach deren Durchlauf ein Photobleichen statistisch eintritt. Zur Bestimmung der Photobleichrate Φ_0 wird für jeden untersuchten molekularen Emittter die Intensität in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen und die sog. Effizienz des Photobleichens ϕ_b gemäß

$$\phi_b = \frac{\eta_{det}\phi_{PL}}{N} \quad (2.52)$$

bestimmt³⁸. In dieser Gleichung stehen η_{det} für die Detektionseffizienz des optischen Aufbaus (typischerweise 1%), ϕ_{PL} für die Quanteneffizienz der Photolumineszenz des Emitters und N für die Anzahl der detektierten Photonen bis zum Bleichprozess. Aus den unterschiedlichen ermittelten Effizienzen lässt sich ein Histogramm erstellen, das die Anzahl der Moleküle der Effizienz des Photobleichens zuordnet. Wird angenommen, dass die Bleichwahrscheinlichkeit $P(\phi_b)$ exponentiell mit der Zeit zunimmt, kann durch Verwendung einer Poissonverteilung die mittlere Photobleichrate Φ_0 eines Emitters durch folgende Gleichung ermittelt werden:

$$P(\phi_b) = C \frac{\exp(-\frac{\Phi_0}{\phi_b})}{\phi_b^2} \quad (2.53)$$

In dieser Gleichung ist C eine Normalisierungskonstante und die Photobleichrate Φ_0 der Fitparameter für das experimentell erstellte Histogramm. Die ermittelte Rate entspricht einer charakteristischen Stabilität eines Emitters innerhalb einer bestimmten Matrix.

2.5 Elektrolumineszenz organischer Halbleiter

Zur Beschreibung der Elektrolumineszenz organischer Dünnschichten ist es nicht ausreichend, die bereits bestehenden Kenntnisse aus der anorganischen Halbleitertechnik zu adaptieren. Aufgrund der ausgeprägten Unordnung, besonders bei Polymeren, liegt kein kohärenter Bandtransport vor. Der Ladungstransport ist in diesem Fall durch einen inkohärenten, thermisch aktivierten Hüpfprozess zwischen lokalisierten Zuständen innerhalb einer Gauß-Verteilung zu beschreiben^{93,94}, was zu Ladungsträgerbeweglichkeiten in Polymeren im Bereich von 10^{-3} - $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ führt, die mehrere Größenordnungen unterhalb derer anorganischer Halbleiter liegen ($\mu > 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)⁹⁵. Darüber hinaus wird die Effizienz organischer Leuchtdioden durch die Anwesenheit von Fallenzuständen reduziert⁹⁶. Diese Zustände liegen in der Bandlücke der beteiligten Transportniveaus, wodurch Ladungsträger durch einen Einfangprozess lokalisiert werden, so dass diese nicht mehr am Stromtransport teilnehmen können. Fallenzustände haben ihren Ursprung in Verunreinigungen bei der Synthese des Ausgangsmaterials, oder entstehen durch die strukturelle Unordnung der stromführenden Schichten^{97,98}.

In Abbildung 2.8 ist die Abfolge der Prozesse in einer OLED schematisch dargestellt, die zur

Umwandlung von elektrischer Leistung in die Emission von Licht führen. Diese bestehen aus Injektion von Ladungsträgern aus den jeweiligen Elektroden in die organische Schicht, dem Ladungstransport, der Bildung von exzitonischen Zuständen und der strahlenden Rekombination^{95,99}. Aus Gründen der Übersicht wurde auf eine Darstellung der energetischen Zustandsverteilung verzichtet. Diese findet jedoch Berücksichtigung in den nachfolgenden Abschnitten, die sich mit der physikalischen Beschreibung der einzelnen Schritte befassen.

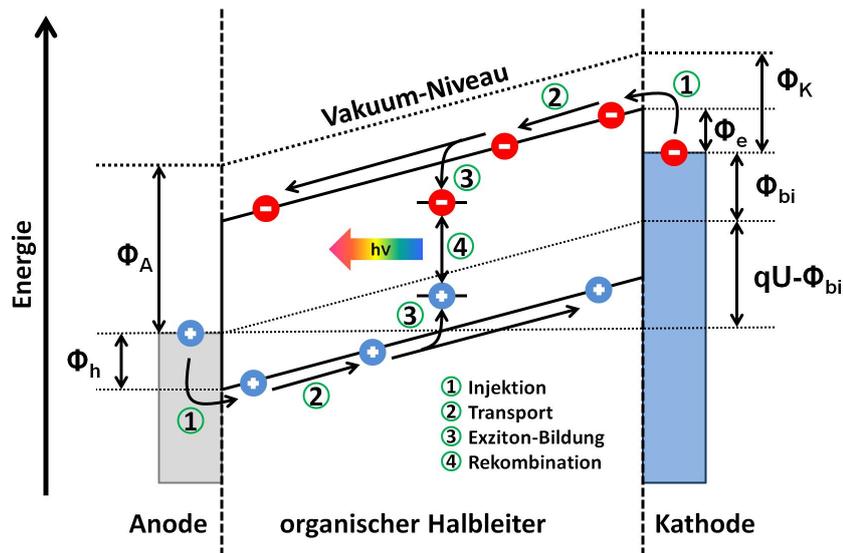


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse innerhalb einer organischen Leuchtdiode, in Anlehnung an Brütting et al.⁹⁵.

2.5.1 Ladungsträgerinjektion und -transport

Durch den Kontakt zwischen einem Metall und einem organischen Halbleiter kommt es zur Angleichung der Fermi-Energieniveaus unter Ausbildung möglicher Injektionsbarrieren Φ_h bzw. Φ_e für Löcher und Elektronen¹⁰⁰, deren Größe abhängig von der Austrittsarbeit der verwendeten Metalle ist¹⁰¹. Für effiziente OLEDs werden unsymmetrische Kontakte benötigt¹⁰², d. h. Metalle mit hoher Austrittsarbeit, wie Gold (Au) oder Indium-Zinnoxid (ITO), zur Injektion von Löchern und Metalle mit niedriger Austrittsarbeit, wie Calcium (Ca) oder Barium (Ba), zur Injektion von Elektronen. Idealerweise ist die entsprechende Barriere gering, was einem ohmschen Kontakt entspricht. In der Realität wird die Ladungsträger-Injektion über eine Barriere durch die thermionische Emission (Richardson-Schottky-Injektion) und die Tunnelinjektion (Fowler-Nordheim-Modell) beschrieben¹⁰³.

Das Überwinden der Injektionsbarriere durch den thermionischen Effekt wird durch die Erzeugung von Bildladungen erklärt^{104,105}. Durch den Potentialverlauf der Bildladung verringert sich die Potentialbarriere am Kontakt um typischerweise 0,2 eV bei Feldstärken von 10^6 V/cm, wodurch Ladungsträger, thermisch getrieben, die Barriere überwinden können. Die injizierte

Stromdichte wird in diesem Fall durch

$$j_{RS} = A_r T^2 \exp \left[-\frac{\Phi_B - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}}}{k_B T} \right] \quad \text{mit} \quad A_r = \frac{4\pi e m_{eff} k_b^2}{h^3} \quad (2.54)$$

beschrieben, wobei A_r der Richardson Konstante entspricht und T die Temperaturabhängigkeit darstellt.

Im Modell der Tunnelinjektion wird angenommen, dass Ladungsträger quantenmechanisch durch eine Dreiecksbarriere in die Transportzustände des organischen Halbleiters tunneln können^{106,107}. Für die Stromdichte ergibt sich hier

$$j_{FN} = \frac{A_r T^2}{\Phi_B} \left(\frac{eE}{\alpha k_B T} \right)^2 \exp \left[-\frac{2\alpha \Phi_B^{3/2}}{3eE} \right] \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{4\pi \sqrt{2m_{eff}}}{h} \quad (2.55)$$

Durch Erhöhung des elektrischen Feldes reduziert sich die zu durchtunnelnde Länge der Barriere aufgrund einer Absenkung des Potentials, wodurch die Anzahl injizierter Ladungsträger steigt und zu einer Zunahme der Stromdichte führt.

Durch Kombination beider Modelle konnte die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Ladungsträgerinjektion in organische Halbleiter experimentell bestätigt werden. Die tatsächlich vorliegende Stromdichte ist jedoch meist mehrere Größenordnung niedriger als vorausgesagt. Grund hierfür sind die am Metall/Organik-Kontakt erzeugten Grenzflächen-Dipole durch Elektronen-Transfer, chemische Wechselwirkungen, Bildung von Grenzflächenzuständen zwischen den Schichten und Änderung der Austrittsarbeit des Metalls durch die Anwesenheit einer organischen Dünnschicht im Vergleich zum Vakuum^{95,108}. Diese limitieren die Injektion von Ladungsträgern und beeinflussen die Effizienz eines Bauteils. Daher ist es sehr komplex eine Vorhersage über die Eignung einer Materialkombination anhand bekannter Energieniveaulagen der jeweiligen Ausgangsmaterialien zu erstellen.

Die Beschreibung der *Stromdichte-Spannungskennlinie* ($j(U)$ -Kennlinie) einer OLED ist sehr komplex und oftmals nur numerisch lösbar, da Faktoren wie Überlagerung von Injektionsbarrieren, unterschiedliche Beweglichkeiten von Löchern und Elektronen, Rekombinationsprozesse und Fallenzustände den Ladungsträgertransport auf sehr unterschiedliche Weise beeinflussen. Unter Verwendung von *raumladungsbegrenzten Strömen* (engl.: *space charge limited current, SCLC*) lassen sich die Kennlinien von OLEDs in manchen Spannungsabschnitten sehr gut nähern. Diese Theorie geht von einer vernachlässigbaren, thermisch aktivierten Ladungsträgerkonzentration von unter 10^{10} cm^{-3} aus, so dass das Material annähernd als Isolator behandelt werden kann. Dieses Problem wurde intensiv untersucht¹⁰⁹, weshalb hier nur auf die wichtigsten Ergebnisse verwiesen wird.

Unter der Annahme, dass der Isolator keine Fallenzustände und eine feldunabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit aufweist, konnten Mott und Gurney die Stromdichte berechnen¹¹⁰:

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (2.56)$$

In dieser Gleichung entsprechen ϵ und ϵ_0 der dielektrischen Konstanten des Materials und des Vakuums, μ der Ladungsträgerbeweglichkeit und d der Schichtdicke. Die quadratische Abhängigkeit der Stromdichte j von der Spannung U wird auch als *Child'sches Gesetz* bezeichnet.

Diese Gleichung stellt eine Obergrenze der Stromdichte dar, anhand derer die maximale Beweglichkeit μ bestimmt werden kann.

Durch die Anwesenheit von Fallenzuständen wird der Strom verringert, was letztendlich auch die Beweglichkeit reduziert. Sind die Fallenzustände diskret oder gaussverteilt, muss Gleichung 2.56 mit einem Faktor $\Theta = n / (n + n_t)$ multipliziert werden. Dieser Faktor berücksichtigt das Verhältnis der Dichte freier Ladungsträger n zu der getrappter Ladungsträger n_t

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \Theta \mu \frac{U^2}{d^3} \quad . \quad (2.57)$$

Zusätzlich kann eine Abhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger vom angelegten elektrischen Feld E auftreten. Diese wird durch das *Poole-Frenkel-Gesetz* beschrieben¹¹¹:

$$\mu(E) = \mu_0 e^{\gamma \sqrt{E}} \quad . \quad (2.58)$$

μ_0 entspricht der Nullfeld-Beweglichkeit, und γ beschreibt die Abhängigkeit vom elektrischen Feld. Die Gültigkeit dieser Funktionalität wurde bereits in einer Vielzahl ungeordneter Materialien experimentell nachgewiesen. Bei Überlagerung von diskreten und gaußverteilten Fallenzuständen und einer feldabhängigen Beweglichkeit kann die Stromdichte durch folgende Gleichung berechnet werden¹¹²:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \Theta \mu_0 e^{0,89 \gamma \sqrt{E}} \frac{U^2}{d^3} \quad . \quad (2.59)$$

Eine etwas andere Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung tritt auf, sollten die Fallenzustände exponentiell verteilt sein. In diesem Fall wird die Stromdichte durch die Fallenzustände begrenzt (engl.: *trap charge limited current, TCLC*) und durch folgende Abhängigkeit beschrieben¹¹³:

$$j \propto \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad . \quad (2.60)$$

Der Exponent $l = \frac{T_C}{T}$ beschreibt das Verhältnis der Temperatur T zur auftretenden charakteristischen Temperaturverteilung T_C der Fallenzustände.

2.5.2 Exzitonenbildung und Rekombination

Die Rekombination gegensätzlich geladener Ladungsträger in organischen Materialien wird oft durch die *Langevin-Theorie* beschrieben^{114,115}. Diese setzt voraus, dass die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger im Material geringer ist als die Reichweite der Anziehungskraft zwischen Elektron und Loch, dem sog. *Coulomb'schen Einfangradius*. Aufgrund des Hopping-Transports in ungeordneten polymeren Materialien ist die freie Weglänge der Ladungsträger auf die Ausdehnung der Polymerkette beschränkt, was in etwa 1 nm entspricht¹¹⁶⁻¹¹⁸. Zur Bildung eines Exzitons wird angenommen, dass sich ein Elektron diffusiv durch den Halbleiter bewegt, während die Löcher räumlich lokalisiert sind. Sobald die Coulomb-Kraft zwischen Elektron und Loch die thermische Energie überwiegt, kann es zur Bildung eines Exzitons und zur anschließenden Rekombination kommen:

$$E_{Coulomb} = E_{thermisch} \quad (2.61)$$

$$\frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_c} = k_B T \quad . \quad (2.62)$$

In dieser Gleichung entspricht r_c dem Coulomb'schen Einfangradius, also dem kritischen Abstand zwischen Elektron und Loch, ab dem es zur Bildung eines Exzitons kommt. Bei einem typischen Wert von $\epsilon=3-4$ nm für die Dielektrizitätskonstante organischer Halbleiter beläuft sich dieser Radius auf ca. 17 nm, was die Anwendung der Langevin-Theorie rechtfertigt.

Der bimolekulare Rekombinationskoeffizient B_L kann durch folgende Formel berechnet werden¹¹⁵:

$$B_L = \frac{q}{\epsilon\epsilon_0}(\mu_n + \mu_p) \quad . \quad (2.63)$$

Hierin entspricht μ_i der Beweglichkeit der jeweiligen Ladungsträgersorte.

2.5.3 Optoelektronische Prozesse in dotierten OLEDs

Befindet sich ein Gastmolekül in einer stromdurchflossenen OLED-Matrix, kann dieses durch zwei Prozesse angeregt werden. Die erste Möglichkeit stellt der *Förster-Resonanz-Energietransfer* (FRET) von der Matrix auf den molekularen Emitter dar, bei der die Energie der elektrisch erzeugten Anregungszustände der Matrix durch einen strahlungslosen Prozeß auf die Dotierung übertragen wird. Der zweite Prozess wird durch das *Einfangen von Ladungsträgern* auf dem Gastmolekül gebildet, sofern dessen Energieniveaus als Fallenzustände innerhalb der Bandlücke des Matrixmaterials liegen. Beide Prozesse sind in Abbildung 2.9 skizziert und werden im Folgenden kurz erläutert.

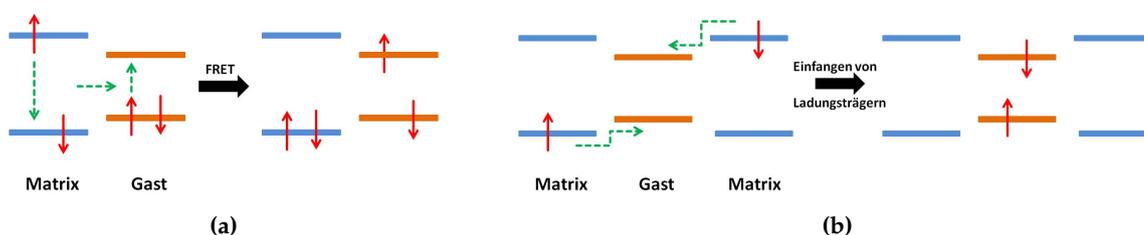


Abbildung 2.9: Indirekte Anregung einer molekularen Dotierung innerhalb einer OLED-Matrix durch (a) einen Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET) und (b) das Einfangen von entgegengesetzt geladenen Ladungsträgern.

Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET)

Neben der direkten Anregung durch Einstrahlen von Licht im Absorptionsbereich eines Moleküls kann dieses auch indirekt durch einen Energietransfer angeregt werden. Dabei gibt ein angeregter Donorfarbstoff seine Energie strahlungsfrei an einen Akzeptorfarbstoff weiter. Je nach Übertragungsmechanismus unterscheidet man zwischen einem *Förster-Resonanz-Energietransfer* (FRET)¹¹⁹ und einem *Dexter-Energietransfer*¹²⁰. Bei einem Dexter-Transfer findet der Energieübertrag von einem angeregten Donor auf einen Akzeptor über den Austausch eines Elektrons statt, was einen Überlapp der Wellenfunktionen voraussetzt. Daher findet dieser Mechanismus lediglich auf kurzen Längenskalen von unter 1 nm statt und wird in dieser Arbeit vernachlässigt.

Beim FRET-Prozess wird die Energie eines angeregten Donors durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung strahlungsfrei an einen Akzeptor übertragen, welcher unter Emission von Photonen in den Grundzustand relaxiert. Die Effizienz dieser Energieübertragung ist abhängig von der Entfernung und Orientierung der Farbstoffe und wurde von T. Förster¹¹⁹ beschrieben:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad . \quad (2.64)$$

In dieser Gleichung entsprechen τ_D der Lebensdauer des angeregten Zustandes des Donors in Abwesenheit des Akzeptors und r dem Abstand des Donor-Akzeptor-Paares. Der sog. *Förster-Radius* R_0 ist der Abstand, bei dem der Energie-Transfer mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% stattfindet und kann durch quantenmechanische Berechnungen folgendermaßen beschrieben werden:

$$R_0^6 = \frac{9 \ln 10}{128 \pi^5 n^4 N_A} \kappa^2 \phi_{PL} J = \frac{9 \ln 10}{128 \pi^5 n^4 N_A} \kappa^2 \phi_{PL} \int F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad . \quad (2.65)$$

In dieser Gleichung entsprechen n dem Brechungsindex, N_A der Avogadro-Konstanten, κ dem Orientierungsfaktor und ϕ_{PL} der Quanteneffizienz der Photolumineszenz des Donators. Das Integral in Gleichung 2.65 stellt das sog. *Überlapp-Integral* J dar und beinhaltet die flächennormierte Emission F_D des Donors sowie den Extinktionskoeffizienten ϵ_A des Akzeptors. Damit der FRET-Prozess möglich ist, muss ein gewisser spektraler Überlapp zwischen der Emission des Donors und der Absorption des Akzeptors vorhanden sein. Zusätzlich muss die Dipolorientierung des FRET-Paares möglichst parallel ausgerichtet sein, was aus dem Orientierungsfaktor κ ersichtlich wird:

$$\kappa^2 = (\cos\theta_{DA} - 3 \cdot \cos\theta_D \cdot \cos\theta_A)^2 \quad . \quad (2.66)$$

In dieser Gleichung entsprechen θ_A und θ_D den Winkeln zwischen der Dipolorientierung des Akzeptors bzw. Donators und der Verbindungslinie zwischen dem FRET-Paar. Der Winkel θ_{DA} resultiert aus der relativen Lage des Emissionsdipols des Donors zum Absorptionsdipol des Akzeptors.

Sind diese Voraussetzungen für einen FRET-Prozess gegeben, lässt sich die Effizienz E des Mechanismus experimentell anhand der Emissionsabnahme des Donors I_{DA} relativ zur Intensität des Donors I_D in Abwesenheit des Akzeptors messen:

$$E = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0} \right)^6} \quad . \quad (2.67)$$

Die Reichweite eines FRET-Prozesses kann je nach Orientierung der Dipole und spektralem Überlapp bis zu 10 nm betragen¹¹⁹.

Ladungsträgereinfang

Alternativ zum Energietransfer kann sich ein Anregungszustand auf einem Molekül durch das Einfangen entgegengesetzt geladener Ladungsträger bilden, wie es durch Gleichung 2.62 beschrieben wird. Dabei kann die Stromdichte j am Ort eines Moleküls durch

$$j = \frac{(2N/t)q}{\pi r_c^2} = \frac{2nq}{\pi r_c^2} \quad (2.68)$$

ausgedrückt werden, wobei N/t der Anzahl der Ladungsträger pro Zeit t entspricht, die durch die Fläche πr_c^2 fließen. Der Faktor 2 ergibt sich durch die Tatsache, dass für den Einfangprozess zwei entgegengesetzt geladene Teilchen benötigt werden. Die Einfangrate n ist demnach abhängig von der Stromdichte j :

$$n = \frac{\pi r_c^2}{2q} j \quad . \quad (2.69)$$

Kombiniert man die Einfangrate n mit dem Rekombinationskoeffizienten B_L aus Gleichung 2.63, kann dieser für ein isoliertes Molekül berechnet werden:

$$B_L = \frac{4}{3} \pi r_c^3 n \quad . \quad (2.70)$$

Damit das Einfangen der Ladungsträger auf einer Dotierung effizient stattfinden kann, ist es notwendig, dass die Energieniveaus der Dotierung innerhalb der Energielücke der Transportniveaus des Matrixmaterials liegen und nicht am Transport der Ladungsträger durch die Probe teilnehmen. Die Reichweite dieses Prozesses ist durch den Coulomb'schen Einfangradius r_c gegeben und mit einem typischen Wert von 17 nm größer als die eines FRET- bzw. Dexter-Prozesses.

Ist durch Dotieren ein Intensitäts-Quenching, also die Abnahme der Emission der Matrix detektierbar, kann durch spektrale Messungen die Ursache ermittelt werden. Dazu werden i. d. R. konzentrationsabhängige Messungen im Bereich von 1 wt% unter elektrischer und optischer Stimulation der Matrix durchgeführt und die resultierenden Quenching-Verläufe miteinander verglichen. Aufgrund der unterschiedlichen Reichweite der konkurrierenden Prozesse kann auf die beteiligten Quenching-Mechanismen geschlossen werden.

Elektrische Anregung einzelner Moleküle

Werden Elektronen und Löcher auf einem Dotierungsmolekül eingefangen, bildet sich entweder ein Singulett-Zustand mit Spin $S=0$ oder ein Triplett-Zustand mit $S=1$ ¹²¹. Aufgrund der unterschiedlichen Spinmultiplizitäten entstehen $2S+1$ Zustände, die sich in ihrer magnetischen Quantenzahl $M_S \leq S$ unterscheiden. Es bilden sich dementsprechend ein Singulett-Zustand und drei Triplett-Zustände, die durch den Ladungsträgereinfang mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden. Dies hat entscheidende Auswirkungen auf die Elektrolumineszenz einzelner Moleküle, was in Abbildung 2.10 schematisch skizziert ist.

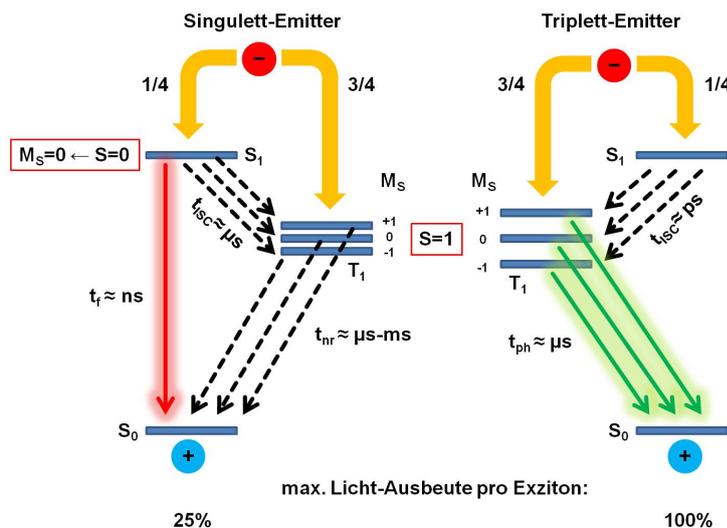


Abbildung 2.10: Vergleich der optoelektronischen Prozesse eines elektrisch angeregten Singulett- bzw. Triplett-Emitters. Aufgrund der Spin-Statistik werden bei einem fluoreszierenden Molekül theoretisch lediglich 25% der Exziton in Photonen umgewandelt, wohingegen die Ausbeute bei einem phosphoreszierenden Molekül 100% betragen kann.

Aufgrund der Spin-Statistik werden die ersten angeregten Singulett- und Triplett-Zustände in einem Verhältnis von 1:3 besetzt^{121–123}. Im Hinblick auf die elektrisch stimulierte Elektrolumineszenz eines fluoreszierenden Einzelmoleküls bringt dies gravierende Einschränkungen mit sich. Aufgrund der Tatsache, dass lediglich jedes vierte Exziton in ein Photon umgewandelt wird und das molekulare Emissionsverhalten durch lange Dunkelphasen im Bereich mehrerer μs gekennzeichnet ist, sind die Detektion und damit die elektrisch getriebene Einzelphotonemission eines Singulett-Emitters nicht möglich.

Einen Ausweg bieten phosphoreszierende Moleküle. Diese zeichnen sich durch die Anwesenheit eines Metall-Atoms in der Molekülstruktur aus. Durch die erhöhte Kernladungszahl steigt die Spin-Bahn-Wechselwirkung E_{SOC} mit der Kernladungszahl Z gemäß $E_{SOC} \propto Z^4$, was zur Folge hat, dass optische Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Spin-Multiplizität erlaubt werden und sehr effektiv verlaufen. Bedingt durch das effiziente *Intersystem-Crossing* in solchen Metallkomplexen¹²⁴ kommt es zum sog. Triplett-Harvesting¹²², wodurch im Idealfall $\phi_{ph} = 1$ jedes gebildete Exziton strahlend rekombiniert und die Detektion einzelner, elektrisch getriebener Moleküle möglich macht. Dies wurde bereits experimentell an Triplett-Emittern wie $Ir(piq)_3$ und $[Ir(btp)_2acac]$ gezeigt^{125,126}.

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien vorgestellt und die experimentellen Grundlagen der eingesetzten Meßtechniken und der Probenpräparation beschrieben. Dazu wird zuerst auf die Eigenschaften der Polymere eingegangen, die als Matrix für die molekularen Dotierungen zum Einsatz kamen. Im Weiteren werden die untersuchten Emitter vorgestellt, die in dieser Arbeit als Einzelphotonenquellen eingesetzt wurden. Im Anschluss daran wird die Probenherstellung von dotierten organischen Dünnschichten und organischen Leuchtdioden beschrieben. Der letzte Abschnitt befasst sich mit dem zur Detektion und Charakterisierung einzelner Moleküle aufgebauten Konfokalmikroskop und dessen Spezifikationen, wie z. B. die Detektionseffizienz und das Auflösungsvermögen.

3.1 Verwendete Wirtsmaterialien: Polymere

Zur Untersuchung einzelner Moleküle müssen diese lokal isoliert vorliegen. Zu diesem Zweck werden einzelne Emissionszentren in ausreichend niedriger Konzentration in eine Matrix eingebracht und ein sog. *Host-Guest-System* erzeugt. Solche dotierten Matrizen liegen entweder in der flüssigen oder festen Phase vor. Die optische Anregung einzelner Fluorophore in der flüssigen Phase findet v. a. in der Biologie eine breite Anwendung, da die Proben mittels Fluoreszenzmikroskopie *nicht-invasiv* untersucht werden können¹²⁷ und *in vivo* Rückschlüsse auf den molekularen Transport innerhalb einer Zelle oder die Proteinfaltung möglich sind.

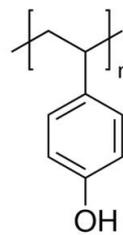
In der physikalischen Chemie dienen einzelne Moleküle in der festen Phase als lokale Sonden und sind sensitiv auf die Wechselwirkung mit der umliegenden Matrix³⁴. Hierbei unterscheidet man zwischen kristallinen, polymeren (amorphen) und Shpol'skii Matrizen. Festkörpermatrizen müssen zur Detektion und Analyse einzelner Chromophore bestimmte Anforderungen erfüllen. Um den Anteil unerwünschter Hintergrundstrahlung zu minimieren, ist ein Matrixmaterial zu wählen, das einen möglichst geringen spektralen Emissionsüberlapp mit der Fluoreszenz der Gastdotierung aufweist. Zusätzlich muss das Gastmolekül vor äußeren Einflüssen, wie Sauerstoff und Wasser, geschützt werden. Dies ist bei kristallinen Festkörpern wie z. B. Anthracen¹²⁸ oder bei Shpol'skii-Matrizen wie z. B. gefrorenen n-Alkanen¹²⁹ gegeben, da die molekularen Dotierungen sehr effizient in das Kristallgitter eingebaut werden können. Im Vergleich dazu ist die Eignung von polymeren Wirtsmatrizen aufgrund ihrer Unordnung als schlechter einzustufen und hängt wesentlich von der Art und Weise der Prozessierung des Host-Guest-Systems ab³⁹. Zur Anregung einzelner Chromophore in komplexen elektrischen Bauteilen wie OLEDs wird in dieser Arbeit auf polymere Matrixmaterialien zurück gegriffen. Diese sind im Gegensatz zu kristallinen Systemen ohne großen Aufwand, kostengünstig aus der flüssigen Phase prozessierbar und werden zusammen mit ihren Eigenschaften in den sich anschließenden Kapiteln vorgestellt.

Poly(4-vinylphenol) (PVP)

Poly(4-vinylphenol) (PVP) (auch als Poly(4-hydroxystyren), P4HS bezeichnet) ist ein farbloses Pulver (siehe Abbildung 3.1a), das in polaren organischen Lösungsmitteln löslich ist und als Dünnschicht keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich aufweist.



(a)



(b)

Abbildung 3.1: (a) *Poly(4-vinylphenol)* liegt als weißliches Pulver vor und kann in Isopropanol gelöst werden. (b) Schematische Darstellung des molekularen Grundgerüsts des Polymers.

Aufgrund seiner isolierenden Eigenschaften wird es oft als Gate-Dielektrikum in organischen Feldeffekttransistoren verwendet, da es lösungsprozessierbar ist und durch die Zugabe eines Cross-Linkers, wie Poly(melamin-co-formaldehyd) (PMF), photochemisch quervernetzt werden kann¹³⁰. Das in dieser Arbeit verwendete PVP besitzt ein Molekulargewicht von $M_w = 11000$ g/mol und wurde von der Firma Sigma Aldrich bezogen. In Abbildung 3.1b ist die Strukturformel gezeigt, wobei die Monomereinheit an der vierten Stelle des Benzolrings eine Hydroxygruppe besitzt. Zur Herstellung strukturierter organischer Leuchtdioden wurde PVP in Isopropanol gelöst und nach dem Aufschleudern mittels Ethanol-Tropfen lokal geätzt (siehe Kapitel 5.3).

Poly-methylmethacrylat (PMMA)

Zur optischen Anregung und Detektion einzelner Farbstoffmoleküle wird i. d. R. das transparente Polymer *Poly-methylmethacrylat* (PMMA) als Matrixmaterial verwendet, welches in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Dieses Polymer zeigt keinerlei Emission im sichtbaren Spektralbereich und eignet sich deshalb hervorragend zur Charakterisierung und Bestimmung der photophysikalischen Parameter einzelner Emitter. Das in dieser Arbeit verwendete PMMA wird von der Firma Sigma Aldrich kommerziell vertrieben und weist ein Molekulargewicht von $M_w = 350000$ g/mol auf. Zur Herstellung dünner Schichten wurde PMMA in Chlorbenzol gelöst, mit einem geringen Anteil des Dotierungsmoleküls versetzt und im Anschluss auf ein Glassubstrat aufgeschleudert.



Abbildung 3.2: (a) Poly-methylmethacrylat ist ein feines weißes Pulver, das in dieser Arbeit in Chlorbenzol gelöst wurde. (b) Darstellung der molekularen Struktur von PMMA.

Super-Yellow-PPV (SY-PPV)

Im Gegensatz zu den beiden bereits erwähnten Polymeren PVP und PMMA ist das konjugierte Polymer *Super-Yellow-PPV* (SY-PPV) ein organischer Halbleiter, der v. a. als Emissionsschicht in organischen Leuchtdioden eingesetzt wird^{131,132}. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Polymer SY-PPV handelt es sich um ein phenyl-substituiertes, poly(-p-phenylen vinylen) basiertes Copolymer, welches kommerziell von der Firma Merck unter dem Namen PDY 132 vertrieben wird. Die spektralen Eigenschaften sowie die Molekülstruktur sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

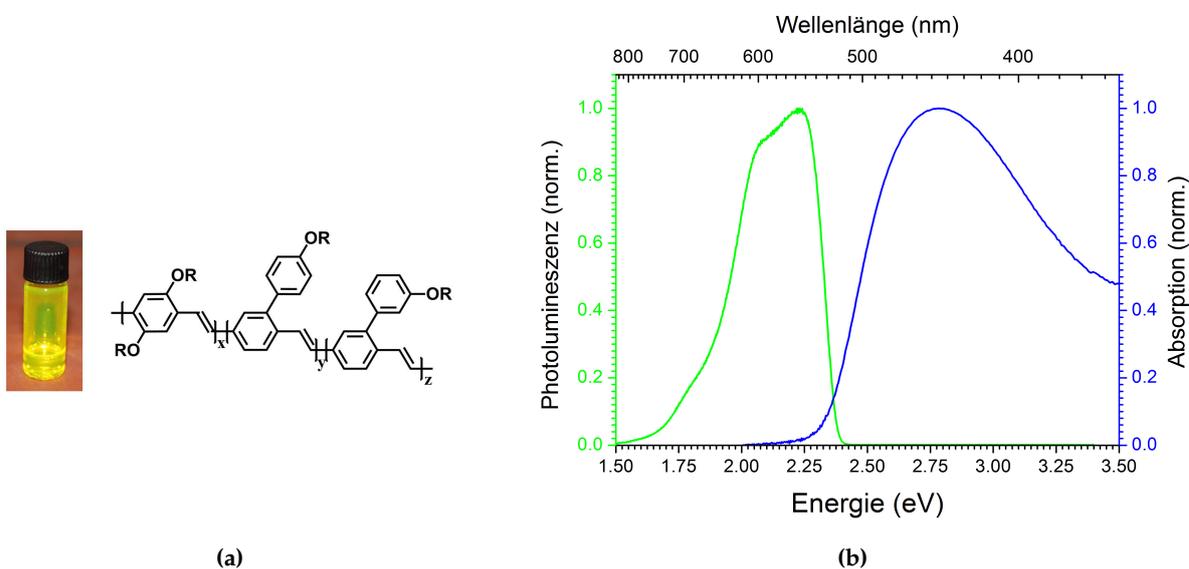


Abbildung 3.3: (a) Das Polymer SY-PPV, dessen molekulare Struktur gezeigt ist, wird mit Chlorbenzol in einer Konzentration von 5 mg/ml gelöst. (b) Absorption und Emission eines SY-PPV Films.

Messungen der energetischen Lage des höchsten besetzten bzw. niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (*HOMO* bzw. *LUMO*) mittels zyklischer Voltammetrie ergaben für die entsprechenden Niveaus einen Wert von -5,7 eV bzw. -3,2 eV, was einer elektrischen Bandlücke von 2,5 eV entspricht¹³³. Wie in Abbildung 3.3b dargestellt ist, liegt das Absorptionsmaximum bei ca.

450 nm und das Emissionsmaximum zwischen 550 und 600 nm. Die Verbreiterung der spektralen Merkmale entsteht durch die amorphe Struktur des SY-PPV Films. Durch strukturelle Irregularitäten der Polymerkette entstehen unterschiedliche Untereinheiten, die je nach Länge in verschiedenen energetischen Bereichen absorbieren bzw. emittieren. Aufgrund der Emission im gelben Spektralbereich sind Kombinationen mit Chromophoren möglich, die im roten bzw. infraroten Bereich emittieren. In der Literatur sind Lochbeweglichkeiten von SY-PPV im Bereich von $10^{-6} - 10^{-7} \text{ cm}^2/Vs$ angegeben¹³⁴⁻¹³⁹. Polymere der PPV-Materialklasse sind als bevorzugte Lochleiter bekannt, da die Elektronenbeweglichkeit mit Werten im Bereich von $10^{-9} \text{ cm}^2/Vs$ aufgrund von Fallenzuständen stark reduziert ist^{134,139-141}.

Poly-Spirobifluorene (SPB-02T)

Zur Erweiterung des spektralen Bereichs wurde das Polymer *SPB-02T* der Firma Merck verwendet, bei dem es sich um ein poly-spirobifluorenes Copolymer handelt. Die Lage der HOMO- bzw. LUMO-Energien wurden mittels zyklischer Voltammetrie zu -5,2 eV und -2,0 eV bestimmt¹⁴². Durch die verkürzte Struktur der Monomer-Einheiten emittiert das Polymer aufgrund der hohen Bandlücke von $E_g=3,2 \text{ eV}$ im blauen Spektralbereich, bei einer maximalen Emissionswellenlänge von ca. 490 nm (siehe Abbildung 3.4b), und ermöglicht so den Einsatz von dotierenden Farbstoffmolekülen, die im grünen Spektralbereich emittieren. Ähnlich wie das Polymer SY-PPV wurde SPB-02T in Chlorbenzol gelöst. Im Fall des Polymers SPB-02T wurden Lochbeweglichkeiten von $10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}^2/Vs$ bestimmt^{143,144}. Aufgrund tiefer Fallenzustände ist die Elektronenbeweglichkeit in Polyspirobifluoren-Polymeren deutlich herabgesetzt¹⁴⁵.

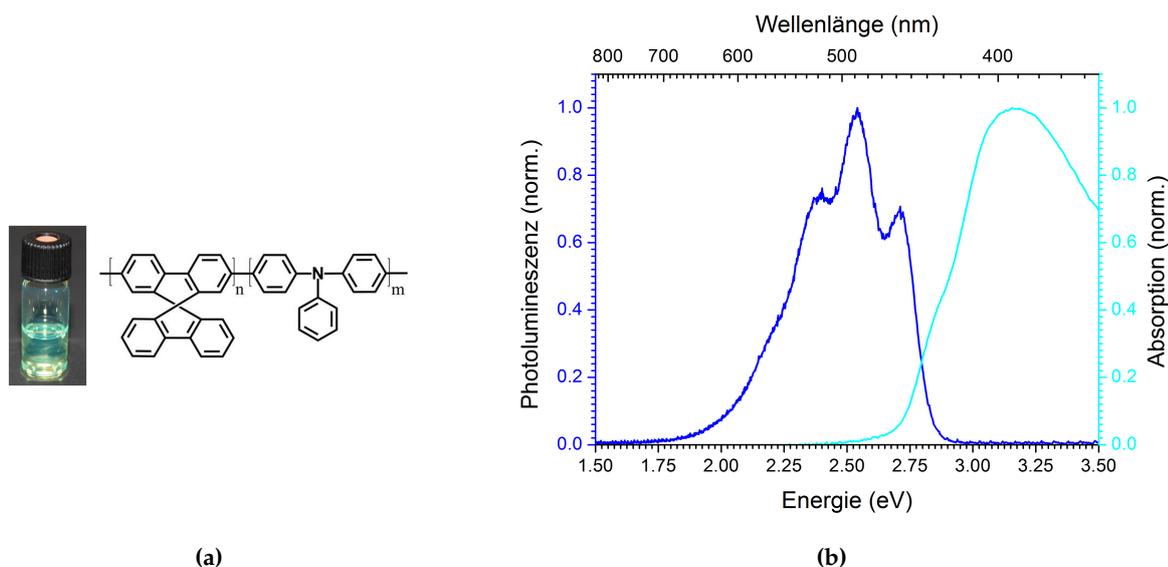


Abbildung 3.4: (a) Zur Herstellung von OLEDs wurde das Polymer SPB-02T, dessen Molekülstruktur dargestellt ist, in einer Konzentration von 6 mg/ml in Chlorbenzol gelöst. (b) Spektrale Charakteristik des Polymers SPB-02T.

3.2 Verwendete Einzelphotonen-Emitter

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Einzelphotonen-Emittern handelt es sich zum einen um anorganische Emitter, basierend auf Farbstoff-Zentren in Diamant (NV-Zentren) und in Siliziumcarbid (V_{Si}), sowie zum anderen um organische Verbindungen basierend auf den Molekülen Monomer M und dem Iridium Metall-Komplex pDIr. In diesem Kapitel werden die entsprechenden Systeme vorgestellt.

3.2.1 NV-Zentren in Diamant

In dieser Arbeit wurde die *Stickstoff-Fehlstelle* (NV-Zentrum) in Nanodiamanten (Größe ≤ 100 nm) zur Generierung und Untersuchung einzelner Photonen verwendet. Diamant ist ein Allotrop des Kohlenstoffs und besitzt eine indirekte elektrische Bandlücke von $5,5$ eV⁵³ und ist damit transparent für sichtbares Licht. Dadurch existiert eine Vielzahl von Verunreinigungen im Diamant, die optisch adressiert und ausgelesen werden können⁵⁶. Diese sog. Farbzentren sind optisch aktive Punktdefekte in der Kristallstruktur und entstehen aus der Wechselwirkung zwischen einer Kohlenstoff-Fehlstelle und einem Fremdatom. Lediglich eine handvoll Farbzentren davon sind als ausreichend helle und stabile Einzelphotonenemitter geeignet, darunter das NV-Zentrum als prominentester Vertreter sowie Farbzentren basierend auf Nickel (NEx), Silizium (SiV) und Chrom⁵³. Das NV-Zentrum entsteht durch die Substitution eines Kohlenstoff-Atoms durch ein Stickstoff-Atom neben einer Kohlenstoff-Fehlstelle, wie es in Abbildung 3.5a dargestellt ist. Der erste experimentelle Nachweis der Einzelphotonenemission einer Fehlstelle in Diamant wurde anhand dieses Defekts im Jahre 1997 erbracht⁸.

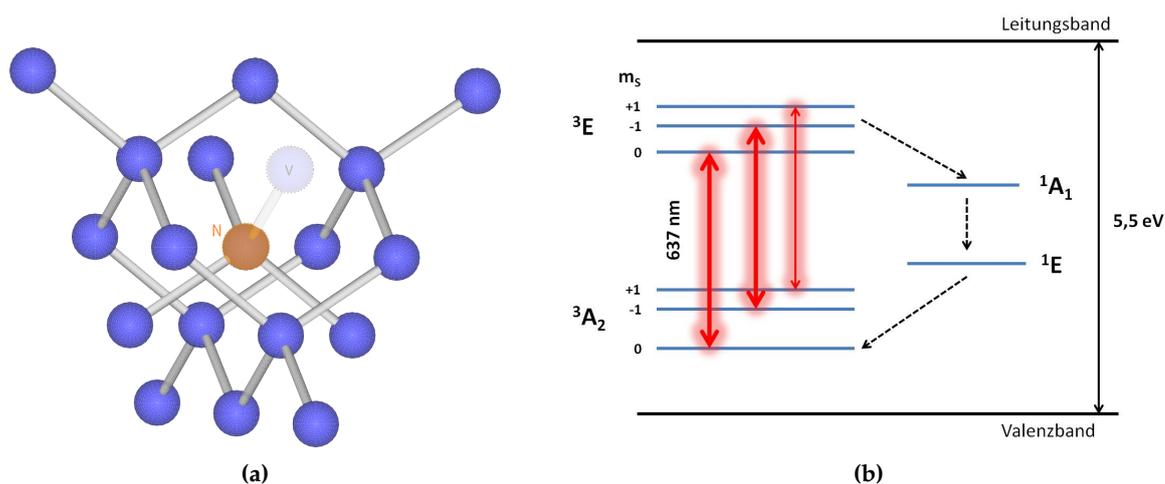


Abbildung 3.5: (a) Kristallstruktur eines NV-Zentrums bestehend aus einem Stickstoff-Atom N und einer Fehlstelle V. (b) Energiediagramm eines NV⁻-Zentrums.

NV-Zentren können durch Ionenimplantation oder Beschuss mit Elektronen kontrolliert erzeugt werden^{53,56}. Ein NV-Zentrum kann in einem geladenen und ungeladenen Zustand vorliegen, welche als NV^- und NV^+ bzw. NV^0 bezeichnet werden. Der positiv geladene Zustand stellt dabei allerdings einen nicht-strahlend Zustand dar und wird in der Diskussion nicht weiter berücksichtigt. Der NV^- -Defekt besitzt sechs ungepaarte Elektronen, wovon fünf von den benachbarten Kohlenstoff-Atomen und dem Stickstoff-Atom stammen, sowie ein zusätzliches Elektron, das in der Fehlstelle eingebunden wird. Der NV^0 -Zustand weist im Vergleich dazu fünf ungepaarte Elektronen auf, welche komplett von den Nachbar-Atomen stammen. Spektrale Untersuchung ergaben, dass die geladenen Zustände eine Null-Phononenlinie bei 575 nm (NV^0) und 637 nm (NV^-) aufweisen und anhand dieser eindeutig identifiziert werden können⁵³. Die elektronische Struktur eines negativ geladenen NV-Zentrums ist in Abbildung 3.5b dargestellt¹⁴⁶⁻¹⁴⁸. Ausgehend von einem Triplett-Grundzustand 3A_2 können Übergänge in den ersten angeregten Triplett-Zustand 3E optisch induziert werden. Unter Emission eines Photons können die angeregten Exzitonen wieder in den Grundzustand relaxieren. Aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist ein Triplett-Singulett Intersystem-Crossing (ISC) in einen Singulett-Zustand 1A_1 möglich, der nicht-strahlend in einen langlebigen Singulett-Zustand 1E zerfällt. Von dort findet ein Übergang in das Subniveau mit der magnetischen Quantenzahl $m_s = 0$ des Grundzustandes 3A_2 statt.

Zur Untersuchung einzelner NV-Zentren wird in dieser Arbeit ein 532 nm cw-Diodenlaser verwendet. Die Photophysik einzelner NV^- -Defekte wird in Abschnitt 4.1 behandelt.

3.2.2 Fehlstellen in Siliziumcarbid

In dieser Arbeit wurde die Photonenemission einzelner Fehlstellen in Siliziumcarbid (SiC) untersucht. Dieses Material besteht aus sp^3 -hybridisierten kovalenten Bindungen zwischen Silizium- und Kohlenstoffatomen, welche eine tetraedrische Einheitszelle bilden. Je nach Schichtreihenfolge existieren zahlreiche Polytypen, deren Klassifizierung sich aus der Anzahl der Schichten, nach der sich die Stapelsequenz wiederholt, sowie der vorliegenden Kristallstruktur ergibt. Einen der am häufigsten vorkommenden Polytypen stellt $4H-SiC$ dar, welcher in einem hexagonalen Kristallgitter vorliegt und eine Einheitszelle mit vier Si - und vier C -Atomen der Stapelsequenz $ABCB$ bildet. Dadurch entsteht ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,23 eV¹⁴⁹. Wie in Abbildung 3.6a gezeigt wird, kann sich aufgrund eines fehlenden Si -Atoms ein energetisch erlaubter Zustand (V_{Si}) innerhalb der Bandlücke formieren, wobei sich dessen Energie je nach Anzahl und Entfernung zu den übernächsten Nachbarn unterscheidet. Es wird zwischen einem $V_{Si}(V1)$ - und einem $V_{Si}(V2)$ -Defekt differenziert, welche in kubischer bzw. hexagonaler Umgebung entstehen und Null-Phononenlinien bei $\lambda_{ZPL}=862$ nm bzw. $\lambda_{ZPL}=917$ nm aufweisen^{150,151}. Diese sind jedoch nur bei tiefen Temperaturen ausreichend schmal und intensitätsreich um detektiert werden zu können und werden bei Raumtemperatur vom phononischen Seitenband überlagert¹⁵². Die elektronische Struktur ist in Abbildung 3.6b vereinfacht dargestellt.

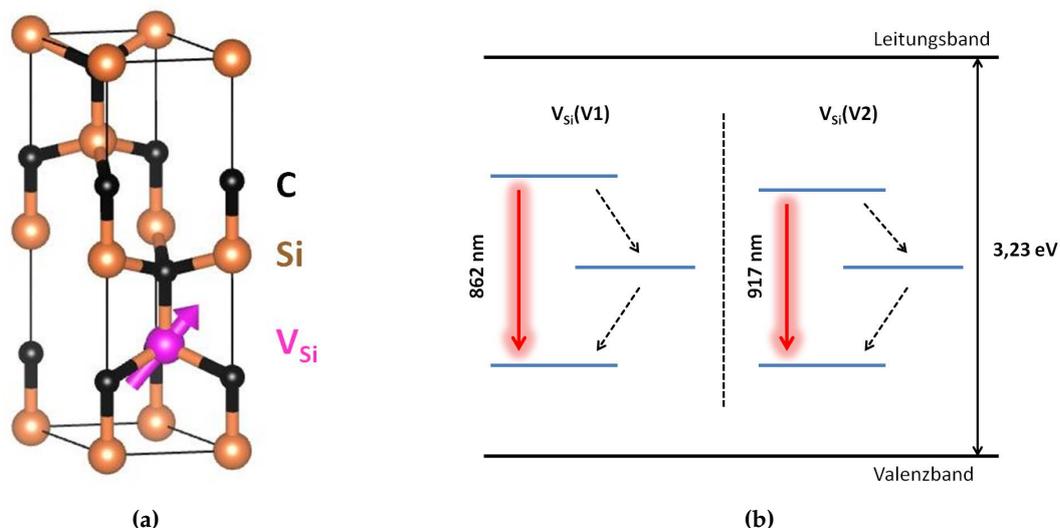


Abbildung 3.6: (a) Schematische Darstellung der Einheitszelle von 4H-SiC mit einem einzelnen V_{Si} -Defekt, dessen Spin durch den Pfeil dargestellt wird. (b) Schematisch gezeichnete, energetische Lage der Defekte $V_{Si}(V1)$ und $V_{Si}(V2)$ mit den entsprechenden Null-Phononenlinien innerhalb der Bandlücke von 4H-SiC.

Bisher wurden diese Defekte hauptsächlich durch die Bestrahlung von SiC mit Elektronen erzeugt, wobei Siliziumatome aus dem Kristall herausgeschlagen werden. In dieser Arbeit soll die Eignung von Neutronen zur Generierung von Fehlstellen getestet werden. Dazu wurden epitaktisch gewachsene 4H-SiC Proben in einem Kernreaktor mit Neutronen-Energien zwischen 0,18 MeV und 2,5 MeV bestrahlt¹⁵³ und die Dosis zwischen 10^9 und 10^{17} n/cm^2 variiert, wodurch sich eine homogene Defektdichte von $3 \cdot 10^8$ cm^{-3} bis hin zu räumlich isolierten Einzeldefekten mit einer Dichte von $7 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} kontrolliert einstellen lässt¹⁵⁴. Dies ist schematisch in Abbildung 3.7 gezeigt.

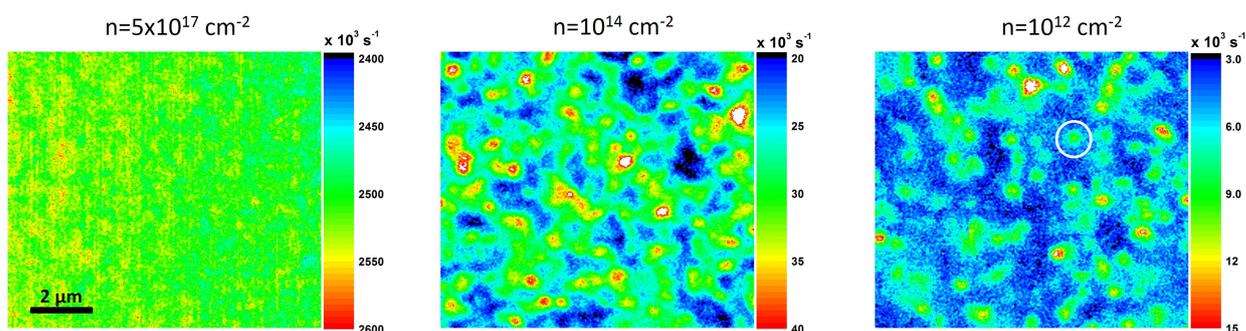


Abbildung 3.7: Kontrollierte Variation der Defektdichte in 4H-SiC durch Neutronenbestrahlung bei unterschiedlichen Dosen. Bei einer niedrigen Dosis von $n = 10^{12}$ cm^{-2} können räumlich isolierte Defekte, dargestellt durch die Kreismarkierung, generiert und deren Photophysik detaillierter untersucht werden.

Zur Anregung einzelner V_{Si} -Defekte wurde ein 785 nm cw-Diodenlaser verwendet. Die Photo-physik einzelner SiC-Defekte wird in Abschnitt 4.2 vorgestellt.

3.2.3 Singulett-Emitter: Monomer M

Der verwendete organische Emitter *Monomer M* ist ein squarainer Fluoreszenzfarbstoff mit Bromsubstituenten, bei dem ein dicyanovinylter Teil an die zentrale Quadratsäure (engl.: *squaraine acid*) angebracht ist (siehe Abbildung 3.8a). Monomer M besitzt eine molare Masse von 882,85 g/mol besitzt und wurde in der AG Lambert (Organische Chemie, Julius-Maximilians Universität Würzburg) synthetisiert¹⁵⁵. Dieses Molekül zeichnet sich gemäß Abbildung 3.8b durch scharfe Absorptions- bzw. Emissionsbanden aus und emittiert im nahen Infraroten (NIR) bei einer Wellenlänge von ca. 725 nm. Squaraine besitzen i. A. einen sehr hohen Extinktionskoeffizienten sowie eine hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute, was sie zu interessanten Kandidaten für die Einzelphotonenemission macht. Für das verwendete Monomer M belaufen sich diese Werte auf $\epsilon = 2,3 \times 10^5 M^{-1} cm^{-1}$ und $\phi_{PL} = 0,56$ ¹⁵⁵. Monomer M ist ein fluoreszierendes Chromophor, dessen HOMO- und LUMO-Niveaus durch Zyklovoltammetrie zu -5,4 eV und -3,7 eV bestimmt wurden¹³³. Zur optischen Anregung von Monomer M wird ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 685 nm verwendet, was nahe dessen Absorptionsmaximum bei 700 nm liegt.

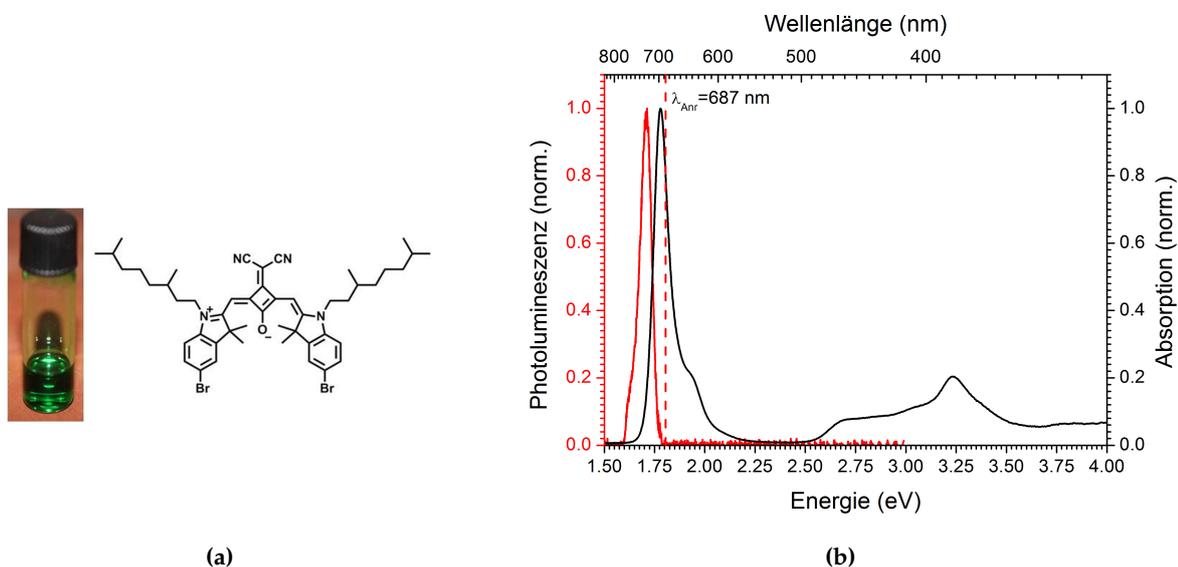


Abbildung 3.8: (a) Spektrale Messungen einer Lösung aus Monomer M in Toluol zeigen einen Absorptions- und Emissionsbereich im Nahinfraroten mit einem geringen Stokes-Shift von ca. 25 nm. (b) Monomer M wurde genau wie die Matrixmaterialien in Chlorbenzol gelöst und kontinuierlich weiter verdünnt, um Messungen an einzelnen Molekülen zu ermöglichen.

Aufgrund seiner Quantenausbeute konnte dieses Molekül verwendet werden, um die Detektionseffizienz des aufgebauten konfokalen Mikroskops zu bestimmen (siehe Abschnitt 3.4.2). In Abschnitt 4.3 wird die Photostabilität von Monomer M in Abhängigkeit der Probenpro-

zessierung ermittelt, sowie dessen optische Übergangsraten bestimmt. Nach der in Kapitel 6 durchgeführten Analyse der molekularen opto-elektronischen Prozesse, die für die Anregung und Emission von Monomer M in hochdotierten OLEDs verantwortlich sind, wird der Einfluss von injizierten Ladungsträgern in der Umgebung einzelner Monomer M Moleküle auf deren Emission in Kapitel 7 untersucht.

3.2.4 Triplett-Emitter: pDlr-Komplex

Zusätzlich zum fluoreszierenden Singulett-Emitter Monomer M wird in dieser Arbeit der Einsatz eines phosphoreszierenden Iridium Komplexes als Einzelphotonenquelle untersucht. Diese Art von Komplexen wird in vielen opto-elektronischen Bauteilen wie OLEDs aufgrund der hohen Quanteneffizienz der Elektrolumineszenz (bis zu 100%) verwendet^{121–123,156–158}. Anhand des Metall-Komplexes $Ir(ppy)_3$ konnte bereits eine optisch stimulierte Einzelphotonemission bei Raumtemperatur nachgewiesen werden¹⁵⁹. Aufgrund des effizienten Intersystem-Crossings und der hohen Quantenausbeute der Phosphoreszenz konnte diese für die Verbindungen $Ir(btp)_2acac$ und $Ir(piq)_3$ auch bei elektrischer Stimulation erreicht werden^{125,126}. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Iridium Komplex *pDlr*, dessen molekulare Struktur in Abbildung 3.9a dargestellt ist, handelt es sich um einen Farbstoff, der von der AG Lambert (Organische Chemie, Julius-Maximilians Universität Würzburg) synthetisiert und zur Verfügung gestellt wurde. In Abbildung 3.9b ist die spektrale Charakteristik dieses Farbstoffs bei Lösungen in Acetonitril dargestellt.

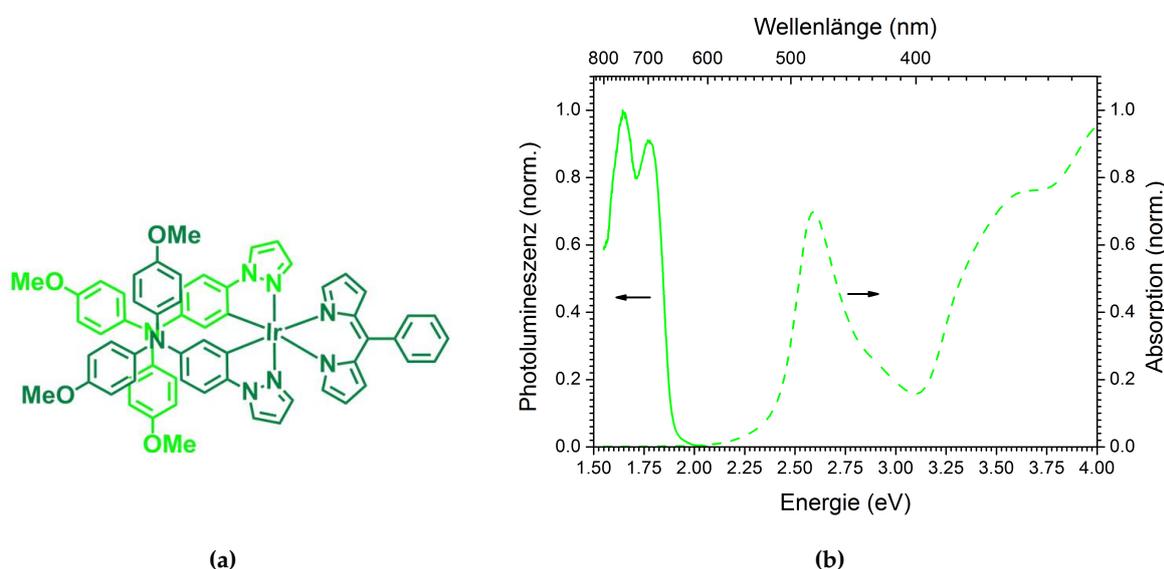


Abbildung 3.9: (a) Die spektrale Charakteristik des in Acetonitril gelösten *pDlr*-Farbstoffs zeigt ein Absorptionsmaximum bei 480 nm sowie eine maximale Emission im Bereich von 700 nm. (b) Molekularstruktur von *pDlr*.

Durch die Anregung in den Singulett-Zustand S_1 und des darauffolgenden Intersystem-Crossings in den Triplett-Zustand T_1 , liegt zwischen dem Absorptionsmaximum bei ca. 480 nm und dem Emissionsmaximum bei knapp 700 nm ein relativ großer Stokes-Shift von ca. 220 nm vor.

Aufgrund seiner Emissionswellenlänge im nahinfraroten Spektralbereich ist dieses Molekül als Dotierung für die in dieser Arbeit verwendeten polymeren Matrizen gut geeignet. Eine Charakterisierung des in Acetonitril gelösten Farbstoffs ergab eine Lebensdauer des Triplett-Zustandes von ca. $1,6 \mu\text{s}$ und eine Quanteneffizienz der Phosphoreszenz von 1,6%. Außerdem zeigte sich, dass der Farbstoff luft-stabiles Verhalten aufwies. Dies sind generell gute Voraussetzungen für die Verwendung als Einzelphotonenemitter, wohingegen sich die geringe PL-Quantenausbeute als problematisch erweisen könnte. Da sich die optischen Eigenschaften eines isolierten Moleküls in einer Festkörper-Matrix jedoch von denen eines Molekül-Ensembles in Lösung aufgrund der ausbleibenden inter- und intramolekularen Wechselwirkungen unterscheiden können, ist eine Untersuchung dieses Farbstoffs aussichtsreich.

3.3 Probenherstellung

In diesem Kapitel wird auf die Prozessierung untersuchten Proben eingegangen. Dabei standen v. a. organische Dünnschichten im Mittelpunkt, die als Festkörpermatrizen zur Untersuchung einzelner dotierter Moleküle dienten. Darüber hinaus wird auf die Präparation und Strukturierung organischer Leuchtdioden eingegangen, durch die im weiteren Verlauf der Studien der Einfluss von Ladungsträgern auf die Emissionscharakteristik einzelner Gastmoleküle untersucht werden konnte.

Probenanforderungen

Zur Detektion und Analyse einzelner Moleküle muss die von Verunreinigungen in der Probe verursachte, unerwünschte Fluoreszenz minimiert werden. Zu diesem Zweck wurden die verwendeten Glasobjektträger und Indium-Zinnoxid Substrate je 10 Minuten nacheinander in destilliertem Wasser, Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit Stickstoff trocken geblasen.

Zur konfokalen Untersuchung einzelner Moleküle wird ein Objektiv mit hoher numerischer Apertur NA und damit einhergehend, kurzer Brennweite verwendet (siehe Abschnitt 3.4). Aus diesem Grund können für die optischen Messungen keine Standardgläser verwendet werden, da es deren Dicke von 1 mm nicht ermöglicht, den Brennpunkt des Objektivs in der dotierten Dünnschicht zu lokalisieren. Aus diesem Grund wurden Borosilikat-Deckgläser als Substrate ausgewählt, die eine Dicke von 0,145 - 0,175 mm (Stärke Nr. 1 - 1,5) aufweisen. Zur Herstellung von organischen Leuchtdioden wurden diese Glassubstrate mit einer 150 nm dicken Indium-Zinnoxid Schicht besputtert, die als transparente Anode diente. Die ITO-Beschichtung wurde am Institut für Bildschirmtechnik der Universität Stuttgart durchgeführt.

Da die Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff Langzeit-Messungen an einzelnen organischen Molekülen aufgrund von Degradationseffekten erschwert, wurden alle im weiteren Verlauf beschriebenen Herstellungsschritte in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre (Anteil $O_2 \leq 0,1$ ppm; Anteil $H_2O \leq 0,1$ ppm) durchgeführt und *in-situ* verkapselt, um eine Messung unter Normalbedingungen an Luft zu ermöglichen.

Herstellung dotierter polymerer Dünnschichten

Zur Herstellung organischer Dünnschichten wurde das Prinzip der Rotationsbeschichtung verwendet¹⁶⁰. Dazu wurde das entsprechende Matrix-Polymer in einem organischen Lösungsmittel über mehrere Stunden auf einer Magnetrührplatte vollständig gelöst und anschließend aus der Lösung auf ein zuvor gereinigtes Substrat aufgeschleudert. Bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit kann die Schichtdicke des entstandenen Films durch die Variation der Konzentration des Polymers in der Ausgangslösung eingestellt werden. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.10 für die nichtleitenden Polymere Poly-methylmethacrylat (PMMA) und Poly(4-vinylphenol) (PVP) bei einer Rotationszeit von 60 s mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 U/min dargestellt. Zur Lösung von PMMA bzw. PVP wurde Chlorbenzol (CB) bzw. Isopropanol (ISO) verwendet.

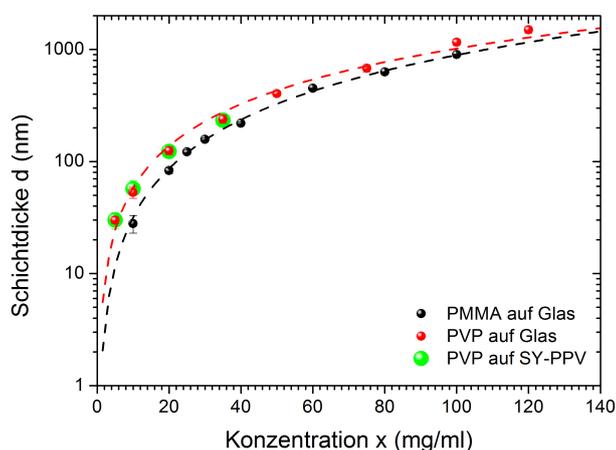


Abbildung 3.10: Konzentrationsabhängigkeit der Schichtdicke von aufgeschleuderten PMMA und PVP Filmen bei einer Rotationsgeschwindigkeit des Substrates von 3000 rpm während einer Dauer von 60 s.

Alle untersuchten Filme wiesen eine homogene, geschlossene Oberfläche auf und wurden mit einem Profilometer zur Bestimmung der Schichtdicke vermessen. Mit zunehmender Konzentration x des Polymers in der Ausgangslösung steigt die Dicke d der aufgeschleuderten Schicht für beide Polymere von ca. 30 nm auf über 1000 nm gemäß eines Potenz-Gesetzes $d \propto x^n$ an. Für das Polymer PVP ist zu erwähnen, dass es sich mit fast identischer Schichtdicke ebenfalls auf eine zuvor aufgebraute polymere SY-PPV Dünnschicht aufschleudern lässt, ohne dass die SY-PPV Schicht durch das PVP-ISO-Gemisch angelöst wird. Dies ermöglicht die Herstellung eines Mehrschichtsystems und ist eine entscheidende Voraussetzung für die Strukturierung von OLEDs basierend auf SY-PPV.

In dieser Arbeit wurden v. a. Schichten mit einer Dicke von ca. 100 nm untersucht, was eine vollständige optische Anregung des Probenvolumens in axialer Richtung durch das verwendete Objektiv gewährleistete. Zudem erlauben diese Dicken für die organischen Leuchtdioden aus den leitfähigen Polymeren SY-PPV und SPB-02T die Erzeugung einer ausreichend hohen Stromdichte der Ladungsträger ohne einen elektrischen Durchbruch der aktiven Schichten. Die

wichtigsten Prozessierungsparameter der aufgeschleuderten Polymerschichten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Polymer	Konzentration	Spincoating-Parameter	Schichtdicke
PMMA	20 mg/ml in CB	60s @ 3000 rpm	95 nm
PVP	10 mg/ml in ISO	60s @ 3000 rpm	60 nm
SY-PPV	5 mg/ml in CB	30s @ 800 rpm + 10s @ 2500 rpm	100 nm
		30s @ 1000 rpm + 10s @ 3000 rpm	70 nm
SPB-02T	6 mg/ml in CB	30s @ 800 rpm + 10s @ 2500 rpm	85 nm
		30s @ 1000 rpm + 10s @ 3000 rpm	60 nm

Tabelle 3.1: Herstellungsparameter polymerer Dünnschichten.

Zur Herstellung von dotierten Polymerfilmen wurde das zu untersuchende Monomer M Molekül mit einer Konzentration von 1 mg/ml in Chlorbenzol gelöst. Anschließend wurden dieser Stammlösung 10 µl entnommen und wiederum mit 1 ml Chlorbenzol versetzt, was einer 100-fachen Verdünnung auf 10⁻² mg/ml entspricht. Nach einer wiederholten Verdünnung lag eine Lösung der Konzentration von 10⁻⁴ mg/ml vor, die als Grundlage für die Herstellung von Einzelmolekülproben diente. Durch Zugabe von 1-10 µl dieser Basislösung zu den in Tabelle 3.1 aufgelisteten Polymerlösungen konnten dotierte Dünnschichten hergestellt werden, in denen einzelne Monomer M Moleküle räumlich getrennt voneinander vorlagen und deren Dichte über das aus der Basislösung zugegebene Volumen eingestellt werden konnte. Dabei zeigte das geringe, zusätzliche Lösungsmittelvolumen keinen Einfluss auf die aufgeschleuderte Schichtdicke.

Strukturierung von Polymeren durch lokales Lösungsmittel-Ätzen

Die Strukturierung von Oberflächen findet in vielen Bereichen Anwendung und erfüllt vielfältige Funktionen. Sie wird z. B. in der Biologie bei der Entwicklung von Biochips und Zellarrays zur Kontrolle der Zellbindung und des Zellwachstums¹⁶¹, in der Halbleiterindustrie zur Herstellung integrierter Schaltungen¹⁶² sowie in der organischen Elektronik zur Steigerung der Lichtauskoppelung von OLEDs durch Mikrolinsen¹⁶³ verwendet. Dazu wurden unterschiedliche Methoden wie die Photolithografie¹⁶⁴, die Elektronen-Strahl-Lithografie¹⁶⁵, das Laserschreiben¹⁶⁶, die Nanoprägelithografie¹⁶⁷ oder das Mikrokontakt Drucken¹⁶⁸ entwickelt. Diese Verfahren sind jedoch mit einer Vielzahl an komplexen Prozessierungsschritten verbunden und daher sehr zeitaufwendig.

Eine relativ einfache und gut kontrollierbare Alternative stellt das Aufbringen von organischen Lösemitteltropfen geringer Volumina dar, die durch eine Düse auf einer Polymerschicht lokal deponiert werden können, mit einer sich anschließenden Reorganisation der polymeren Lage. Diese sog. *Inkjet-Etching*-Technik nutzt das Phänomen des *Kaffee-Ring-Effekts* aus, der die Ablagerung von dispergierten Partikeln an den Randbereich einer Flüssigkeit durch Verdampfung

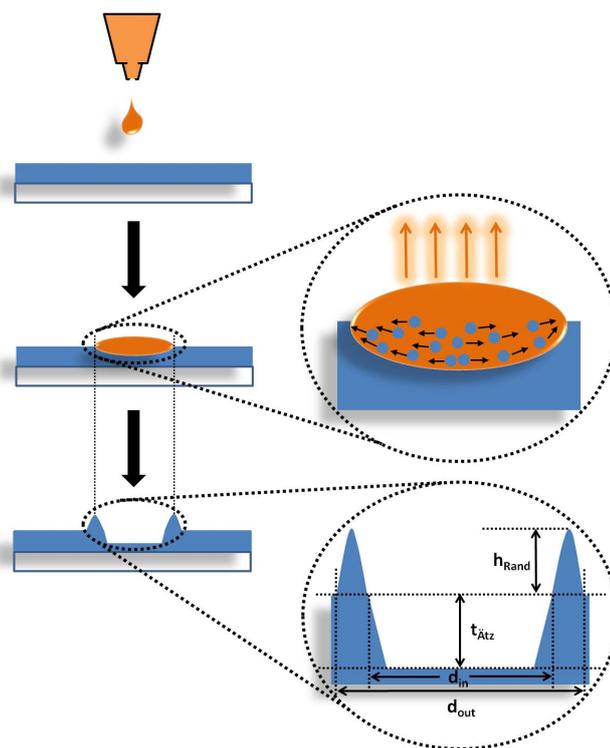


Abbildung 3.11: Prozess des lokalen Lösemittel-Ätzens durch Reorganisation einer organischen Schicht bei der Verdampfung des Lösungsmittels.

beschreibt¹⁶⁹. Das Prinzip der Inkjet-Etching-Technik ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

Ein aufgebrachtener Lösemittel tropfen löst den Polymerfilm lokal an, wodurch die Polymerketten frei diffundieren können. Bei der Trocknung des Lösemittels bleibt die Kontaktfläche zwischen der organischen Lage und dem Tropfen konstant (*Pinning*), was zur Folge hat, dass Flüssigkeit während der Verdampfung aus dem Zentrum des Volumens in den Randbereich fließt (*Kapillareffekt*). Dabei werden dispergierte Partikel ebenfalls in Richtung des Randbereichs transportiert und lagern sich dort mit zunehmender Verdunstung ab. Nach der vollständigen Trocknung des ursprünglichen Lösemittel tropfens bleibt die umgeformte Polymeroberfläche als feste Struktur bestehen und kann ihrer Form entsprechend, anhand des inneren bzw. äußeren Durchmessers d_{in} bzw. d_{out} , der Ätztiefe $t_{\text{Ätz}}$ und der Randhöhe h_{Rand} charakterisiert werden. Die sich ergebende Oberflächenstruktur des Polymers durch die Verdampfung des Lösemittels kann durch dessen Zusammensetzung, die Substrattemperatur, Tropfenanzahl sowie -volumina^{170,171} kontrolliert werden und ermöglicht damit ein breites Anwendungsspektrum dieser Technik.

Lokales Verdrucken von Lösungsmittel

Zur lokalen Deposition von Lösungsmittel tropfen mit geringen Volumina wurde ein *Dimatix Materials Printer DMP 2800* der Firma *FUJIFILM Dimatix Inc.* verwendet, wie er in Abbildung 3.12a abgebildet ist. Mit diesem Drucker kann reines Lösungsmittel bzw. Material, welches in einem (meist organischen) Lösungsmittel dispergiert ist, durch eine Düse mit einem Durch-

messer von $30\ \mu\text{m}$ lokal auf ein Substrat aufgebracht werden. Die Emission eines Tropfens mit einem nominellen Volumen von ca. $10\ \text{pL}$ wird durch einen Piezokristall realisiert, an den ein variabler Spannungsverlauf angelegt wird, der eine Anpassung der Tropfenform an die physikalischen Eigenschaften der zu verdrückenden Flüssigkeit ermöglicht. Physikalische Größen der Flüssigkeit wie die Siedetemperatur T_S , der Dampfdruck p_D , die dynamische Viskosität η und die Oberflächenspannung γ sind ausschlaggebend für eine homogene Tropfenemission und damit für die Druckqualität.

In dieser Arbeit wurde reines Ethanol, dessen physikalische Eigenschaften bei einer Temperatur von 30°C in Tabelle 3.2 aufgelistet sind, zur Oberflächenstrukturierung von PVP verwendet.

Ethanol	$T = 30^\circ\text{C}$
Siedetemperatur T_S	78°C
Dampfdruck p_D	58 mbar
Viskosität η	1 mPa s
Oberflächenspannung γ	21.4 mN/m

Tabelle 3.2: Physikalische Eigenschaften von Ethanol bei $T = 30^\circ\text{C}$, nach¹⁷².

Im Dimatix Materials Printer kann sowohl die Substrattemperatur als auch die Temperatur der Flüssigkeit im Bereich von 28°C bis 60°C variiert werden. Um gleichbleibende Versuchsbedingungen zu gewährleisten, wurden beide Temperaturen konstant bei $T = 30^\circ\text{C}$ gehalten. Die durch Variation der Spannungsamplitude am Piezokristall angepasste Tropfenform ist beim Auftreffen auf das Substrat ein wichtiger Parameter für die Qualität des Druckbildes. Wie bereits in der Literatur detailliert untersucht wurde, eignen sich sphärische Tropfen für ein homogenes Druckbild wesentlich besser als Tropfen, die Tropfensatelliten hinter sich herziehen^{173,174}. Der Grund hierfür ist, dass sphärische Tropfen aufgrund ihrer homogenen Oberflächenspannung beim Substrataufschlag nicht zerplatzen, vorausgesetzt die Geschwindigkeit ist nicht zu hoch. Tropfen mit nachfolgenden Satelliten neigen zum Sprühen der Flüssigkeit um den Zielort, da die Satellitentropfen auf dem Haupttropfen zerplatzen können. Daher wurde für die durchgeführten Versuche eine Piezo-Spannungsamplitude von 12V verwendet, die eine Tropfenemission ermöglicht, wie sie als zeitlicher Verlauf in Abbildung 3.12b mit einem Stroboskoplicht aufgenommen wurde.

Kurz nach der Emission ist zwar ein Tropfensatellit vorhanden, dieser verbindet sich jedoch nach ca. 90 ms mit dem Haupttropfen in einer Höhe von ca. $300\ \mu\text{m}$ unterhalb der Düsenöffnung und fliegt als einheitlicher Tropfen in Richtung Substrat weiter, welches ca. $500\ \mu\text{m}$ unterhalb der Düse platziert ist. Mit diesen Einstellungen ist ein homogenes, reproduzierbares Druckbild möglich, wie es in Abbildung 3.12c für einzelne Tropfen Ethanol auf PVP gezeigt ist.

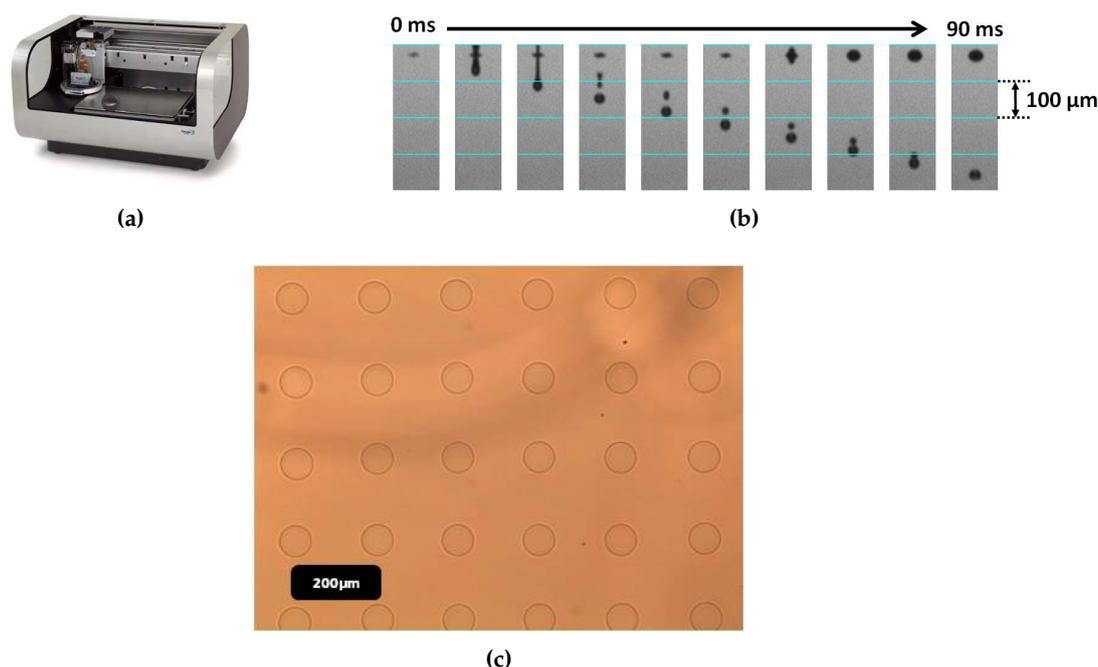


Abbildung 3.12: (a) Dimatix Materials Printer DMP 2800. (b) Mittels eines Stroboskoplichtes aufgenommene Tropfenemission bei einer Piezospannung von 12 V. Die einzelnen Bilder wurden mit einem zeitlichen Abstand von 10 ms aufgenommen. (c) Entstandenes Druckbild einer PVP-Oberfläche, die mit Ethanoltröpfen lateral strukturiert wurde.

Prozessierung von organischen Leuchtdioden

Der Schichtaufbau der untersuchten OLEDs ist in Abbildung 3.13a abgebildet. Zur Herstellung der organischen Leuchtdioden wurden Glassubstrate verwendet, die im Vorfeld mit einer transparenten 150 nm dicken Indium-Zinnoxid-Schicht (ITO) besputtert wurden, die als Anode zur Injektion von Löchern diente. Im Anschluss an die Substratreinigung wurde eine 40 nm dicke Poly(3,4-ethyldioxythiophen)-poly(styrolsulfonat)-Schicht (PEDOT:PSS, Clevis VP AL 4083) aus wässriger Lösung bei einer Rotationszeit von 60s und einer Geschwindigkeit von 3000 U/min aufgeschleudert. Um das restliche Wasser aus der PEDOT:PSS-Schicht zu entfernen, wurde diese im Anschluss in der Glovebox unter Stickstoff-Schutzgas bei 130°C für 15 Minuten ausgeheizt. Diese polymere Zwischenschicht weist eine hohe Löcherbeweglichkeit von ca. $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf¹⁷⁵ und glättet Unebenheiten der darunterliegenden ITO-Schicht aus, so dass eine effektive Löcherinjektion gewährleistet wird.

Im nächsten Schritt wurde die aktive Schicht bestehend aus dem Polymer SY-PPV oder SPB-02T mit der gewünschten Dicke aufgeschleudert (siehe Tabelle 3.1). Bei der Präparation strukturierter OLEDs wurde, wie in Abbildung 3.13b dargestellt, eine 60 nm dicke PVP Schicht entweder unter oder auf das leitfähige Polymer aufgeschleudert und anschließend durch einzelne Ethanoltröpfen lateral weggeätzt.

Danach wurde die Probe in eine Metall-Verdampferkammer eingeschleust, ohne in Kontakt mit Wasser und Sauerstoff zu kommen, wo eine metallische Kathode aus Calcium (Ca) auf-

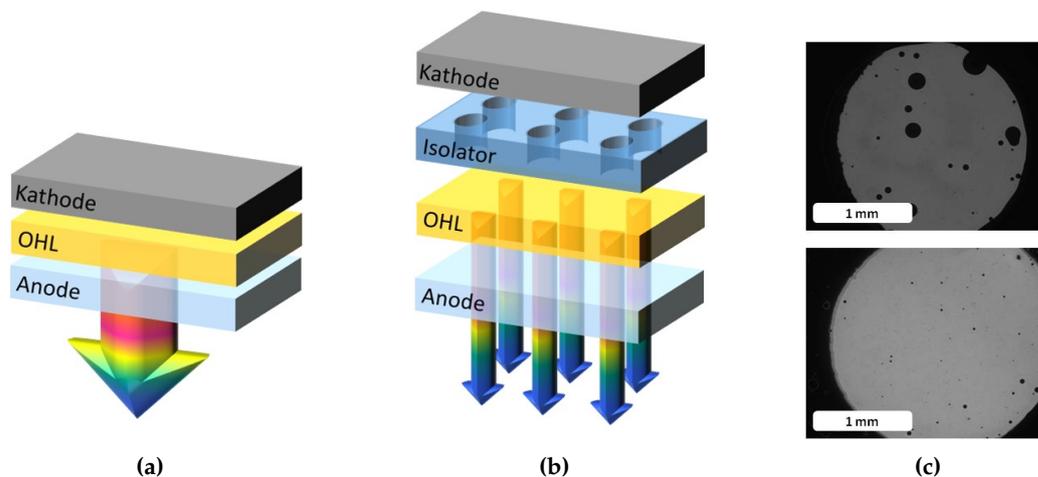


Abbildung 3.13: (a) Schematischer Aufbau einer Einzellschicht OLED-Struktur. (b) Durch Einfügen einer Isolatorschicht (unter- oder oberhalb des aktiven Materials) mit anschließendem lokalem Entfernen kann eine strukturierte OLED hergestellt werden. (c) Mikroskop-Aufnahme eines SY-PPV OLED-Kontaktes bei 6 V. Das obere Bild zeigt die Emission bei einer Calcium Schichtdicke von 3 nm und weist größere runde Löcher auf, die auf eine unvollständig geschlossene Ca-Schicht zurückzuführen sind. Das untere Bild hingegen entspricht einer 20 nm dicken Calcium Schicht, welche die Homogenität der Leuchtfläche deutlich verbessert.

gedampft wurde, dessen nominelle Austrittsarbeit von $-2,9$ eV eine effiziente Injektion von Elektronen gewährleistet. Dieser Topkontakt wurde anschließend mit einer 120 nm dicken Aluminium-Schicht abgedeckt. Bei den strukturierten OLEDs wurde eine 250 nm dicke Aluminium-Schicht aufgedampft, um die laterale Kontaktierung, die durch die beim Lösemittelätzen entstandenen hohen Wallränder blockiert sein kann, zu gewährleisten. Das Verdampfen der beiden Metalle Calcium bzw. Aluminium wurde bei einem Druck im Bereich von $p = 10^{-7}$ mbar durch eine Schattenmaske bei einer Rate von $0,2-0,5 \text{ \AA/s}$ bzw. $2,0-7,0 \text{ \AA/s}$ durchgeführt. Für eine homogene Leuchtfläche der OLED muss eine geschlossene Calcium-Schicht vorliegen. Wie anhand des Vergleichs der Emissionsflächen einer SY-PPV OLED in Abbildung 3.13c zu erkennen ist, reichen 3 nm Calcium nicht aus, um eine geschlossene Schicht zu bilden, wohingegen eine Dicke von 20 nm zu einer homogenen Emission beiträgt.

Um einer Oxidation von Calcium bzw. einer Degradation der aktiven Polymerschicht durch Diffusion von Sauerstoff und Wasser in die jeweiligen Schichten vorzubeugen, wurde die OLED in der Glovebox unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre mit einem handelsüblichen Objektträgerglas und einem thermisch härtenden Zwei-Komponentenkleber verkapselt. Nach der Trocknung des Klebers konnten Messungen an der OLED über einen längeren Zeitraum von bis zu mehreren Tagen unter Normalbedingungen an Luft durchgeführt werden.

Die Energieniveaus der verwendeten Schichten sind im Energiediagramm in Abbildung 3.14a dargestellt. An den Kontaktflächen können Grenzflächeneffekte, insbesondere Oberflächendipole, zu einer Variation der energetischen Niveaus führen, wodurch keine scharfen Übergänge gebildet werden. Wie anhand der Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus zu erkennen ist, können sowohl Löcher als auch Elektronen auf dem Gastmolekül eingefangen werden. Dies ermöglicht die Untersuchung der Rekombinationsmechanismen von Monomer M sowohl bei unipolarem als auch bei ambipolarem Betrieb der OLED. Abbildung 3.14b zeigt exemplarisch

die Elektrolumineszenz hergestellter OLEDs basierend auf den Materialien SY-PPV und SPB-02T sowie Mischungen aus beiden Polymeren dar. Im unteren Bild ist eine strukturierte SY-PPV OLED abgebildet, die in der Vergrößerung deutlich die Emission einzelner Pixel mit einem Durchmesser von ca. $100\ \mu\text{m}$ zeigt.

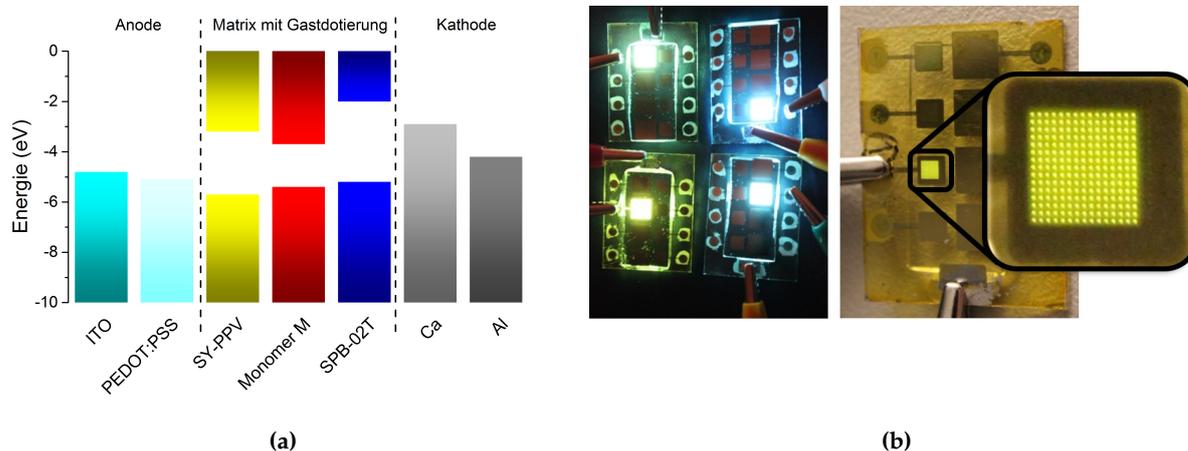


Abbildung 3.14: (a) Schematische Darstellung der Energieniveaus der verwendeten Materialien zur Herstellung von organischen Leuchtdioden. (b) Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte OLED-Strukturen. Das linke Bild zeigt flächige OLEDs aus den beiden Polymeren SY-PPV (links unten) und SPB-02T (rechts oben) sowie aus den entsprechenden Mischungen. Im rechten Bild ist eine strukturierte OLED aus SY-PPV mit einzelnen Pixeln ($d=100\ \mu\text{m}$) gezeigt.

3.4 Konfokale Mikroskopie

Der allgemeine Aufbau und das grundlegende Prinzip eines konfokalen Mikroskops wurden in Abschnitt 2.3 beschrieben. Die Umsetzung des in dieser Arbeit aufgebauten konfokalen Mikroskops ist schematisch in Abbildung 3.15 gezeigt. Auf die Spezifikationen der verwendeten Elemente wird in Abschnitt 3.4.1 eingegangen.

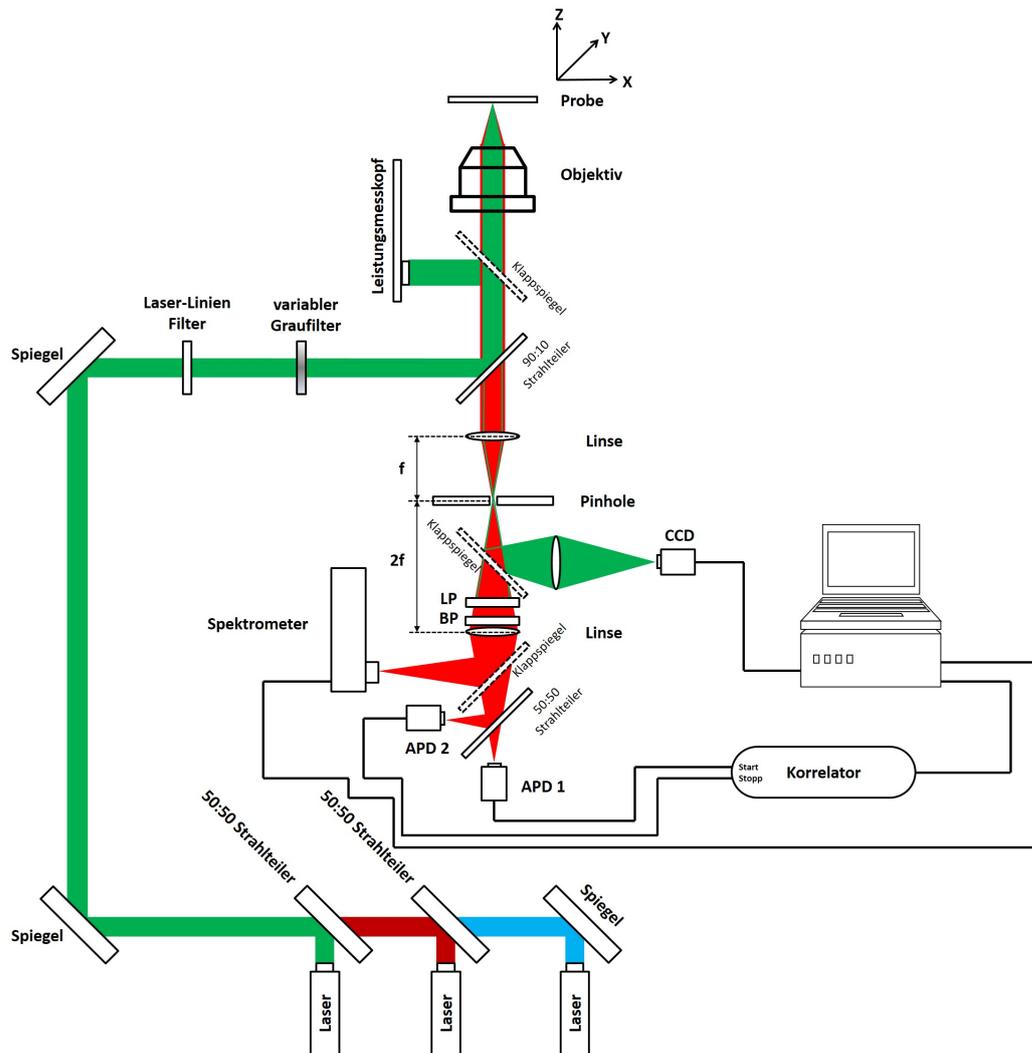


Abbildung 3.15: Konfiguration des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten, konfokalen Mikroskops zur Detektion einzelner Moleküle. Je nach verwendeter Anregungswellenlänge wurden geeignete Filter (LP: Langpass, BP: Bandpass) im Detektionsstrahlengang eingesetzt. Die gestrichelten Klappspiegel sind zur Einstellung der Laserleistung bzw. für spektrale Messungen in den Strahlengang positionierbar.

Als Anregungsquelle dienen verschiedene Lasersysteme mit den Wellenlängen 488 nm, 532 nm, 687 nm und 785 nm. Das entsprechende Laserlicht wurde durch einen Reinigungsfilter spektral gesäubert, um eventuell vorhandene höhere Moden zu unterdrücken. Für intensitätsabhängige Messungen konnte das Laserlicht durch einen variabel einstellbaren Graufilter (OD 0-4,0) abgeschwächt werden. Die Intensität des anregenden Laserlichts konnte direkt vor dem Mikroskop-Objektiv mit einem Klappspiegel auf ein Leistungsmessgerät gelenkt und gemessen

werden. Um den Anregungsstrahlengang vom Detektionsstrahlengang zu entkoppeln, wurde ein 90:10 Strahlteiler verwendet, der 10% des eingestrahnten Laserlichts in Richtung Objektiv reflektierte. Durch das in z-Richtung bewegliche Mikroskop-Objektiv mit einer numerischen Apertur von 1,49 wurde das Anregungslicht auf die Probe fokussiert. Die zu untersuchende Probe wurde auf einen Piezo-Tisch montiert und konnte in den drei Raumrichtungen in einem Bereich von $200 \cdot 200 \cdot 25 \mu\text{m}$ verfahren werden. Das von der Probe emittierte Licht wurde durch das Mikroskop-Objektiv eingesammelt und über den Strahlteiler in den Detektionsstrahlengang geleitet.

Zur Reduzierung unerwünschter Hintergrundsignale wurde das Licht anschließend mit einer bikonvexen Linse der Brennweite von 100 mm durch eine Lochblende mit $30 \mu\text{m}$ Durchmesser fokussiert. Zur Justierung des Anregungsstrahlengangs konnte das an der Glasoberfläche der Probe reflektierte Laserlicht mittels eines Klappspiegels und einer bikonvexen Linse mit einer Brennweite von 30 mm auf eine CCD-Kamera fokussiert werden. Bei Annäherung des Objektivs an die Probe konnte auf der Kamera das Beugungsscheibchen des Laserstrahls auf der Probe abgebildet werden, sobald die Probe in den Fokus des Objektivs gelangte. Durch Justierspiegel konnte das Anregungslichts so eingestellt werden, dass es senkrecht auf die Eintrittsöffnung des Objektivs trifft, wodurch sich auf der Kamera ein sphärisches Beugungsscheibchen zeigte. Um das reflektierte Anregungslicht vom Fluoreszenzlicht zu trennen, wurden entsprechende Filter (OD 3-5) eingesetzt. Eine zweite Linse, ebenfalls mit einer Brennweite von 100 mm, wurde im Abstand von 200 mm zur ersten Linse positioniert (f-2f-Abbildung) und diente zur Fokussierung des Probenlichts über einen 50:50 Strahlteiler auf zwei Lawinen-Photodioden (engl.: *avalanche photodiodes*, APDs).

Durch die Verwendung des Objektivs in Verbindung mit der Piezo-Stage konnte anhand des Ausgangssignals der APDs (in Form von TTL-Pulsen) ein lokal aufgelöstes, zweidimensionales Intensitätsbild der Probe erstellt und bestimmte Bereiche für detailliertere Messungen genauer untersucht werden. Für spektrale Untersuchungen konnte ein Klappspiegel in den Detektionsstrahlengang positioniert werden, wodurch das von der Probe emittierte Licht auf den Eintrittsspalt eines Spektrometers abgebildet wurde. Zur Aufnahme der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung konnten die TTL-Pulse der APDs über eine Korrelator-Karte aufgezeichnet und an einen Computer weitergegeben werden. Dadurch konnten Korrelationsmessungen mit einer Zeitauflösung von 165 ps durchgeführt werden. Um unerwünschtes Hintergrundsignal weiter zu minimieren, wurden die APDs in einen extra abgedunkelten Bereich des Aufbaus integriert, der das Licht lediglich durch eine kleine Öffnung eintreten lies.

3.4.1 Spezifikationen

Lasersysteme

Zur Untersuchung der jeweiligen Emittiermaterialien wurden Laser mit den Wellenlängen 488, 532, 685 und 785 nm verwendet. Bei den Wellenlängen 488 und 685 nm, welche für die Anregung der organischen Moleküle pDIr und Monomer M verwendet wurden, handelte es sich um Dioden-basierte Laser der OBIS Baureihe der Firma Coherent mit Ausgangsleistungen von 60 bzw. 40 mW, deren Strahleigenschaft für die Anwendung in der konfokalen Mikroskopie

optimiert ist. Zur Untersuchung einzelner NV-Zentren in Diamant wurde ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Messungen an Farbstoffzentren in Siliziumcarbid wurden mit einem CUBE Laser der Firma Coherent bei einer Wellenlänge von 785 nm und einer maximalen Ausgangsleistung von 40 mW durchgeführt.

Mikroskop-Objektiv

Zur Fokussierung des Anregungslichtes und Einsammeln des emittierten Lichts der Probe wurde ein Ölimmersionsobjektiv (Olympus, UAPON100xOTIRF) mit einer numerischen Apertur von 1,49, einem Arbeitsabstand von 0,1 mm und einer 100-fachen Vergrößerung verwendet. Der geringe Arbeitsabstand erforderte den Einsatz von dünnen Glasobjektträgern mit einer Stärke von 1-1,5, was einer Dicke von 0,13-0,19 mm entspricht. Der halbe Einsammelwinkel α des Objektivs kann mit Gleichung 2.38 zu $\alpha = 79^\circ$ berechnet werden. Durch Anwendung von Gleichung 2.46 ergibt sich daraus eine geometrische Einsammeleffizienz von $\eta_{geo} = 41\%$.

Das Transmissionsspektrum des Mikroskop-Objektivs ist in Abbildung 3.17a gezeigt und eignet sich für den gesamten sichtbaren Spektralbereich, also für alle im Rahmen dieser Studie untersuchten Emitter.

Piezo-Tisch

Zum Abrastern der Probe wurde ein Piezo-Tisch (nPoint, Modell NPXY200Z25A) mit einem xyz-Verfahrweg von $200 \cdot 200 \cdot 25 \mu\text{m}$ verwendet. Dieser Scan-Tisch wurde für optische Anwendungen konzipiert und besitzt eine große laterale Apertur ($68 \times 68 \text{ mm}$) zur Installation eines Mikroskop-Objektivs. Verfahren wurde der Tisch durch Anlegen einer Spannung im Bereich von ± 10 über eine Steuereinheit (nPoint, Modell C330 DSP Controller), welche von einem eigens implementierten Labview-Programm unter Vorgabe des gewünschten Scanbereichs angesteuert wurde.

Avalanche-Photodioden

Zur Analyse des Fluoreszenzlichts der molekularen und anorganischen Emitter wurde das Signal der Probe durch einen 50:50 Strahlteiler auf zwei Lawinen-Photodioden (engl.: *avalanche photodiodes*, APDs) der Firma Laser Components (Modell COUNT-100C) gelenkt. Die kreisförmige Detektionsfläche, auf die das Probenlicht mit einer Linse fokussiert wurde, hat einen Durchmesser von $100 \mu\text{m}$. Die verwendeten APDs besitzen eine Totzeit von unter 100 ns, ein Dunkelrauschen von unter 100 counts/s sowie eine Nachpuls-Wahrscheinlichkeit (*Afterpulsing*) von 0,5%. Die spektrale Quanteneffizienz der APDs ist in Abbildung 3.17b dargestellt. Das von den APDs ausgegebene TTL-Signal wurde wahlweise an eine Zählkarte zur Erstellung eines lateral aufgelösten Intensitätsbildes der Probe oder an eine Korrelator-Karte zur Messung der Photonenstatistik weitergeleitet.

Korrelator-Karte

Zur zeitlichen Analyse des Fluoreszenz-Signals der jeweiligen Emitter wurde eine DPC-230 Korrelatorkarte der Firma Becker&Hickl verwendet. Sie besitzt zwei Chips mit je acht *Time-to-Digital-Converter* Kanälen, welche eine maximale zeitliche Auflösung von 165 ps ermöglichen. Jeder Kanal verfügt über LVTTTL (Low-Voltage Transistor Transistor Logic) Eingänge, die kompatibel zum Ausgangssignal üblicher APDs sind. Die DPC-230 Karte unterstützt unterschiedliche Messmodi, wie z. B. den Multiscaler FIFO (Fast In Fast Out) Modus, der in dieser

Arbeit zur Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung verwendet wurde. Dadurch ist es möglich, Autokorrelationen eines einzelnen Kanals sowie Kreuzkorrelationen zwischen verschiedenen Kanälen aufzunehmen. Die Korrelation der Photonverteilung eines einzelnen Monomer M Moleküls auf einer Zeitskala von 10 ms ist in Abbildung 3.16a zu sehen, wobei die blaue Kurve die Autokorrelation einer einzelnen APD und die rote Kurve eine Kreuzkorrelation zweier APDs mittels einer HBT-Konfiguration (Hanbury-Brown-Twiss Konfiguration, siehe Abschnitt 2.2.2) darstellt.

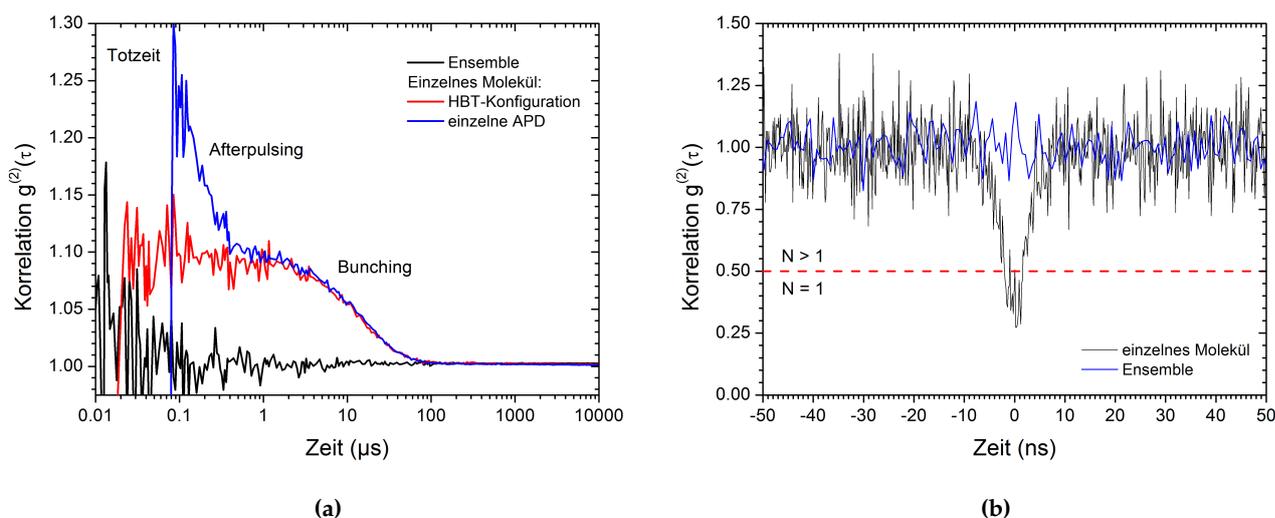


Abbildung 3.16: Korrelationsmessungen mit einer DPC-230 Hardware-Korrelatorkarte: (a) Autokorrelation (blaue Kurve) und Kreuzkorrelation (rote Kurve) des emittierten Lichtes eines einzelnen Moleküls auf langer Zeitskala erlauben die Bestimmung der Triplett-Dynamik. (b) Die Kreuzkorrelation (schwarze Kurve) zweier APDs in HBT-Konfiguration auf der ns-Skala dient als Nachweis eines einzelnen Quantenemitters. In beiden Zeitbereichen zeigt das emittierte Licht einer Ensemble-Probe (schwarze Kurve in a) bzw. blaue Kurve in b)) keine Korrelation, wodurch experimentelle Artefakte bei der Entstehung der Korrelation ausgeschlossen werden können.

Das exponentielle Bunching Verhalten aufgrund der Triplett-Dynamik im Bereich zwischen 1-100 μs kann in beiden Messmodi detektiert werden. Jedoch tritt in der Autokorrelationsmessung für Zeiten kleiner als 1 μs ein Anstieg in der $g^{(2)}$ -Funktion auf. Dieser, durch das Nachpulsen der APDs erzeugte Effekt, entsteht durch nicht abgeflossene Ladungsträger in den aktiven Bereichen der Silizium-Photodetektoren, die einen künstlich erzeugten Lawineneffekt auslösen und somit eine Photonendetektion vortäuschen. Aufgrund der Lebensdauer dieser Ladungsträger im Bereich von einigen Mikrosekunden, tritt das Nachpulsen direkt nach einer tatsächlichen Photonendetektion auf.

Unterhalb von 100 ns kann die Autokorrelationsfunktion nicht mehr aufgelöst werden, da die Totzeit der APDs erreicht ist und somit eine untere Grenze definiert. Für die beiden verwendeten APDs konnte mit dieser Methode eine Totzeit von jeweils ca. 80 ns bestimmt werden. Um experimentell bedingte Artefakte bei der Modellierung der Korrelationsfunktion auszuschließen, wurde das emittierte Licht einer Ensemble-Messung (schwarze Kurve) an einer Probe mit

homogener Emission analysiert. Dieses zeigt keinerlei ausgeprägte Korrelationsmerkmale, so dass die beobachtete Bunching-Charakteristik den photophysikalischen Eigenschaften der zuvor gemessenen Probe zugeordnet werden kann.

Zur experimentellen Bestimmung der optischen Übergangsraten muss eine Kreuzkorrelation mittels HBT-Konfiguration durchgeführt werden, da die zugrunde liegenden Zeiten unterhalb der Totzeit der APDs liegen. Deshalb werden TCSPC-Messungen (*time-correlated single photon counting*) durchgeführt, wobei eine der APDs das Start-Signal und die andere das Stopp-Signal liefert. Durch wiederholte Start-Stopp Messungen wird ein Ankunftszeit-Histogramm der Photonen erstellt, aus dem sich die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung berechnen lässt. Dies ist beispielhaft anhand der schwarzen Kurve in Abbildung 3.16b für ein einzelnes Monomer M Molekül gezeigt. Die Abnahme der Korrelationsfunktion unter einen Wert von 0,5 für Zeiten zwischen ± 10 ns gilt als Nachweis eines isolierten Quantenemitters. Um auch hier experimentelle Artefakte auszuschließen, wurde ebenfalls eine Ensemble-Probe vermessen, welche im untersuchten Zeitbereich keine Korrelation aufwies (blaue Kurve).

Spektrometer

Zur spektralen Analyse des detektierten Lichts kam ein Spektrometer (Modell Acton SP2300) in Kombination mit einer CCD-Kamera (Modell Pixis 400B) von Princeton Instruments zum Einsatz. Je nach Ablenkwinkel zum verwendeten Gitter wurde das detektierte Licht spektral aufgespalten und auf den CCD-Chip der Kamera fokussiert, welcher zur Reduzierung des thermischen Rauschens auf -70°C gekühlt wurde.

3.4.2 Detektionseffizienz und Auflösungsvermögen

Zur Bestimmung der photophysikalischen Parameter der untersuchten Emitter ist die Kenntnis der Detektionseffizienz des verwendeten optischen Aufbaus entscheidend. Diese wird exemplarisch für das organische Molekül Monomer M in dessen Emissionsbereich von 725 nm berechnet und ist für andere Spektralbereiche vergleichbar. Für Messungen in den äußeren Bereichen des sichtbaren Lichts (UV- und NIR-Bereich) müssen die spektrale Effizienz der APDs sowie die Transmission des Objektivs berücksichtigt werden. Das Auflösungsvermögen des konzipierten und installierten konfokalen Mikroskops wird anhand der V_{Si} -Defekte in Siliziumcarbid ermittelt, da dieser Emitter keine optisch induzierte Konversion in einen irreversiblen Dunkelzustand (engl.: *photo-bleaching*) aufweist und deshalb eine Bestimmung der axialen Auflösung ermöglicht.

Detektionseffizienz

Die Detektionseffizienz η_{Det} des in Abbildung 3.15 gezeigten optischen Aufbaus ist gemäß Gleichung 2.45 durch die numerische Apertur NA des verwendeten Mikroskop-Objektivs, die spektralen Verluste bei der Transmission bzw. Reflexion an Filtern, Linsen und Spiegeln sowie die Quanteneffizienz der APDs limitiert. Die Transmissionskurven des Objektivs und der verwendeten Filter zur Messung an Monomer M Molekülen (700 nm Langpass-Filter und Bandpass-Filter) sind in Abbildung 3.17a gezeigt. Transmissionsverluste an Linsen und Spiegeln betragen ca. 4%.

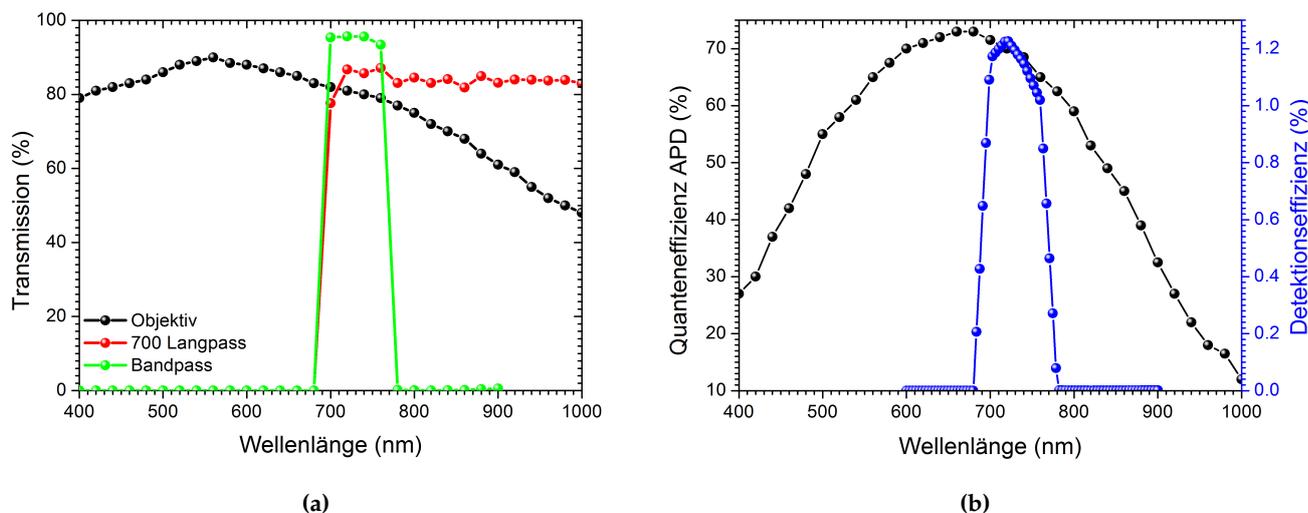


Abbildung 3.17: (a) Transmissionsspektren des verwendeten Objektivs und der Filter, die zur Detektion einzelner Monomer M Moleküle verwendet wurden. (b) Nachweiseffizienz der APD und die aus allen Verlusten durch die optischen Bauelemente ermittelte Detektionseffizienz des gesamten konfokalen Mikroskopaufbaus.

Zusätzlich müssen Verluste durch Reflexion an Grenzflächen berücksichtigt werden. Dadurch gelangt nur ein Bruchteil des von der Probe emittierten Lichts in Richtung Objektiv. Der überwiegende Teil geht aufgrund von Totalreflexion an den Substrat- und Deckglas-Grenzflächen verloren. Es wurde gezeigt, dass theoretisch nur der Bruchteil

$$\eta_{Aus} = \frac{1}{2n^2} \quad (3.1)$$

aus der Probe ausgekoppelt werden kann¹⁷⁶. Dabei ist n der Brechungsindex der organischen Schicht. Unter der Annahme eines typischen Brechungsindex von $n=1,7$ beträgt der Anteil des aus der Probe ausgekoppelten Lichts ca. 17%. Darüber hinaus wird durch die Verwendung einer Lochblende im optimalen Fall 80% des Lichts transmittiert. Zusammen mit der oben berechneten geometrischen Einsammeleffizienz des Objektivs von 41% ergibt sich eine wellenlängenabhängige Gesamt-Detektionseffizienz für den betrachteten Spektralbereich von knapp über 1%. Dies ist in Abbildung 3.17b illustriert.

Auflösungsvermögen

Zur Bestimmung des axialen und lateralen Auflösungsvermögens des konfokalen Mikroskops wurde eine Probe mit einzelnen V_{Si} -Defekten in Siliziumcarbid untersucht, welche bei einer Wellenlänge von $\lambda = 785$ nm angeregt wurden. Das theoretische Auflösungsvermögen ergibt sich nach den Gleichungen 2.43 und 2.44 zu 227 nm in lateraler und 1073 nm in axialer Richtung. In Abbildung 3.18a ist ein dreidimensionales Intensitätsbild einer Probe mit vereinzelt V_{Si} Defekten gezeigt. Da das Maximum der Punktspreizfunktion in erster Näherung durch ein Gauß-Profil dargestellt werden kann, lassen sich durch Anfitzen eines Intensitätspeaks mit einer zweidimensionalen Gauß-Funktion gemäß

$$z(x, y) = z_0 + Ae^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_c}{w_x}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{y-y_c}{w_y}\right)^2} \quad (3.2)$$

die lateralen Auflösungen w_x und w_y zu (231 ± 2) nm und (277 ± 2) nm experimentell bestimmen, was in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten ist. Um das axiale Auflösungsvermögen zu ermitteln, wurde ein lateral isolierter Intensitäts-Spot am Punkt seiner maximalen axialen Helligkeit als $z_{max} = 0$ definiert und die z-Achse der Piezo-Stage relativ dazu verfahren. Das auf diese Weise detektierte Intensitätsprofil ist in Abbildung 3.18b dargestellt.

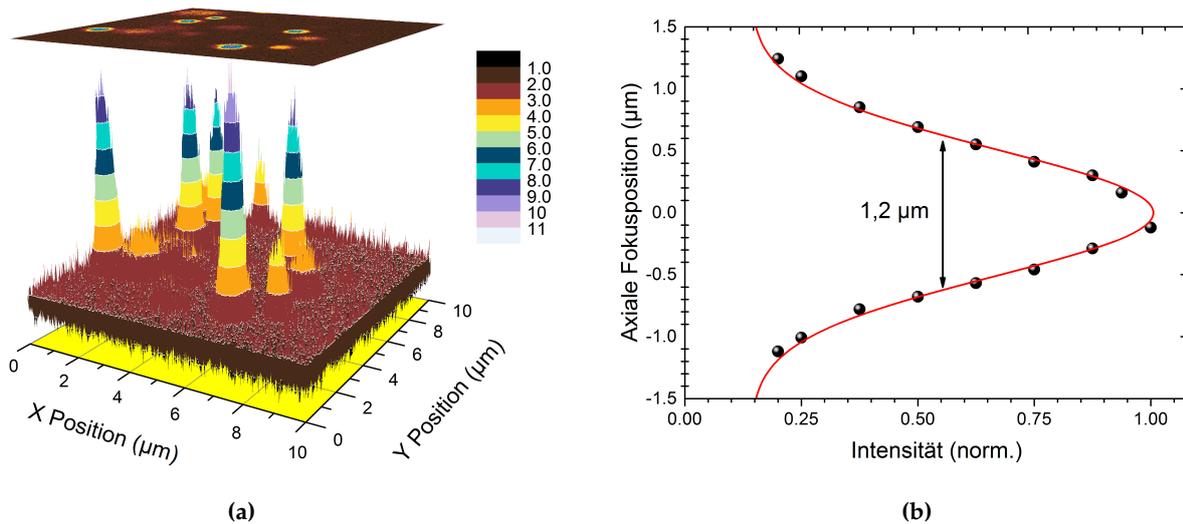


Abbildung 3.18: Auflösungsvermögen des konfokalen Mikroskops: (a) Der laterale Scan einer Probe mit einzelnen V_{Si} -Defekten weist Intensitätspeaks auf, deren Breite bei ca. 300 nm liegt. (b) Axialer Fokusscan an einem einzelnen Intensitäts-Peak mit einer Auflösung von ca. 1200 nm.

Die Anpassung mit einer Gauß-Kurve, ähnlich zu Gleichung 3.2, liefert eine Halbwertsbreite (engl.: *Full Width at Half Maximum, FWHM*) von (1210 ± 36) nm, was der axialen Auflösung des Mikroskops entspricht. Die gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch und experimentell ermittelten Auflösungsvermögen spricht für die sehr gute Justierung des optischen Strahlgangs.

4 Photophysik von Einzelphotonenemittern

Experimente an individuellen Photonenemittern ermöglichen die Einsicht in Prozesse auf molekularen Längenskalen, die ansonsten durch die Überlagerung eines Ensembles von Emittlern überdeckt werden. Darüber hinaus emittieren isolierte Quantensysteme über die Zeit entweder kein oder aber genau ein Photon, was sie besonders für Anwendungen in der Quanteninformationstechnologie, der Quantenkryptographie oder auch in Quantencomputern interessant macht. Diese Antibunching-Charakteristik eines Einzelphotonemitters entsteht durch photophysikalische Prozesse, welche sich je nach Art des verwendeten Emitters unterscheiden können. Eine ideale Einzelphotonenquelle zeichnet sich durch ihre Betriebsweise bei Raumtemperatur mit stabiler Repetitionsrate und hoher Emissionsrate aus. In diesem Kapitel werden drei unterschiedliche Materialklassen vorgestellt, die zur Erzeugung einzelner Photonen verwendet werden können. Eines der am intensivsten untersuchten Quantensysteme stellt die *Stickstoff-Fehlstelle* in Diamant (*Nitrogen-Vacancy* oder *NV-Zentrum*) dar, welche eine äußerst photostabile Emission bei 700 nm aufweist⁵⁴. Wie erst kürzlich gezeigt wurde, eignet sich eine *Silizium-Fehlstelle* in Siliziumcarbid (V_{Si}) ebenfalls zur Erzeugung einzelner Photonen im Bereich von 900 nm^{154,177}. Beispielhaft für die Einzelphotonenemission organischer Moleküle werden der fluoreszierende Squarain-Farbstoff *Monomer M* und der phosphoreszierende Iridium-Komplex *pDlr* vorgestellt. Im Anschluss an die Charakterisierung der zugrundeliegenden photophysikalischen Mechanismen werden die Vor- und Nachteile der jeweiligen Materialklasse beschrieben.

4.1 NV^- -Zentrum in Nanodiamanten

Im Inset von Abbildung 4.1a ist die laterale Intensitätsverteilung eines NV-Zentrums dargestellt, an dessen Beispiel die Photophysik bei Raumtemperatur untersucht wird. Wie an der spektralen Signatur der beiden Nullphononenlinien (ZPLs) bei $\lambda=575$ nm und $\lambda=637$ nm zu erkennen ist, treten bei dem hier vorliegenden NV-Zentrum die beiden geladenen Zustände NV^0 und NV^- auf. Dies kann bedeuten, dass eventuell mehrere Zentren im Fokusvolumen der Anregung vorliegen. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes wurden Korrelationsmessungen durchgeführt, um auf die Anzahl der Emitter zu schließen. Wie in Abbildung 4.1b zu sehen ist, zeigt die Korrelation zum Zeitpunkt $\tau=0$ ein Antibunching kleiner 0,5, wodurch der nichtklassische Charakter der detektierten Photonen gezeigt ist.

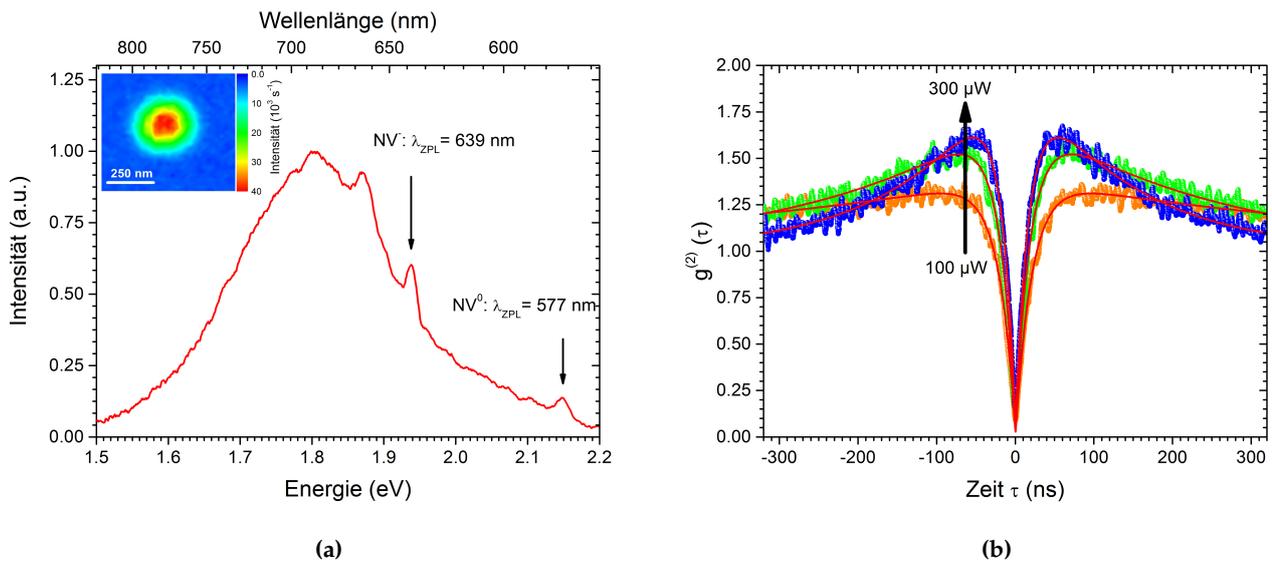


Abbildung 4.1: Emissionscharakteristik eines einzelnen NV-Zentrums: (a) Das Emissionsspektrum des im Inset dargestellten Spots weist Anteile der zwei unterschiedlichen Zustände NV^- und NV^0 auf. (b) Korrelationsmessungen bestätigen das Vorliegen eines einzelnen Emissionszentrums ($g^{(2)}(0) < 0,5$).

Da das Spektrum in Abbildung 4.1a die Existenz der zwei unterschiedlichen Zustände NV^0 und NV^- aufweist, deutet dies auf einen dynamischen Ladungstransferprozess zwischen diesen beiden Zuständen hin¹⁷⁸. Würden beide Zustände unabhängig voneinander vorliegen und emittieren, würde die Korrelationsfunktion bei $\tau=0$ ns nicht unter 0,5 liegen können. Zeitaufgelöste Messungen haben gezeigt, dass der Übergang von $NV^0 \rightarrow NV^-$ photoinduziert ist, wobei das ungeladene NV-Zentrum ein zusätzliches Elektron durch die Ionisierung eines in der Nähe befindlichen Stickstoff-Atoms einfängt. Im Gegensatz dazu findet die Konversion von $NV^- \rightarrow NV^0$ im Dunkelzustand statt¹⁷⁸. Die genaue Ursache ist bisher ungeklärt, vermutlich wird aber das überschüssige Elektron an Gitterdefekte abgegeben¹⁷⁹.

Bei längeren Zeiten wird in der Korrelationsfunktion ein Bunching offensichtlich, dessen Ausprägung für höhere Leistungen zunimmt. Dies wird durch ein Intersystem Crossing (ISC) aus dem ersten angeregten Triplett-Zustand 3E in den metastabilen Singulett-Zustand 1A verursacht (siehe Abbildung 3.5b in Kapitel 3.2.1). Da das ISC bei einem NV^0 -Zustand vernachlässigbar ist¹⁸⁰, kann in Verbindung mit der spektralen Charakteristik darauf geschlossen werden, dass während der Messung hauptsächlich eine NV^- -Konfiguration vorlag.

Die leistungsabhängige Emissionsrate des NV-Zentrums ist in Abbildung 4.2a gezeigt. Durch Anpassen der Daten gemäß Gleichung 2.49 kann eine maximale Emissionsrate von $R_{\infty}^{exp} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ sowie eine Sättigungsleistung von $I_S = 320 \text{ } \mu\text{W} = 215 \text{ kW/cm}^2$ bestimmt werden, was Literaturwerten zu NV-Zentren entspricht⁵⁶. Die sehr hohe Photostabilität von NV-Zentren ist exemplarisch in Abbildung 4.2b gezeigt. Hier wurde das NV-Zentrum über mehrere Minuten mit 60 kW/cm^2 bestrahlt und die Emission mit zwei unterschiedlichen Integrationsintervallen ($\Delta t = 100 \text{ ms}$ und $\Delta t = 1 \text{ ms}$) gemessen. Das Emissionshistogramm für $\Delta t = 1 \text{ ms}$ zeigt einen einzelnen Peak ohne Nebenmaxima, die durch auftretendes Blinking generiert würden.

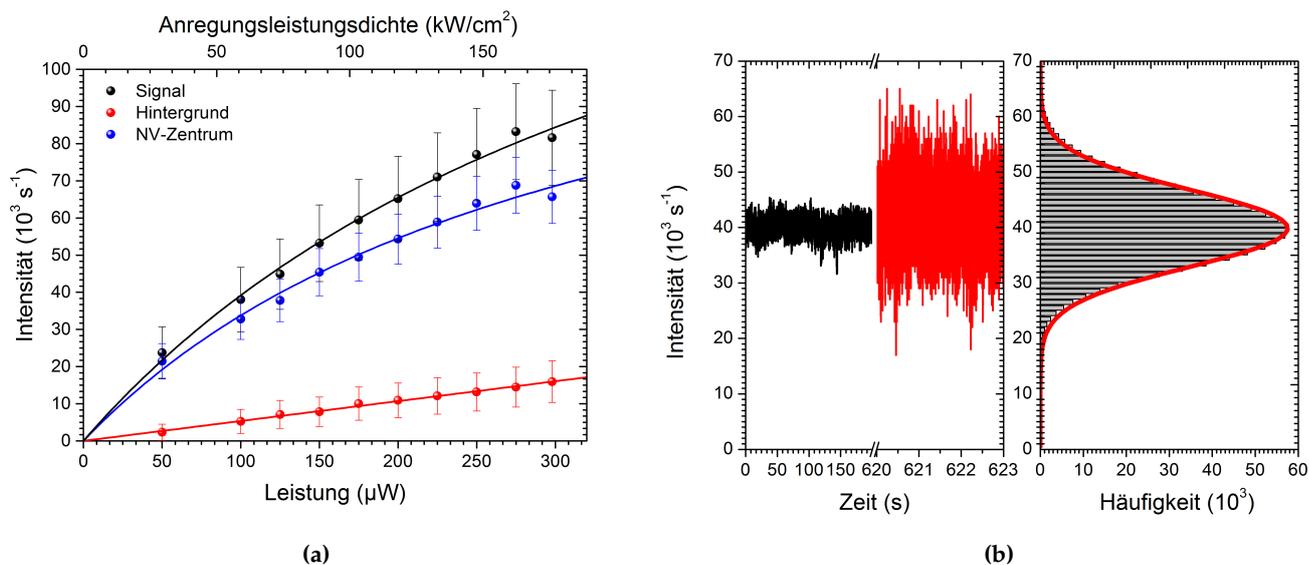


Abbildung 4.2: (a) Sättigungskurve des in Abbildung 4.1a gezeigten NV-Zentrums. (b) Zeitlicher Emissionsverlauf für zwei unterschiedlich große Integrationsintervalle ($\Delta t = 100 \text{ ms}$ und $\Delta t = 1 \text{ ms}$) mit Häufigkeitsdarstellung.

Durch Anpassung der intensitätsabhängigen Korrelationsmessungen mit Gleichung 2.25 können die Übergangsraten k_{ij} des NV-Zentrums anhand des in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Drei-Niveau-Systems ermittelt werden. Zu Vergleichszwecken wird das Drei-Niveau-System zusätzlich mit einem Deshelving-Prozess gemäß Abbildung 4.3 erweitert, der die intensitätsabhängige Depopulation des metastabilen Shelving-Zustandes über höher angeregte Singulett-Zustände beschreibt.

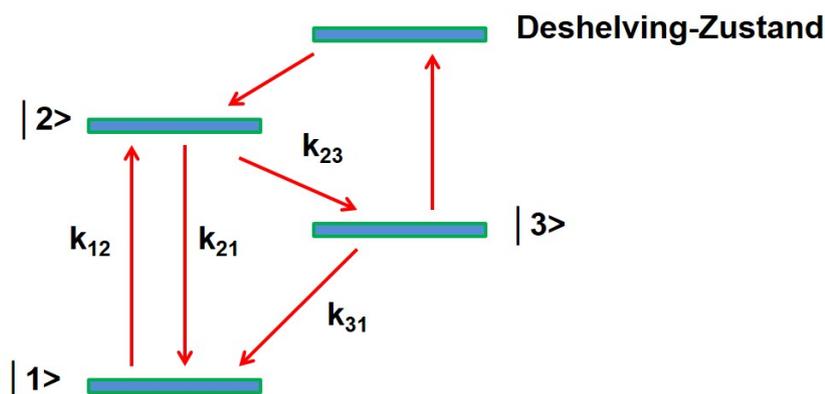


Abbildung 4.3: Modell-Schema eines Drei-Niveau-Systems mit einem Deshelvingprozess zur Anpassung der Korrelationsparameter.

Die aus der Korrelationsanpassung erhaltenen Fitparameter a , τ_1 und τ_2 sind in den Abbildungen 4.4a - 4.4c abgebildet. Die Übergangsraten des Drei-Niveau-Systems erhält man aus den

Grenzwerten

$$\lim_{k_{12} \rightarrow \infty} a = a^\infty = \frac{k_{23}}{k_{31}} \quad (4.1)$$

$$\lim_{k_{12} \rightarrow 0} \tau_1 = \tau_1^0 = \frac{1}{k_{21} + k_{23}} \quad (4.2)$$

$$\lim_{k_{12} \rightarrow \infty} \tau_2 = \tau_2^\infty = \frac{1}{k_{23} + k_{31}} \quad (4.3)$$

Da die Messwerte innerhalb des betrachteten Intervalls nicht in Sättigung gehen, lassen sich keine eindeutigen Grenzwerte ermitteln. Aus diesem Grund wurde der Fitparameter a durch einen variablen Grenzwert a^∞ ersetzt und mit frei wählbaren Übergangsraten bestimmt. Für die Grenzwerte $a^\infty = 5$, $\tau_1^0 = 20$ ns und $\tau_2^\infty = 50$ ns ergeben die ermittelten Übergangsraten des reinen Drei-Niveau-Systems, welche in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind, durch Anwendung der Gleichungssysteme 2.26 bis 2.27 nur eine sehr ungenaue Beschreibung (rote Kurven in Abbildung 4.4) des experimentellen Verlaufs. Bei Erweiterung des Drei-Niveau-Systems um einen Relaxationskanal, der eine Depopulation (Deshelving) des metastabilen Singulett-Zustands über höher angeregte Zustände zulässt, wird die Übergangsraten k_{31} abhängig von der Anregungsleistung I^{181} :

$$k_{31} = \frac{d \cdot I}{I_S + I} + k_{31}^0 \quad (4.4)$$

Für dieses erweiterte Modell können die Übergangsraten unter der Annahme $k_{21} + k_{23} \geq k_{31}^0$ folgendermaßen berechnet werden:

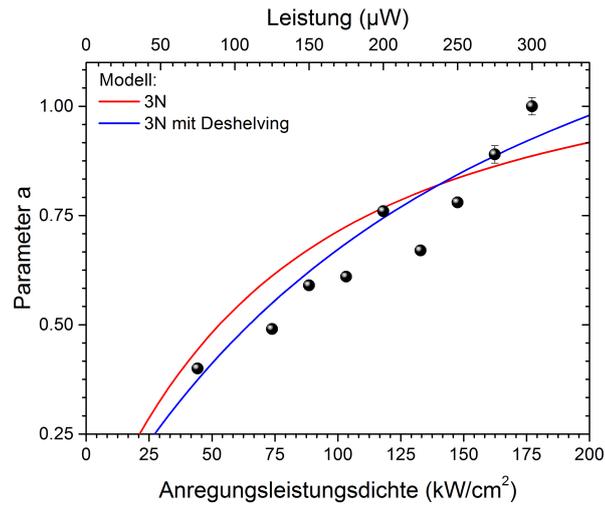
$$k_{31}^0 = \frac{1}{\tau_2^0} \quad (4.5)$$

$$d = \frac{1/\tau_2^\infty - (1 + a^\infty)/\tau_2^0}{a^\infty + 1} \quad (4.6)$$

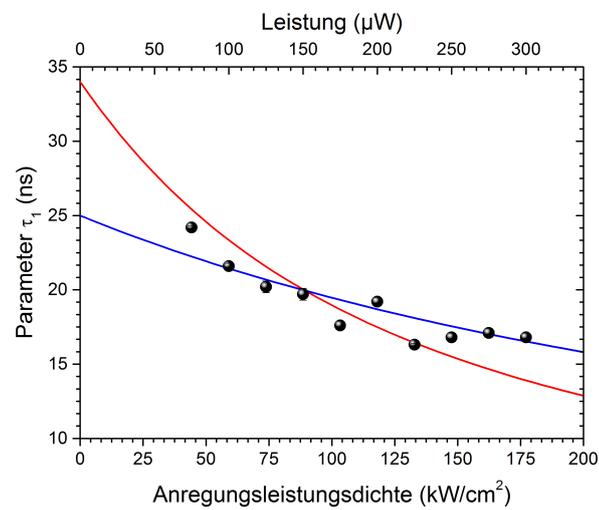
$$k_{23} = \frac{1}{\tau_2^\infty} - k_{31}^0 - d \quad (4.7)$$

$$k_{21} = \frac{1}{\tau_1^0} - k_{23} \quad (4.8)$$

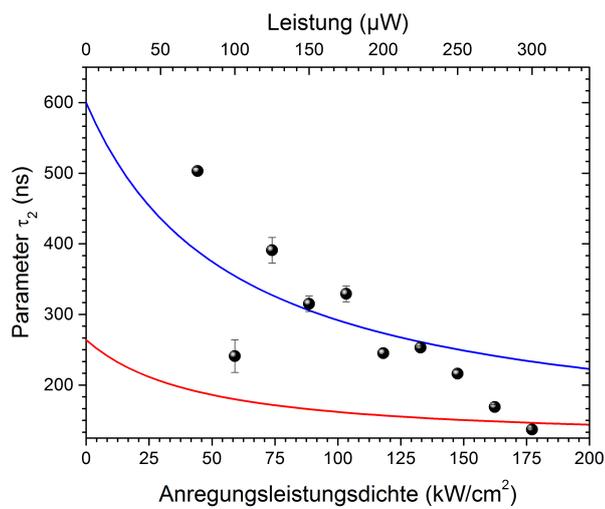
Da der molekulare Absorptionsquerschnitt σ nun nicht mehr aus der k_{12} -abhängigen Emissionsrate über die Sättigungsleistung I_S bestimmt werden kann, findet er in diesem Modell als freier Fitparameter Einzug. Die ermittelten Übergangsraten dieses Modells für die Grenzwerte $a^\infty = 1,6$, $\tau_1^0 = 25$ ns, $\tau_2^0 = 120$ ns und $\tau_2^\infty = 120$ ns sind ebenfalls in Tabelle 4.1 zusammengefasst und eignen sich offensichtlich besser zur Beschreibung der leistungsabhängigen Parameter a , τ_1 und τ_2 als die eines reinen Drei-Niveau-Systems, wie an den blauen Fitverläufen in Abbildung 4.4 zu sehen ist.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.4: Anpassung der Korrelationsparameter (a) a , (b) τ_1 und (c) τ_2 durch die Modellierung eines reinen 3N- bzw. eines 3N-Systems mit zusätzlichem Deshelling.

Die noch vorhandene Abweichung v. a. bei der Beschreibung des intensitätsabhängigen Verlaufs von Parameter τ_2 ist auf die Existenz der beiden unterschiedlich geladenen Zustände des NV-Zentrums zurückzuführen. Diese besitzen jeweils unterschiedliche Übergangsraten sowie Intensitätsabhängigkeiten¹⁸⁰. Die Charakteristik entspricht zwar hauptsächlich der eines NV^- -Zentrums, jedoch kann ein Einfluss durch die Konversion in ein NV^0 -Zentrum und die begleitende Dynamik nicht ausgeschlossen werden.

Die ermittelte Lebensdauer des optischen Übergangs von 29 ns sowie ein molekularer Absorptionsquerschnitt von $4,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ stehen mit veröffentlichten Werten in Übereinstimmung^{53,180}. Zudem ist die bestimmte Sättigungsleistung von 250 kW/cm^2 im Einklang mit dem experimentellen Wert von 215 kW/cm^2 , ermittelt aus der intensitätsabhängigen Emissionskurve in Abbildung 4.2a.

	3N mit Deshelving	3N
$k_{21} (1/k_{21})$	$3,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (29 ns)	$3,3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (30 ns)
$k_{23} (1/k_{23})$	$5,1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (195 ns)	$1,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (60 ns)
$k_{31} (1/k_{31})$		$3,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (300 ns)
$k_{31}^0 (1/k_{31}^0)$	$1,7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (600 ns)	
$d (1/d)$	$1,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (650 ns)	
σ	$4,8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$	$1,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$
I_S	250 kW/cm^2	215 kW/cm^2 (Abb. 4.2a)
ϕ_{PL}	70 %	40 %

Tabelle 4.1: Photophysikalische Parameter eines NV^- -Zentrums, berechnet durch das Modell eines Drei-Niveau-Systems mit und ohne Berücksichtigung eines intensitätsabhängigen Deshelving-Prozesses.

Anhand der Raten lassen sich in grober Näherung die Effizienzen des strahlenden Übergangs abschätzen. Unter Verwendung eines Drei-Niveau-Systems erhält man aus Gleichung 2.51 für eine Detektionseffizienz von $\eta_{det} = 1\%$ und eine experimentell bestimmte Sättigungsemission von $R_\infty^{exp} = 120 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ eine Quanteneffizienz von ca. $\phi_{PL} = 40\%$. Für ein Drei-Niveau-System mit Deshelving ergibt sich ein leicht abgewandelter Ausdruck für die detektierbare Sättigungsemission¹⁸¹:

$$R_\infty^{exp} = \frac{k_{21}(k_{31}^0 + d)}{k_{31}^0 + d + k_{23}} \cdot \phi_{PL} \cdot \eta_{Det} \quad . \quad (4.9)$$

Aus diesem Zusammenhang erhält man für ein NV^- -Zentrum eine Quanteneffizienz von ca. 70% des strahlenden Übergangs, was eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten darstellt^{53,180}. Damit kann in erster Näherung die relative Häufigkeit des Auftretens der beiden NV-Zustände abgeschätzt werden. Ausgehend von den Peak-Intensitäten der ZPLs in Abbildung 4.1a und einer NV^0 -Quanteneffizienz von $\eta_{PL} = 100\%$ ¹⁸⁰ findet man, dass in 86% aller Fälle ein NV^- -Zustand vorliegt und lediglich zu 14% ein NV^0 Zustand.

4.2 V_{Si} -Defekt in 4H-Siliziumcarbid

Das konfokale $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ große Intensitätsbild einer 4H-SiC-Probe, die mit einem Neutronenfluss von $1 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2$ bestrahlt wurde, ist in Abbildung 4.5a dargestellt. Es sind eindeutig beugungsbegrenzte Emissionsspots zu erkennen, die eine Intensität von bis zu $9 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ aufweisen. Anhand des vergrößerten Spots in Abbildung 4.5a wird die Photophysik eines V_{Si} -Defekts diskutiert.

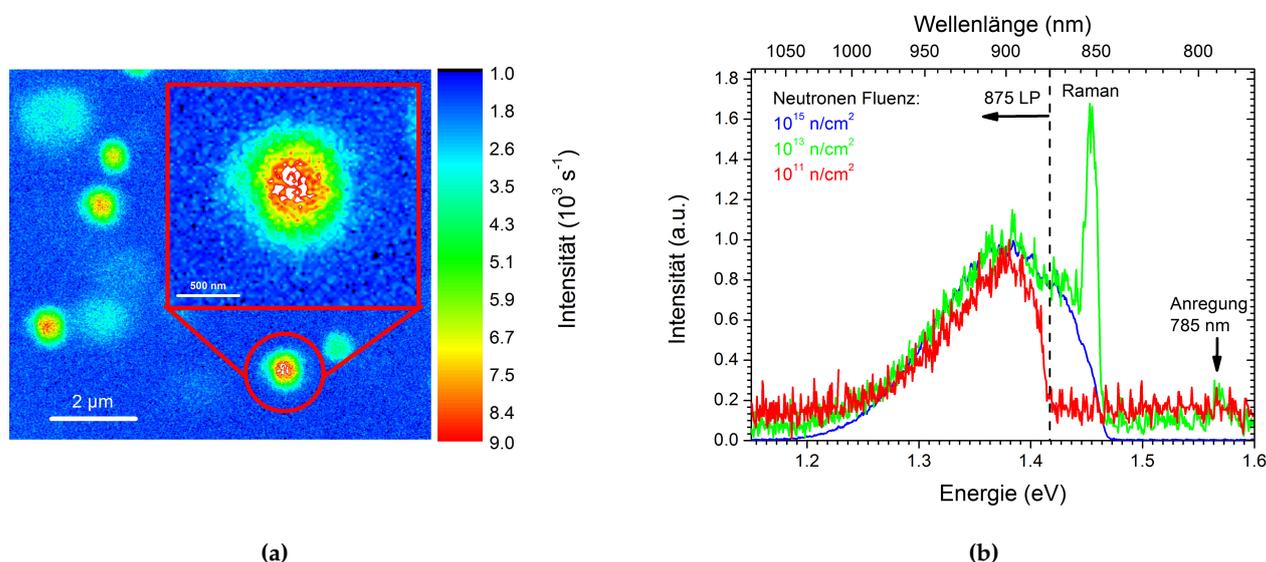


Abbildung 4.5: Emissionscharakteristik eines einzelnen V_{Si} -Defekts: (a) Das Intensitätsbild einer niedrig bestrahlten Probe ($1 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2$) zeigt mehrere beugungsbegrenzte Spots. (b) Emissionsspektren unterschiedlich stark bestrahlter Proben. (c) Korrelationsmessungen bestätigen das Vorliegen eines einzelnen V_{Si} -Defekts.

Spektrale Untersuchungen an unterschiedlich stark exponierten Proben zeigen in Abbildung 4.5b eine identische Charakteristik mit einer Emission zwischen 850 bis 1000 nm. Bei niedrig bestrahlten Proben ab ca. 10^{13} n/cm^2 tritt aufgrund der verringerten Anzahl erzeugter V_{Si} -Defekte die Raman-Linie von 4H-SiC bei 850 nm auf. Bei höher bestrahlten Proben wird diese durch das Photolumineszenz-Signal überlagert. Zur Messung der Korrelationsfunktion beugungsbegrenzter Emissionsspots wurde deswegen ein 875 nm Langpass-Filter verwendet, um den Einfluss der Raman-Linie zu unterdrücken. Dabei zeigen Korrelationsmessungen in Abbildung 4.6 bei niedrigen Anregungsleistungen von 0,1 mW ein Antibunching-Minimum von $g^{(2)}(0) = (0,23 \pm 0,07)$.

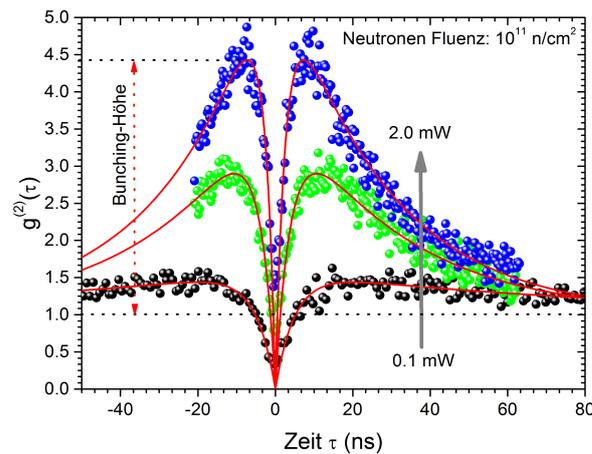


Abbildung 4.6: Korrelationsmessungen bestätigen das Vorliegen eines einzelnen V_{Si} -Defekts.

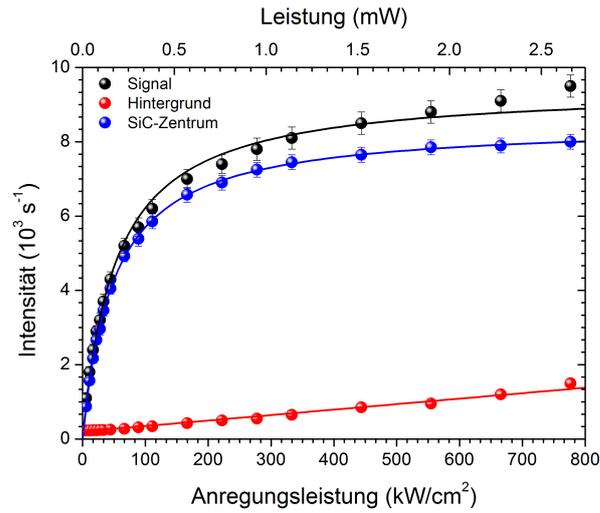
Bei dem in Abbildung 4.5a vergrößerten Emissionszentrum handelt es sich dementsprechend um einen einzelnen V_{Si} -Defekt, der mit zunehmender Anregungsleistung eine stärker ausgeprägte Bunching-Charakteristik zeigt. Das Antibunching-Minimum scheint sich mit zunehmender Anregungsleistung über einen Wert von $g^{(2)}(0) > 0,5$ zu verschieben. Dies ist jedoch auf den Einfluss des Bunching-Verhaltens zurückzuführen, wodurch der Verlauf des Antibunchings mit dem eingestellten Messbereich nicht vollständig aufgelöst werden kann. Da der für 0,1 mW bestimmte Wert der $g^{(2)}$ -Funktion bei $\tau = 0$ bereits als Nachweis eines einzelnen Quantensystems gilt, wurden alle weiteren Korrelationsfunktionen mit gleichen Parametern aufgenommen, was bereits bis zu 24 Stunden pro Messung in Anspruch nahm. Die Anpassung der Korrelationsfunktion wurde mit Gleichung 2.25 für einen einzelnen Emittter ($N=1$) entsprechend einem Drei-Niveau-System durchgeführt.

Messungen der intensitätsabhängigen Emissionsrate eines einzelnen V_{Si} -Defekts in Abbildung 4.7a zeigen eine relativ niedrige Intensität. Mit Gleichung 2.49 lassen sich eine Sättigungsemission von $R_{\infty}^{exp} = 8,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ sowie eine Sättigungsintensität von $I_S = 53 \text{ kW/cm}^2$ ermitteln. Diese Werte liegen eine Größenordnung unterhalb derer von NV-Zentren, was durch unterschiedliche Faktoren verursacht werden kann. Zum einen beträgt die Quanteneffizienz der verwendeten APDs nach Abbildung 3.17b in Kapitel 3.4 im Bereich der V_{Si} -Emission lediglich ca. 30%, verglichen mit 70% für den Emissionsbereich der NV-Zentren. Zum anderen besitzt die Transmission des verwendeten Objektivs gemäß Abbildung 3.17a in diesem Bereich einen Wert von unter 60% im Gegensatz zu 80% für den Emissionsbereich der NV-Zentren. Unter Berücksichtigung dieser experimentellen Vorgaben ist für den Unterschied der Intensitäten in etwa ein Faktor Drei zu erwarten. Zusätzlich kann die Quanteneffizienz des strahlenden Übergangs von V_{Si} durch nicht-strahlende Prozesse niedriger sein als die der NV-Zentren. Einen weiteren negativen Einfluss auf die detektierte Intensität hat der Brechungsindex von $n=2,6$ des SiC, wodurch aufgrund der Totalreflexion an Grenzflächen ein im Vergleich zu Diamant ($n=2,4$) niedrigerer Anteil aus der Probe in Richtung Objektiv gekoppelt wird. Wie gezeigt wurde, können Lichtverluste durch Totalreflexion an der Oberfläche des SiC Kristalls durch

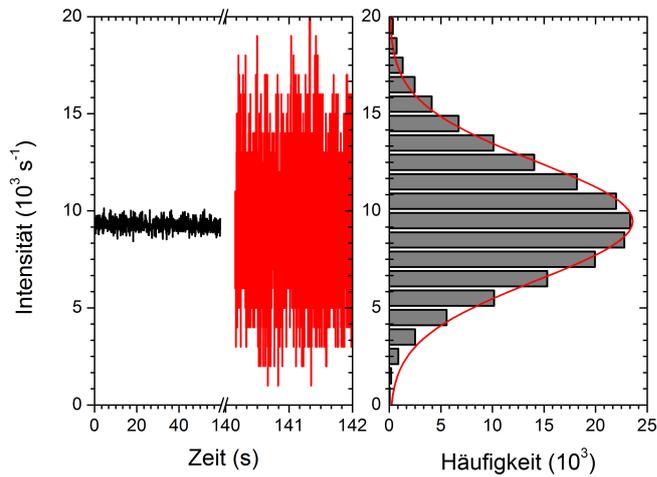
eine Solid-Immersion-Lens (SIL) verringert werden, was zu einer Erhöhung der Intensitätsausbeute um einen Faktor von bis zu Drei führt¹⁷⁷. Analog zu NV-Zentren weist die zeitabhängige Emission eines V_{Si} -Defekts, wie aus Abbildung 4.7b zu entnehmen, eine hohe Photostabilität auf und zeigt auch bei kleinen Integrationsintervallen von $\Delta t = 1$ ms keine Hinweise auf Blinking.

Zur Bestimmung der Übergangsraten wird analog zur Charakterisierung eines NV-Zentrums das Modell eines Drei-Niveau-Systems angenommen werden. Da der Bunching-Charakter in der Korrelationsmessung in Abbildung 4.7c für ansteigende Anregungsleistungen ein sättigendes Verhalten annimmt, ist die Berücksichtigung eines zusätzlichen intensitätsabhängigen Deshelvings gemäß Gleichung 4.4 gerechtfertigt.

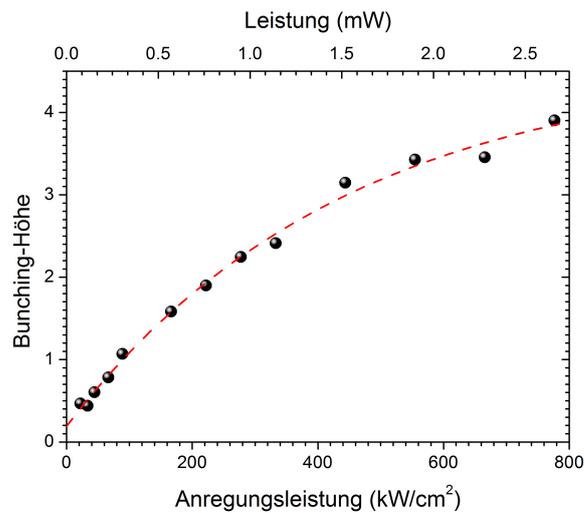
Ein reines Drei-Niveau-System (Gleichungssystem 4.1 bis 4.3) liefert für die Grenzwerte $a^\infty = 7,5$, $\tau_1^0 = 5,3$ ns und $\tau_2^\infty = 14$ ns Übergangsraten, die den intensitätsabhängigen Verlauf der Korrelationsparameter a , τ_1 und τ_2 in den Abbildungen 4.8a bis 4.8c gut wiedergeben. Die ermittelten Übergangsraten, zusammengefasst in Tabelle 4.2, liefern lediglich für niedrige Anregungsleistungen eine leicht abweichende Beschreibung des Parameters τ_2 . Diese kann durch die Verwendung eines Drei-Niveau-Systems mit zusätzlichem Deshelving verbessert werden. Mit den Grenzwerten $\tau_1^0 = 5,1$ ns, $\tau_2^\infty = 12$ ns und dem neuen Grenzwert $\tau_2^0 = 150$ ns ergibt sich durch Anpassung des Korrelationsparameters a ein Grenzwert von $a^\infty = 8,2$, ein molekularer Absorptionsquerschnitt von $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und eine Sättigungsintensität von $I_S = 31,6 \text{ kW/cm}^2$. Die damit einhergehenden Übergangsraten k_{ij} sind ebenfalls in Tabelle 4.2 zusammengefasst und liefern eine sehr genaue Beschreibung der experimentell bestimmten Korrelationsparameter a , τ_1 und τ_2 .



(a)

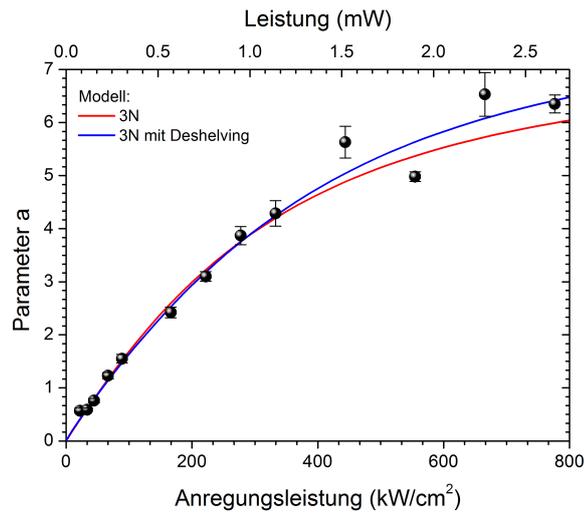


(b)

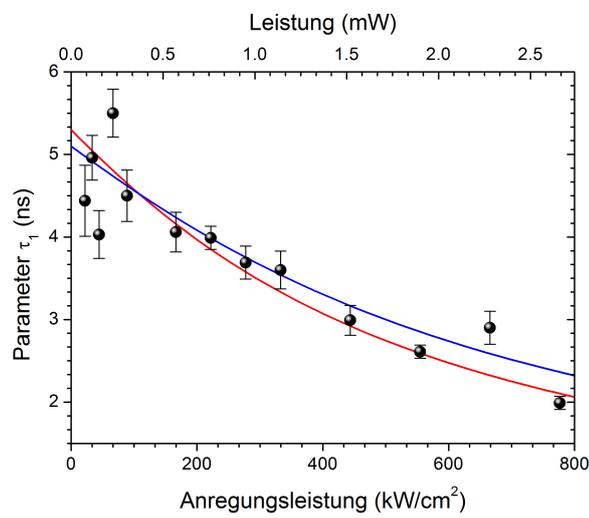


(c)

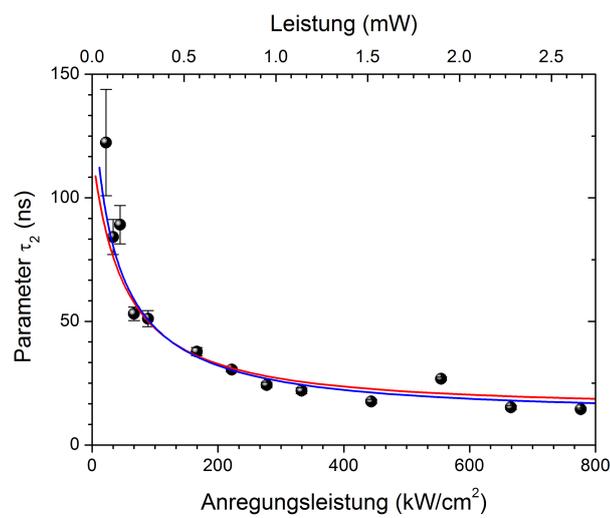
Abbildung 4.7: (a) Sättigungskurve des in Abbildung 4.5a gezeigten V_{Si} -Defekts. (b) Zeitabhängige Emission bei einer Anregung von 2,6 mW und unterschiedlichen bin-Weiten von 100ms und 1ms mit der zugehörigen Häufigkeitsverteilung. (c) Intensitätsabhängige Bunching-Charakteristik.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.8: Anpassung der Korrelationsparameter (a) a , (b) τ_1 und (c) τ_2 mit einem reinen 3N-System bzw. einem 3N-System mit Deshelling.

Im Gegensatz zu einem einzelnen NV-Zentrum tritt bei dem hier vorliegenden V_{Si} -Defekt keine Konversion zwischen unterschiedlich geladenen Zuständen auf. Daraus folgt für die Beschreibung der Korrelationsparameter eine bessere Übereinstimmung. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes $t_{fl} = (k_{21} + k_{23})^{-1} = 5$ ns liefert für ein Drei-Niveau-System sowohl mit als ohne Deshelving eine sehr gute Übereinstimmung mit der PL-Zerfallszeit von $t_{fl} = 6$ ns, welche durch zeitaufgelöste Experimente an V_{Si} -Ensembles bestimmt wurde¹⁵³.

	3N mit Deshelving	3N
k_{21} ($1/k_{21}$)	$1,2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (8,3 ns)	$1,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (8,0 ns)
k_{23} ($1/k_{23}$)	$7,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (13,5 ns)	$6,3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (15,9 ns)
k_{31} ($1/k_{31}$)		$8,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (119 ns)
k_{31}^0 ($1/k_{31}^0$)	$6,7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (149 ns)	
d (1/d)	$2,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (417 ns)	
σ	$1,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$	$1,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
I_S	31 kW/cm ²	53 kW/cm ² (aus Abb. 4.7a)
ϕ_{PL}	20 %	16 %

Tabelle 4.2: Photophysikalische Parameter eines V_{Si} -Defekts, berechnet nach dem Modell eines Drei-Niveau-Systems mit und ohne Berücksichtigung eines intensitätsabhängigen Deshelving-Prozesses.

Wie bei den NV-Zentren lässt sich unter Berücksichtigung einer um den Faktor drei verringerten Detektionseffizienz (0,003%) die Quanteneffizienz des strahlenden Übergangs abschätzen. Für ein Drei-Niveau-System erhält man eine Effizienz von $\phi_{PL} = 16\%$, und ein intensitätsabhängiges Deshelving liefert $\phi_{PL} = 20\%$.

4.3 Fluoreszentes Molekül Monomer M

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der optischen Messungen an einzelnen Farbstoffmolekülen vorgestellt. Dazu wird zuerst die Photostabilität einzelner Monomer M Moleküle in Abhängigkeit der Probenprozessierung analysiert. Durch Prozessoptimierung konnte eine ausreichend hohe Photostabilität erzielt werden, die Korrelationsmessungen an einem einzelnen Molekül über einen längeren Zeitraum ermöglicht. Im Anschluss daran werden die intrinsischen Übergangsraten von Monomer M ermittelt.

4.3.1 Photostabilität

Zur Charakterisierung eines einzelnen Emitters ist es erforderlich, dass das angeregte Molekül über einen möglichst langen Zeitraum stabil bleibt und Photonen emittiert, da die Messung der Korrelationsfunktion bzw. des spektralen Emissionsbereichs des Moleküls umso genauer wird, je länger Photonen vom Emitter gesammelt werden können. Von daher ist es von entscheidender Bedeutung, dass ein einzelnes Molekül nicht sofort photodegradiert, wenn es

optisch angeregt wird. Da das in dieser Arbeit verwendete Molekül Monomer M bisher noch nicht auf Einzelmolekül-Niveau untersucht worden ist, werden in diesem Abschnitt die Methoden der Probenherstellung vorgestellt, die zu einer maximalen Photostabilität führen und damit detaillierte Messungen an diesem Fluorophor überhaupt erst ermöglichen.

Zu Beginn der konfokalen Untersuchungen wurde das Molekül Monomer M in eine Matrix bestehend aus PMMA eingebettet, da dieses eine typische Matrix für Einzelmolekülmessungen ist und im visuellen Spektralbereich weder absorbiert noch emittiert, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert und daher auch die erste Detektion von einzelnen Monomer M Molekülen ermöglichte.

Um den Einfluss unterschiedlicher Prozessierungsmethoden auf die optische Stabilität von Monomer M zu testen, wurden Proben S1 bis S4 gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.3 hergestellt und die zeitliche Dauer der Emission einzelner Moleküle während der optischen Anregung aufgenommen. Tabelle 4.3 fasst die unterschiedlichen Prozessierungsschritte der einzelnen Proben zusammen.

Serie	Lösemittel	O ₂ +H ₂ O	Ausheizen	Verkapselung
S1	CB	G1+G2	-	K1
S2	CB	G2	-	K2
S3	wasserfr. CB	G2	-	K2
S4	wasserfr. CB	G2	30 min @ 150°C	K2

Tabelle 4.3: Probenreihen mit unterschiedlichen Prozessierungsschritten. Die Lösungen wurden mit (wasserfreiem) Chlorbenzol (CB) angesetzt. Die Abkürzung G1 steht für die Glovebox-Prozessierung bei einem Sauerstoffanteil von ca. 2000 ppm, während G2 einen wesentlich geringeren Sauerstoff- sowie Wasseranteil von ca. 0,1 ppm in der Glovebox kennzeichnet. Verkapselung K1 bzw. K2 entspricht einem Ein- bzw. Zwei-Komponentenkleber.

Im Fall der Probenreihe S1 konnten innerhalb eines Scans helle Punkte detektiert werden, deren Ausdehnung sich im beugungsbegrenzten Bereich befand. Jedoch war die optische Stabilität des Moleküls so gering (<1 s), dass keine zeitabhängigen Intensitätsverläufe aufgenommen werden konnten. Daher wurde vermutet, dass durch das Ansetzen der Lösung innerhalb der Stickstoff-Atmosphäre mit 2000 ppm Sauerstoffanteil die Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Wasser zu einer verringerten Photostabilität führt. Außerdem schien der einkomponentige Verkapselungskleber das Eindiffundieren von Sauerstoff bzw. Wasser aus der Umgebung in die Probe nicht zu verhindern. Daher wurde die neue Probenreihe S2 komplett unter einer Atmosphäre von 0,1 ppm Wasser und Sauerstoff prozessiert und mit einem Zweikomponentenkleber verkapselt, wodurch eine Emissionsdauer von bis zu 60 s erzielt werden konnte. Um den eventuell noch vorhandenen Anteil an Sauerstoff bzw. Wasser weiter zu reduzieren, wurde Probenreihe S3 mit wasserfreiem Chlorbenzol angesetzt. Probenreihe S4 wurde zusätzlich bei 150°C für 30 Minuten thermisch ausgeheizt, um vor der Verkapselung restliches Wasser aus der Schicht zu verdampfen.

Zur statistischen Analyse wurde für jede Probenreihe das zeitliche Emissionsverhalten von 25 Molekülen bei einer Anregungsintensität von 10 μ W untersucht und die Photobleicheffizienz ϕ_b jedes Moleküls nach Gleichung 2.52 bestimmt. In Abbildung 4.9a ist die Häufigkeit der

Moleküle gegenüber der Photobleich-effizienz ϕ_b aufgetragen. Durch Anpassen dieser Häufigkeitsverteilung gemäß Gleichung 2.53 kann die statistische Photobleichrate Φ_0 von Monomer M in Abhängigkeit der Prozessierung bestimmt werden. Abbildung 4.9b zeigt beispielhaft die Intensitätsverläufe für drei Moleküle aus den Proben S2, S3 und S4. Wie zu erkennen ist, wird die Photostabilität der Moleküle durch die Verwendung von wasserfreiem Chlorbenzol gesteigert, und das Molekül emittiert stabil über einen Zeitraum von 100 s bevor es bleicht. Zusätzliches thermisches Ausheizen der Proben beeinflusst die Emissionsdauer nicht mehr entscheidend.

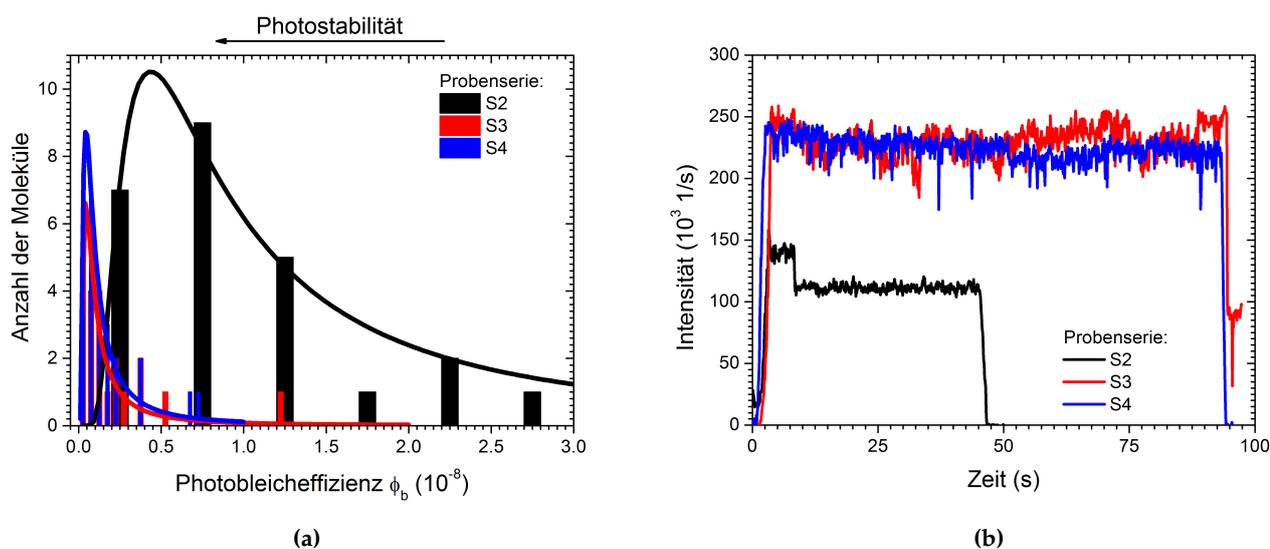


Abbildung 4.9: a) Häufigkeitsverteilung der Photobleich-effizienz einzelner Monomer M Moleküle in einer PMMA-Matrix bei einer Anregungsintensität von 4 kW/cm^2 . In Abhängigkeit der Prozessierung kann die Photostabilität gesteigert werden. Durch Kurvenanpassung erhält man eine Photobleichrate von 9×10^{-9} , 8×10^{-10} und 9×10^{-10} für die Proben S2, S3 und S4. b) Beispielhafte Intensitätsverläufe von Molekülen in den drei unterschiedlichen Proben S2, S3 und S4.

Für die drei unterschiedlichen Proben S2, S3 und S4 ergibt sich durch Kurvenanpassung ein statistischer Wert der Photobleichrate von $9 \cdot 10^{-9}$, $8 \cdot 10^{-10}$ und $9 \cdot 10^{-10}$ bei einer Anregungsintensität von 4 kW/cm^2 . Die Verwendung von wasserfreiem Chlorbenzol führt demnach zu einer Steigerung der optischen Stabilität um eine Größenordnung. Aus den Raten des Photobleichens kann eine mittlere emittierte Photonenzahl von 10^8 (S2) bzw. 10^9 (S3 und S4) berechnet werden, bevor das Molekül in einen irreversiblen Dunkelzustand überführt wird. Im Vergleich zu anderen organischen Molekülen zeigt sich, dass die Stabilität von Monomer M eher moderat ist. So weist das Molekül Dibenzoterrylene beispielsweise eine ähnliche Photobleichrate von 10^{-10} auf, jedoch mit 140 kW/cm^2 bei einer wesentlich höheren Anregungsintensität³⁹.

Die Steigerung der Photostabilität durch die Art der Prozessierung kann im Experiment direkt anhand der Intensitätsbilder erkannt werden. Abbildung 4.10 zeigt den Vergleich der aufgenommenen Scans für Monomer M in PMMA für die Proben S1 und S4. Wie bereits beschrieben, tritt der Bleichprozess in Probe S1 instantan mit der optischen Anregung auf. Dies führt dazu,

dass ein Molekül zwischen zwei Zeilen-Scans bleichen kann, wodurch der Scan in Abbildung 4.10a streifenförmige Strukturen aufweist. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Intensität der Spots deutlich geringer ist als in Abbildung 4.10b. Dies ist auf den Einfluss von restlichem Sauerstoff zurückzuführen, der eine Veränderung der Lebensdauer des nicht-radiativen Triplett-Zustandes^{182,183} verursacht, wodurch sich das Quenching der Intensität erhöht. Im Gegensatz dazu ist Monomer M in Probe S4 stabil innerhalb eines Scans, wie in Abbildung 4.10b zu sehen ist. Die Steigerung der Photostabilität und die damit einhergehende erhöhte Gesamt-Photonenausbeute einzelner Monomer M Moleküle ermöglicht es, spektrale Messungen zur eindeutigen Identifikation von Monomer M sowie Korrelationsmessungen zur Bestimmung der Emitteranzahl und deren Übergangsraten durchzuführen. Dies wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

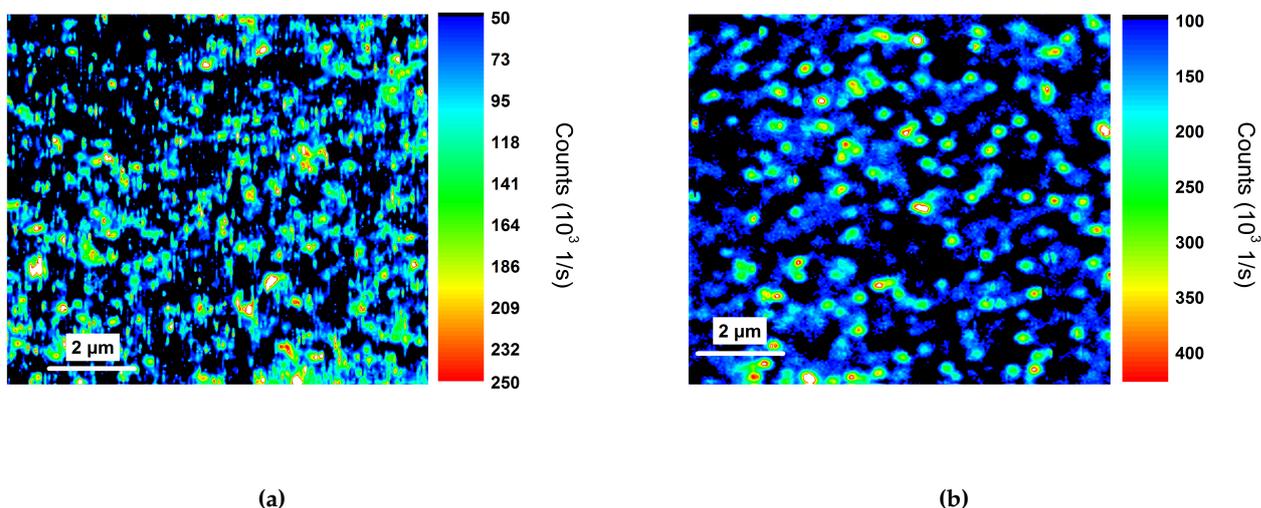


Abbildung 4.10: Vergleich aufgenommener Intensitätsbilder von Monomer M in einer PMMA Matrix für unterschiedliche Prozessierungsansätze gemäß a) S1 und b) S4 bei einer Anregungsintensität von 4 kW/cm^2 .

Um im späteren Verlauf der Arbeit den Einfluss von Ladungsträgern auf die Emission einzelner Moleküle zu untersuchen (siehe Kapitel 7), müssen die Monomer M Moleküle in eine elektrisch leitfähige Matrix eingebettet werden. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit auf etablierte organische Leuchtdioden-Matrizen aus den Polymeren SY-PPV und SPB-02T zurückgegriffen. Voraussetzung für diese Experimente ist eine vergleichbare Photostabilität von Monomer M Molekülen in den genannten Polymeren. Zu diesem Zweck wurde, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, die Photobleichrate von Monomer M in SY-PPV und SPB-02T bei einer Anregungsleistung von 4 kW/cm^2 bestimmt. Die Proben wurden dafür gemäß Probenprotokoll S3 hergestellt. Wie in Abbildung 4.11 zu erkennen ist, eignen sich die beiden leitfähigen Polymere gleichermaßen als Wirtsmaterialien für einzelne Gast-Moleküle.

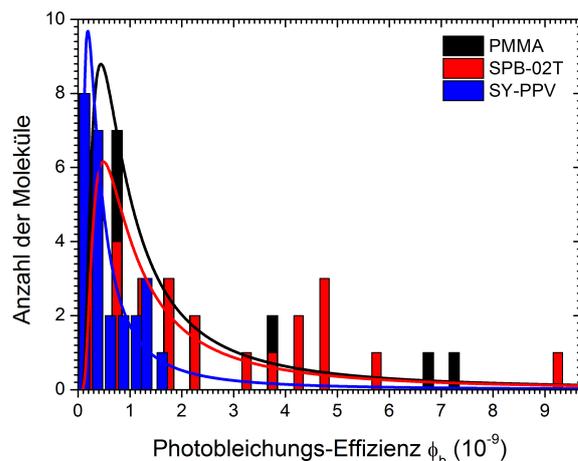


Abbildung 4.11: Vergleich der Photostabilität von Monomer M in den unterschiedlichen Matrizen bei gleicher Anregungsintensität von 4 kW/cm^2 .

Die Photobleichraten Φ_0 innerhalb der amorphen Matrizen wurden analog zur Messung von Monomer M in PMMA anhand des Intensitätsverlaufs durch die Gleichungen 2.52 und 2.53 bestimmt. Tabelle 4.4 fasst die ermittelten Photostabilitäten von Monomer M in den drei Polymeren PMMA, SY-PPV und SPB-02T zusammen.

Matrix	Photobleichrate $\Phi_0 (10^{-10})$
PMMA	9
SY-PPV	5
SPB-02T	9

Tabelle 4.4: Photobleichrate Φ_0 von Monomer M Molekülen in den unterschiedlichen amorphen Matrizen.

4.3.2 Optische Übergangsraten

Durch die Optimierung der Photostabilität von Monomer M Molekülen können die photophysikalischen Eigenschaften mittels intensitäts- und zeitabhängiger Messungen bestimmt werden. In diesem Kapitel wird das Verhalten von Monomer M in den leitfähigen Polymeren SY-PPV und SPB-02T untersucht, da in diesen später auch der Einfluss von Ladungsträgern auf die Fluoreszenz der einzelnen Moleküle analysiert wird. Wie beispielhaft für eine SY-PPV Matrix in Abbildung 4.12a dargestellt ist, konnten in beiden Polymeren beugungsbegrenzte Emissionsspot mit einem S/N-Verhältnis von bis zu 10 detektiert werden. Durch Korrelationsmessungen auf der ns-Zeitskala konnte das Vorliegen einzelner Monomer M Moleküle nachgewiesen werden. Dabei war es durch die gesteigerte Photostabilität möglich, Messungen an ein und demselben Molekül durchzuführen, bevor ein irreversibles Bleichen eintrat.

In Abbildung 4.12b ist die Korrelationsfunktion eines einzelnen Moleküls für unterschiedliche Anregungsleistungen gezeigt. Die Abnahme der $g^{(2)}$ -Funktion unter einen Wert von 0,5 bei

einer Zeit von $\tau = 0$ liefert den Nachweis, dass es sich um ein einzelnes Molekül handelte. Mit zunehmender Anregungsleistung nimmt die Breite des Antibunchings ab, was durch eine Zunahme der Anregungsrate k_{12} bedingt ist. Wie für organische Moleküle üblich, ist auf kurzen Zeitskalen von kleiner als 100 ns die Beschreibung durch ein Zwei-Niveau-System ausreichend. Für eine Anregungsleistung von $100 \mu\text{W}$ ist ferner zu erkennen, dass bei höheren Laserintensitäten bei manchen der untersuchten Moleküle ein Bunching bereits im ns-Bereich auftritt. Dies lässt auf eine intensitätsabhängige Triplett-Dynamik schließen, welche durch Korrelationsmessungen im μs -Bereich nachfolgend genauer charakterisiert wird.

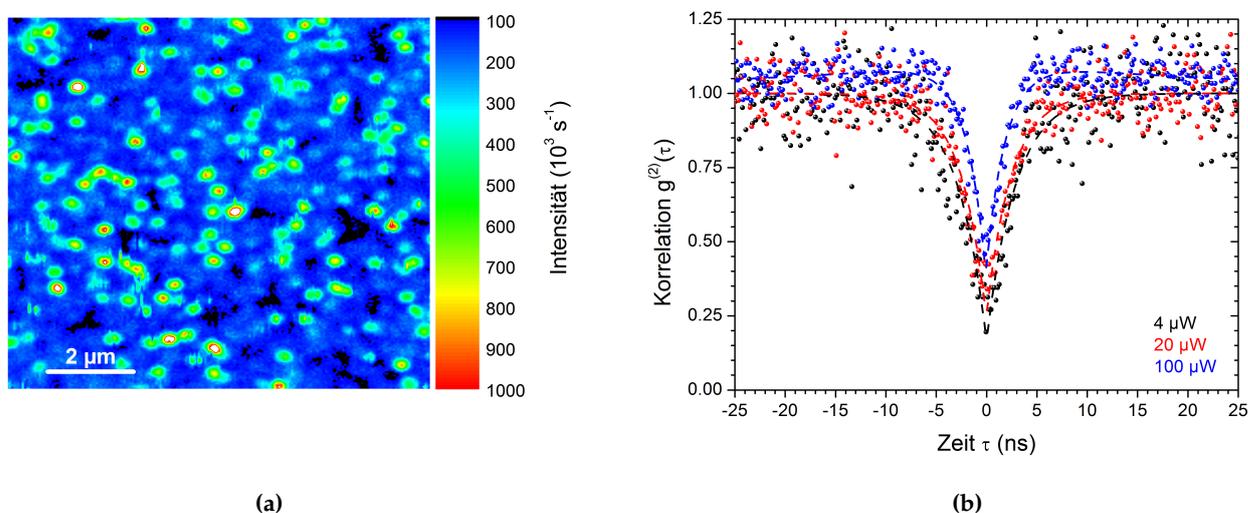


Abbildung 4.12: Monomer M in einer SY-PPV-Matrix: (a) Das konfokale Intensitätsbild der Probe bei einer Konzentration von 10^{-6} wt% und einer Anregung von $10 \mu\text{W}$ zeigt beugungsbegrenzte Spots. (b) Korrelationsmessungen auf der ns-Zeitskala an den hellen Spots aus Abbildung 4.12a demonstrieren das Antibunching mit einem Wert von $g^{(2)}(0) \leq 0,5$, was den nicht-klassischen Charakter der emittierten Photonen bestätigt. Mit zunehmender Anregungsleistung nimmt die Breite des Antibunchings ab, was durch die ansteigende k_{12} -Rate begründet ist.

Die spektralen Eigenschaften einzelner Monomer M Moleküle in Abbildung 4.13a weisen je nach lokaler Umgebung leicht unterschiedliche energetische Peak-Positionen um $1,71 \text{ eV}$ (725 nm) auf, was in Übereinstimmung mit Photolumineszenz-Messungen an molekularen Ensembles steht¹⁵⁵. Zudem kann die intensitätsabhängige Emissionsrate einzelner Monomer M Moleküle je nach relativer Dipolorientierung zum elektrischen Feldvektor des Anregungslichtes variieren. Für zwei Moleküle ist die untergrundkorrigierte Sättigungskennlinie in Abbildung 4.13b dargestellt. Durch Anpassung der gemessenen Intensitätswerte mit Gleichung 2.49 konnte sowohl für Monomer M in SY-PPV als auch in SPB-02T eine Sättigungsemission von $R_{\infty} = 2250 - 6000 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ sowie eine Sättigungsleistung von $I_S = 15 - 100 \text{ kW/cm}^2$ ermittelt werden. Mit diesem organischen Molekül erreicht man bereits bei niedrigen Anregungsleistungen eine Emissionsrate, welche mehrere Größenordnungen über der von NV-Zentren oder V_{Si} -Defekten liegt und um einen Faktor 3-5 größer ist, als die der molekularen Einzelmolekülreferenzen Terrylen (Tr) und Dibenzoterrylen (DBT)¹⁸⁴. Dies ist auf die hohe Absorption

und die kurze Lebensdauer in Kombination mit einer hohen Fluoreszenz-Quantenausbeute zurückzuführen und unterstreicht das hohe Potential dieses Moleküls als Einzelphotonenquelle im NIR-Bereich, z. B. für Telekommunikationsanwendungen.

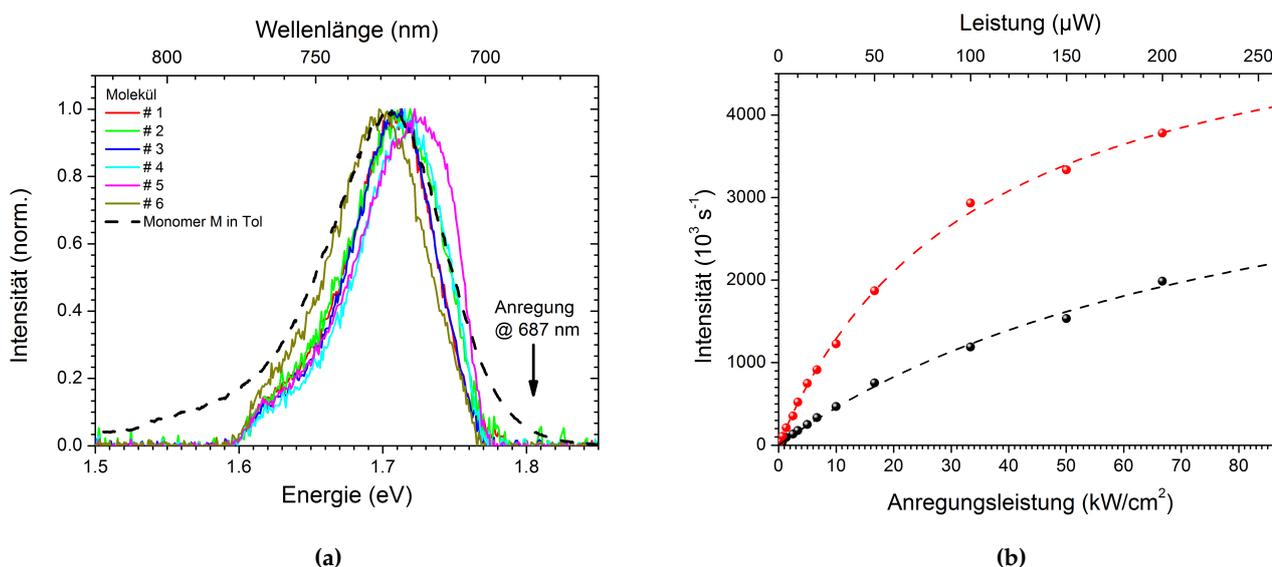


Abbildung 4.13: Einfluss der molekularen Umgebung sowie der Orientierung eines einzelnen Moleküls auf dessen Emissionseigenschaften: (a) Verteilung der spektralen Charakteristik einzelner Moleküle im Vergleich zu einem Ensemble. (b) Sättigungsemissionen von bis zu $6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ für einzelne Moleküle in den beiden verwendeten Polymer-Matrizen.

Zur experimentellen Bestimmung der Fluoreszenz-Lebensdauer t_{21} des angeregten Singulett-Zustands S_1 wurden intensitätsabhängige Korrelationsmessungen im ns-Bereich durchgeführt und mit einem Zwei-Niveau-System modelliert. Moleküle, die bei hohen Anregungsleistungen ein Bunching auf dieser Zeitskala zeigten, wurden dabei vernachlässigt. Aus dem exponentiellen Verlauf der Antibunching Charakteristik kann mithilfe von Gleichung 2.30 die Rate $k_f = k_{12} + k_{21}$ ermittelt werden. In Abbildung 4.14 (a) ist diese Rate in Abhängigkeit von der Anregungsleistung exemplarisch für zwei Moleküle dargestellt. Die Extrapolation gemäß Gleichung 2.31 ermöglicht die Bestimmung der Fluoreszenz-Rate k_{21} sowie des molekularen Wechselwirkungsquerschnitts σ . Um einen repräsentativen Wert für k_{21} und σ zu erhalten, wurde diese Extrapolation für 12 bzw. 15 Moleküle durchgeführt und die ermittelten Werte als Häufigkeitsdiagramm in den Abbildungen 4.14 (b) und (c) dargestellt. Die Anpassung des Histogramms mit einer Gaußverteilung liefert einen molekularen Wechselwirkungsquerschnitt von $\sigma = (4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und eine Zerfallsrate von $k_{21} = (3,25 \pm 0,02) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, was einer Lebensdauer des angeregten Zustands von $t_{21} = 3,1 \text{ ns}$ entspricht.

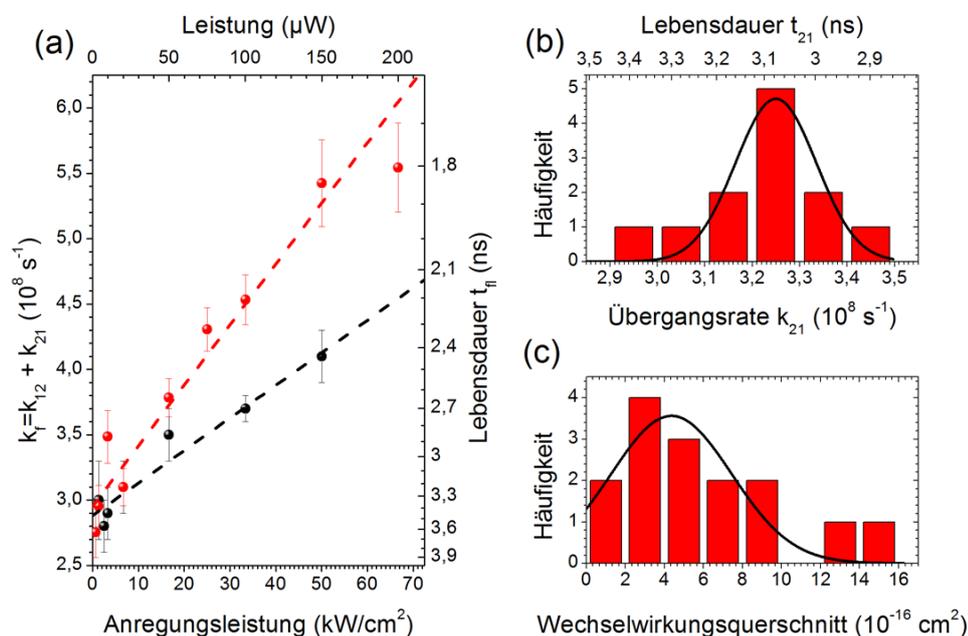


Abbildung 4.14: (a) Funktionale Abhängigkeit der ermittelten Rate $k_f = k_{12} + k_{21}$ von der Anregungsleistung. Extrapolation und Statistik (b) der Fluoreszenz-Lebensdauer k_{21} und (c) des molekularen Wechselwirkungsquerschnitts σ .

Der Absorptionsquerschnitt kann alternativ über den Extinktionskoeffizienten ϵ aus Abbildung 3.8b mit Gleichung

$$\sigma = 1000 \cdot \ln(10) \cdot \frac{\epsilon}{N_A} \quad (4.10)$$

ermittelt werden. Dies liefert für eine Anregungswellenlänge von 687 nm (1,81 eV) einen Absorptionsquerschnitt von $\sigma = 3,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, der in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus intensitätsabhängigen Korrelationsmessungen steht.

Bei der Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Monomer M im ns-Bereich konnte kein Unterschied zwischen den beiden verwendeten Polymer-Matrizen festgestellt werden. Um dies hinsichtlich der Triplett-Dynamik von Monomer M zu untersuchen, wurden intensitätsabhängige Korrelationsmessungen an einzelnen Molekülen auf der μs -Skala durchgeführt. Dies ist in Abbildung 4.15a für Leistungen von 4 μW bis 100 μW dargestellt. Wie zu erkennen ist, verschiebt sich die Triplett-Kinetik mit zunehmender Leistung zu kürzeren Zeiten, was das gelegentlich in den Korrelationsmessungen bei hohen Anregungsleistungen auftretende Bunching im ns-Bereich erklärt. Dies lässt den Schluss zu, dass die Population bzw. Depopulation des nicht-strahlenden Triplett-Zustands eine Korrelation mit dem Anregungsprozess aufweist. Zur Untersuchung dieses Sachverhalts wurden die Korrelationsmessungen mit Gleichung 2.32 angefitet, um die charakteristische Abklingrate λ und den Kontrast C zu bestimmen. Diese mono-exponentielle Gleichung ist gültig unter der Annahme, dass das Intersystem-Crossing aus dem angeregten Singulett-Zustand vorzugsweise durch ein effektives Triplett-Sublevel beschrieben werden kann⁶⁵. Bei Raumtemperatur finden die Übergänge zwischen

den drei Triplet-Subniveaus auf einer Zeitskala unterhalb der experimentellen Zeitaufösung statt, wodurch diese Beschreibung gerechtfertigt ist¹⁸⁵. Die Triplet-Depopulation k_{31} lässt sich aus Gleichung 2.34 ermitteln. In analoger Vorgehensweise zur Bestimmung der Übergangsrate k_{21} wurde die Triplet-Depopulation intensitätsabhängig für mehrere Moleküle gemessen und über eine Häufigkeits-Verteilung ermittelt, wie es in Abbildung 4.15b exemplarisch für Monomer M Moleküle in SY-PPV dargestellt ist.

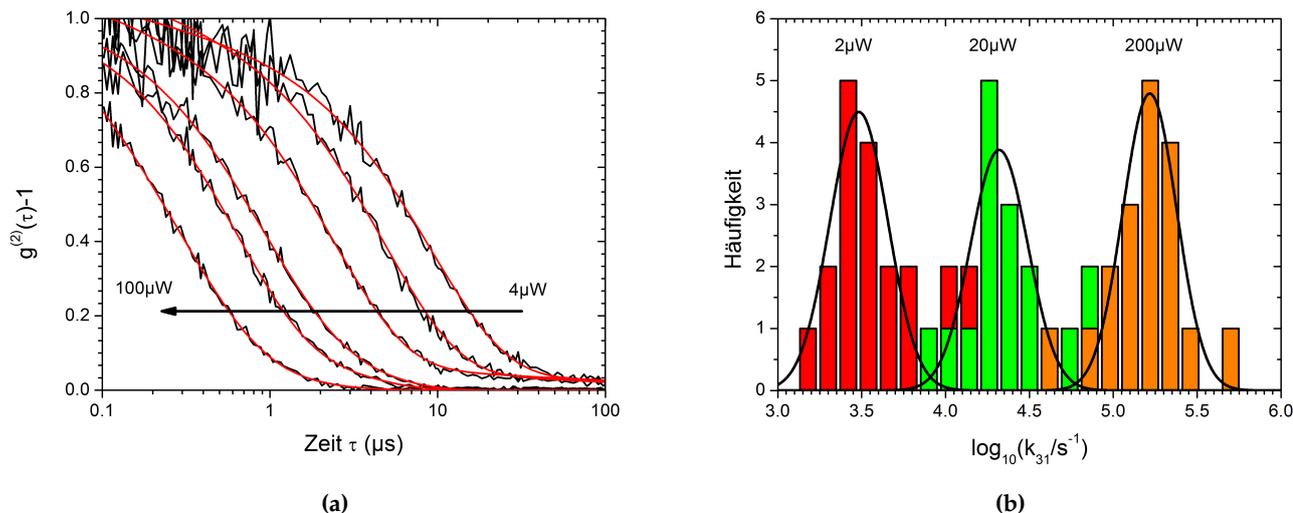


Abbildung 4.15: Bestimmung der Triplet-Dynamik: (a) Korrelation im μs -Bereich. (b) Eine statistische Darstellung zeigt eine Zunahme der Triplet-Depopulationsrate k_{31} mit ansteigender Anregungsleistung.

Im Gegensatz zu den meisten organischen Molekülen, bei denen die Triplet-Depopulation eine konstante Rate aufweist^{61,128,185}, besitzt das Molekül Monomer M eine mit steigender Anregungsleistung zunehmende Triplet-Depopulation. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits an Terrylen Molekülen in p-Terphenyl Kristallen beobachtet und einem optisch induzierten Übergang $T_1 \rightarrow T_N$ aus dem ersten Triplet-Zustand T_1 in höhere Triplet-Zustände T_N zugeschrieben, gefolgt von einem Intersystem-Crossing $T_1 \rightarrow S_1$ zurück in den ersten angeregten Singulett-Zustand^{72,73}. Ebenso kann eine Ionisierung des Moleküls durch den Übergang des in höhere Triplet-Zustände angeregten Elektrons auf einen benachbarten Elektronenakzeptor stattfinden und damit ein Photobleichen induzieren. Dieser Depopulationskanal des Triplet-Zustands T_1 ist proportional zur eingestrahltten Anregungsleistung I gemäß

$$k'_{31} = k_{31} + \frac{\beta}{h\nu} \cdot I \quad , \quad (4.11)$$

wobei k_{31} der Rate des intensitätsunabhängigen Übergangs $T_1 \rightarrow S_0$ in den Grundzustand entspricht und β den Wechselwirkungsquerschnitt der Triplet-Triplet Absorption darstellt. Für das Eintreten dieses in Abbildung 4.16a skizzierten Prozesses muss die Anregungsenergie dem energetischen Abstand der Triplet-Niveaus genügen, was für Monomer M einem Abstand von 1,8 eV entspricht. Die lineare Anpassung der leistungsabhängigen Triplet-Depopulationsraten k'_{31} liefert gemäß Abbildung 4.16b eine gute Übereinstimmung der k'_{31} -Raten von Monomer M

in SY-PPV und SPB-02T und eine identische intensitätsunabhängige Triplet-Depopulationsrate von $k_{31} = (3 \pm 1) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ sowie einen Triplet-Triplet-Wechselwirkungsquerschnitt von $\beta = (3,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$.

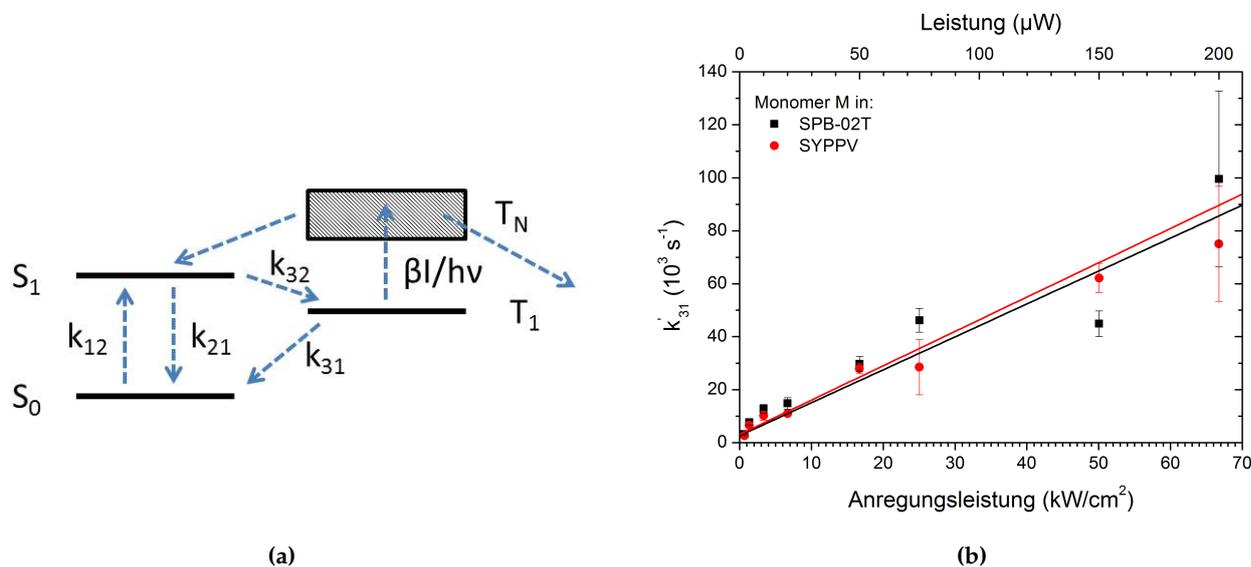


Abbildung 4.16: (a) Term-Schema zur Beschreibung der in (b) gemessenen Intensitätsabhängigkeit der Triplet-Depopulation aufgrund der Anregung in höhere Triplet-Zustände T_N .

Der Querschnitt β ist dabei um mehrere Größenordnungen höher als z. B. bei Terrylen Molekülen. Die Tatsache, dass Monomer M effektiver in höhere Triplet-Zustände T_N angeregt werden kann, liefert in Verbindung mit einer möglichen Ionisierung eine Erklärung für die geringere Photostabilität im Vergleich zu Terrylen erklärt.

Aufgrund der intensitätsabhängigen Depopulation des Triplet-Zustands T_1 kann die Rate k_{23} des Intersystem-Crossings nicht mehr mit Gleichung 2.34 ermittelt werden. Um alternativ eine Abschätzung dieses Übergangs zu erhalten, wird mit Hilfe der Abklingkonstanten λ und des Kontrasts C der Korrelationsfunktionen aus Abbildung 4.15a die mittlere Verweildauer τ_{an} berechnet, die beschreibt, wie lange das Systems den Anregungs-Emissionszyklus $S_0 \leftrightarrow S_1$ durchläuft, bis ein Spinflip in den ersten angeregten Triplet-Zustand T_1 stattfindet. Diese kann folgendermaßen berechnet werden¹⁸⁶:

$$\tau_{an} = \frac{1 + C^{-1}}{\lambda} \quad (4.12)$$

Mit dieser Gleichung kann für jedes Molekül eine individuelle mittlere Verweildauer im Anregungs-Emissionszyklus berechnet werden. Mittels dieser Zeit kann die Anzahl der emittierten Photonen über $N_{an} = \tau_{an} \cdot R(I)$ bestimmt werden, wobei $R(I)$ der Emissionsrate entspricht¹⁸⁷. Die Effizienz des Intersystem-Crossing Prozesses Y_{ISC} kann durch

$$Y_{ISC} = \frac{\eta_{Det} \phi_{PL}}{N_{an}} \quad (4.13)$$

berechnet werden, wobei η_{Det} die Detektionseffizienz des optischen Aufbaus und ϕ_{PL} die Fluoreszenz-Quantenausbeute repräsentiert¹⁸⁸. In Bezugnahme auf Kapitel 3.4.2 und 3.2.3 wur-

den für diese Parameter Werte von $\eta_{Det} = 0,01$ und $\phi_{PL} = 0,59$ angenommen. Aus der Definition der Intersystem-Crossing Effizienz $\gamma_{ISC} = k_{23}/(k_{21} + k_{23})$ lässt sich daher die k_{23} Rate eines jeden Moleküls ermitteln. Die Häufigkeitsverteilung dieser Rate ist in Abbildung 4.17 für alle vermessenen Moleküle dargestellt, wobei eine Intensitätsabhängigkeit und Einflüsse der unterschiedlichen Matrizen vernachlässigt wurden. Die gauß-förmige Häufigkeitsverteilung liefert eine mittlere Intersystem-Crossing Rate von $k_{23} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht einer Intersystem-Crossing Effizienz von 0,04%.

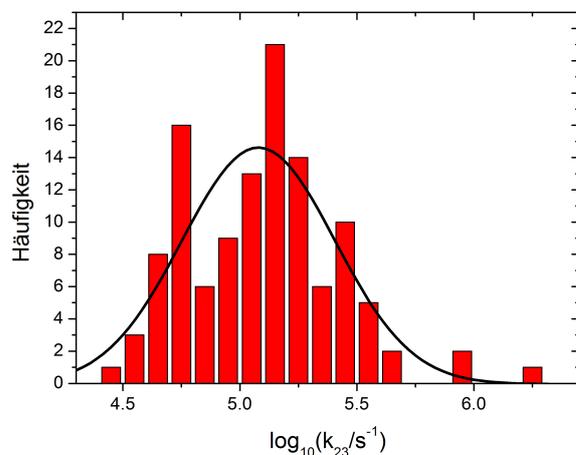


Abbildung 4.17: Statistische Verteilung der Intersystem-Crossing-Rate k_{23} .

Zusammen mit der Rate des optischen Übergangs k_{21} lässt sich die Fluoreszenzlebensdauer $t_{fl} = 1/(k_{21} + k_{23})$ berechnen. Aufgrund der drei Größenordnungen schnelleren strahlenden Übergangs $S_1 \leftrightarrow S_0$ unterscheidet sich die berechnete Fluoreszenzlebensdauer von $t_{fl} = 3,1 \text{ ns}$ nur marginal von der des optischen Übergangs t_{21} . Dieses Ergebnis ist in sehr guter Übereinstimmung mit Ensemble-Messungen des Moleküls in Lösung, wobei Fluoreszenz Zerfallszeiten von $(3,1 \pm 0,7) \text{ ns}$ festgestellt wurden¹⁸⁹.

Die Bestimmung der photophysikalischen Parameter, welche in Tabelle 4.5 zusammengefasst sind, liefert eine zusätzliche Erklärung für die ungewöhnlich hohen Sättigungsemissionen, welche in dieser Arbeit gemessen wurden. Nimmt man eine intensitätsunabhängige Triplett-Depopulationsrate von $k_{31} = 3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ an, ergibt sich mit Gleichung 2.51 eine Sättigungsemission in der Größenordnung von $R_{\infty}^{exp} = 10^5 \text{ counts/s}$. Aufgrund der intensitätsabhängigen Triplett-Triplett Übergänge kann der erste angeregte Triplett-Zustand effektiver entvölkert werden, und das System verbleibt kürzere Zeit im Dunkelzustand. Aufgrund der Erhöhung der effektiven Depopulation des T_1 -Zustands durch den Übergang $T_1 \rightarrow T_N \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ auf $k_{31} \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$ ergibt sich somit eine Sättigungsintensität im Bereich von 10^6 counts/s .

k_{21} (10^8 s^{-1})	t_{21} (ns)	σ (10^{-16} cm^2)	k_{31} (10^3 s^{-1})	β (10^{-19} cm^2)	k_{23} (10^5 s^{-1})	Y_{ISC} (%)
$3,25 \pm 0,02$	$3,1 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,6$	3 ± 1	$3,7 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,2$	$0,04 \pm 0,01$

Tabelle 4.5: Photophysikalische Parameter von Monomer M.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen zur Photostabilität und zur Photophysik von Monomer M wird in Kapitel 7 der Einfluss von Ladungsträgern in der unmittelbaren Umgebung des Moleküls auf dessen optisches Verhalten untersucht.

4.4 Phosphoreszenter Iridium-Komplex pDIr

Im Gegensatz zu Monomer M zeichnet sich der hier untersuchte Iridium-Komplex pDIr durch die Erzeugung eines Photons aus dem Zerfall des Triplett-Zustandes T_1 in den Singulett-Grundzustand S_0 bei gleichzeitiger Spinänderung aus. Diese Tatsache ist für eine elektrisch stimulierte Einzelphotonenemission von entscheidender Bedeutung, da injizierte Ladungsträger aufgrund ihrer Spin-Statistik zu 75% ein Triplett-Exziton formieren, welches bei fluoreszenten Emitttern einen langlebigen Dunkelzustand darstellt. In diesem Kapitel wird geprüft, ob sich der von der Arbeitsgruppe Lambert (Organische Chemie der Universität Würzburg) zur Verfügung gestellte Iridium Farbstoff prinzipiell als optisch anregbare Einzelphotonenquelle eignet.

Da aufgrund der Phosphoreszenz ein langlebiger Zustand mit einer Lebensdauer von ca. $1,7 \mu\text{s}$ vorliegt (Ensemblemessung AG Lambert), ist mit einer geringen detektierbaren Zählrate zu rechnen. Diese kann aus der Lebensdauer, der Quanteneffizienz von 1,6% und der Detektionseffizienz des Mikroskops zu $I = 0,016 \cdot 0,01 / (1,675 \cdot 10^{-6} \text{ s}) \approx 100 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt im Bereich des Dunkelrauschens der APDs. Da die Lebensdauer und die Quanteneffizienz des Ir-Komplexes in Lösung gemessen wurden, kann das Dotieren in einen Polymerfilm zu abweichenden Werten führen, welche eine Detektion begünstigen.

In Abbildung 4.18 ist ein Intensitätsbild von pDIr in PMMA bei einer Laserleistung von $1 \mu\text{W}$ dargestellt, in dem sich einzelne, beugungsbegrenzte Spots deutlich von Untergrund abheben.

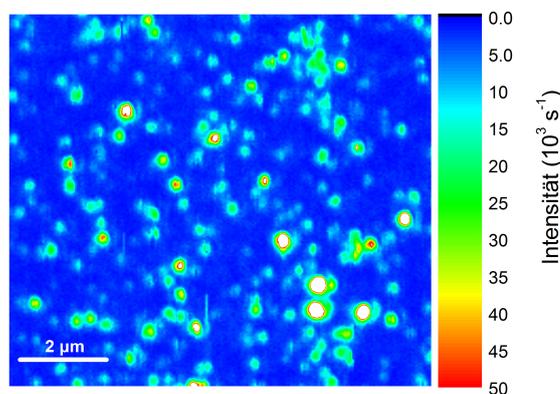


Abbildung 4.18: Intensitätsbild eines mit pDIr dotierten PMMA Films zeigt beugungsbegrenzte Intensitätsmaxima, welche von einzelnen Molekülen stammen könnten.

Die unterschiedlichen Intensitäten der einzelnen Spots lassen vermuten, dass es sich bei ihnen um Agglomerate handelt, die beim Trocknen des PMMA Films durch den Zusammenschluss einzelner pDIr Moleküle entstehen. Bereiche mittlerer Intensität könnten einzelnen, in der Matrix verteilten pDIr Molekülen entsprechen.

Die Analyse des Sättigungsverhaltens in Abbildung 4.19a ergab eine typische intensitätsabhängige Emissionscharakteristik einzelner Moleküle. Dabei wurden mit Gleichung 2.49 Sättigungsemissionen im Bereich von $5,5-7,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und Sättigungsleistungen von ca. $1,2 \text{ kW/cm}^2$ gemessen. Exemplarisch ist die Zeitspur eines hellen Spots in Abbildung 4.19b abgebildet und zeigt eine konstante Emission, bis ein abruptes Einbrechen, vermutlich durch Photobleaching, eintritt.

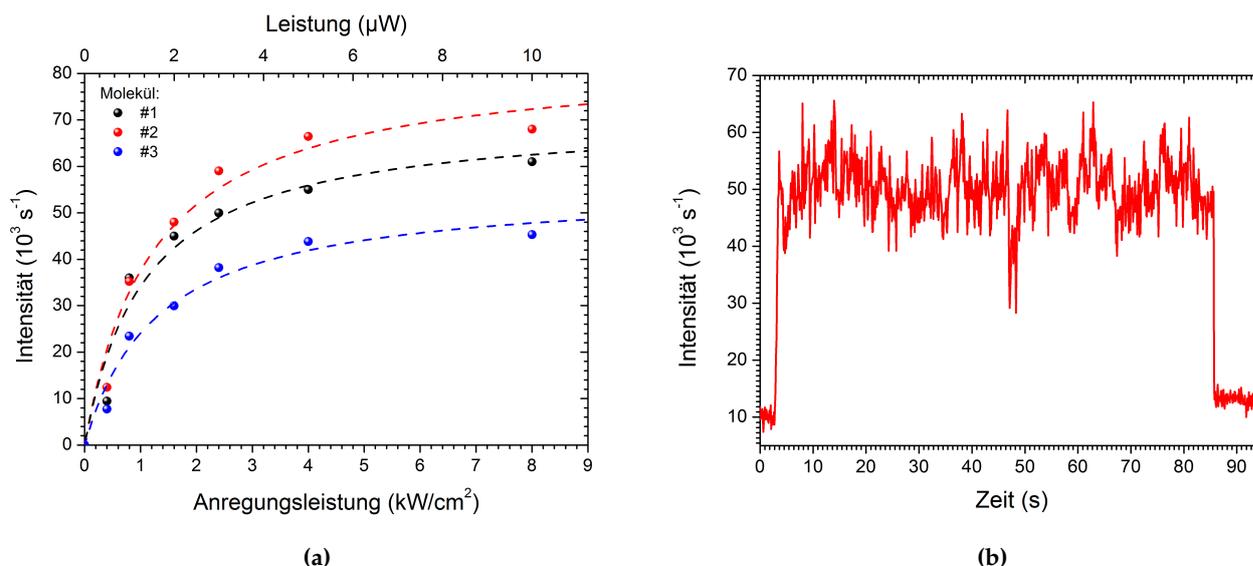


Abbildung 4.19: Analyse beugungsbegrenzter Spots an pDIr in PMMA: (a) Intensitätsabhängige Emission, mit Sättigungsemissionen im Bereich zwischen $5,5-7,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, sowie (b) zeitlich konstanter Emissionsverlauf mit abruptem Einbrechen deuten auf die Existenz einzelner pDIr-Moleküle hin.

Diese, auf das Vorliegen einzelner molekularer Quantensysteme hindeutenden Anzeichen, wurden durch Korrelationsmessungen überprüft. Dabei wurden mehrere Spots vermessen, deren Korrelationsfunktion mit μs -Auflösung jedoch stets ein Bunching-Verhalten zeigte, wie es in Abbildung 4.20a abgebildet ist. Die detektierten Spots können daher eher von Molekül-Formationen stammen, die eine Lebensdauer unterhalb des erwarteten Bereichs von $1-2 \mu\text{s}$ zeigen. Um dies zu analysieren wurden Korrelationsmessungen auf der ns-Skala durchgeführt, welche keine korrelierten Eigenschaften des detektierten Lichts ergaben. Dies deutet darauf hin, dass die Photonen aus der Agglomeration mehrerer pDIr-Emitter mit einer Zerfallsdauer im μs -Bereich stammen. Ein Häufigkeitsdiagramm der an unterschiedlichen Spots gemessenen Zerfallszeiten mit einem Maximum bei $5 \mu\text{s}$ ist in Abbildung 4.20b dargestellt.

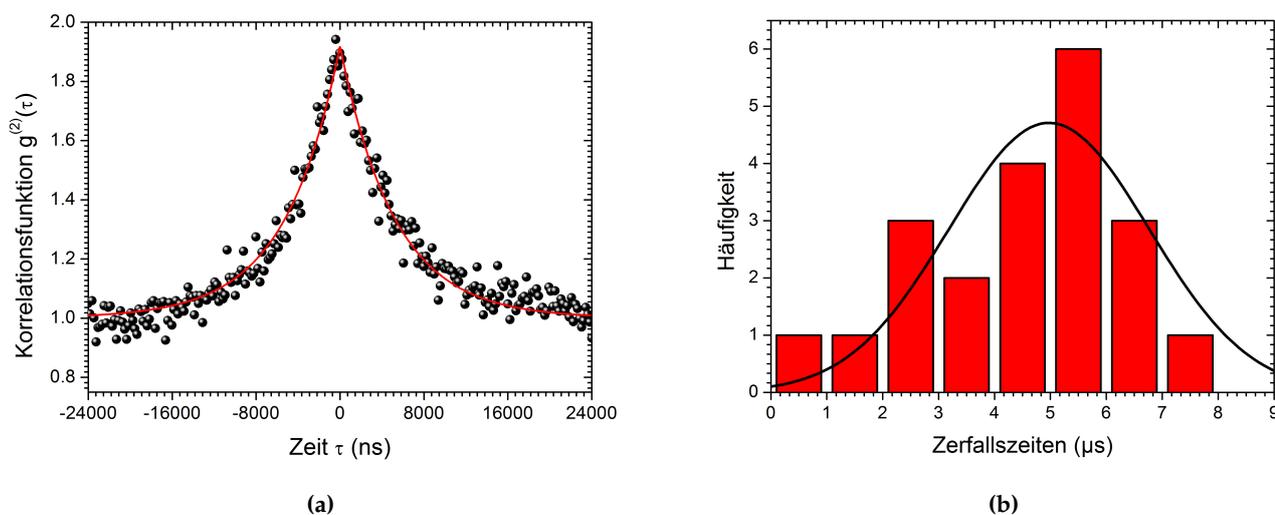


Abbildung 4.20: (a) Korrelationsmessungen weisen eine Bunching-Charakteristik mit einer (b) statistischen Verteilung der Zerfallszeit um $5 \mu\text{s}$ auf.

Um die spektrale Signatur der detektierten Intensitätsmaxima zu analysieren, wurden Proben mit unterschiedlichem Dotierungsgrad untersucht und sind in Abbildung 4.21a zusammengefasst. Dabei stellte sich heraus, dass die spektrale Emission bis zu einem Dotierungsgrad von 10^{-2} wt% unverändert bleibt und eindeutig dem pDIr-Komplex zuzuordnen ist, welcher bei 675 nm und damit verglichen mit Messungen an pDIr in einer Acetonitril-Lösung leicht blauverschoben emittiert, was für die Bildung von H-Aggregaten spricht. Ab einer Dotierung von 10^{-3} wt% treten in der Probe räumlich isolierte Intensitätsmaxima auf, deren Emissionsbereich zwischen $550\text{-}600 \text{ nm}$ liegt. Bei den in der Probe auftretenden hellen Spots handelt es sich demnach nicht um den pDIr-Komplex, sondern vermutlich um Verunreinigungen, die bei niedrigen pDIr-Konzentrationen in Erscheinung treten und das Emissionsverhalten dominieren. Dies kann durch spektrale Messungen des Untergrunds bestätigt werden, welche eine Signatur bei 675 nm aufweisen. Dies wird aus dem spektralen Vergleich einer mit 10^{-3} wt% dotierten und einer mit 10^{-2} wt% pDIr dotierten Probe in Abbildung 4.21b deutlich. Aus diesem Grund wurden Messungen von pDIr dotierten PMMA-Filmen mit einem 700 nm Langpass-Filter durchgeführt, um gezielter die Emission des pDIr-Komplexes zu detektieren. Jedoch traten aufgrund der kleinen Quanteneffizienz des strahlenden Übergangs und dessen langer Lebensdauer keine räumlichen Intensitätsmaxima auf, die sich vom Hintergrund unterscheiden ließen, so dass eine Messung an einzelnen pDIr-Molekülen damit unzugänglich ist.

Die Messungen an dem pDIr-Triplett-Komplex unterstreichen die enorme Bedeutung einer ausreichend hohen Quanteneffizienz des strahlenden Übergangs für die konfokale Mikroskopie an phosphoreszierenden Einzel-Emittern. Aufgrund des Bandgap-Gesetzes, welches eine Abnahme der Quanteneffizienz des radiativen Zerfalls mit sinkendem energetischen Abstand der beteiligten Energieniveaus voraussagt¹⁹⁰, ist der untersuchte Ir-Komplex mit einem Emis-

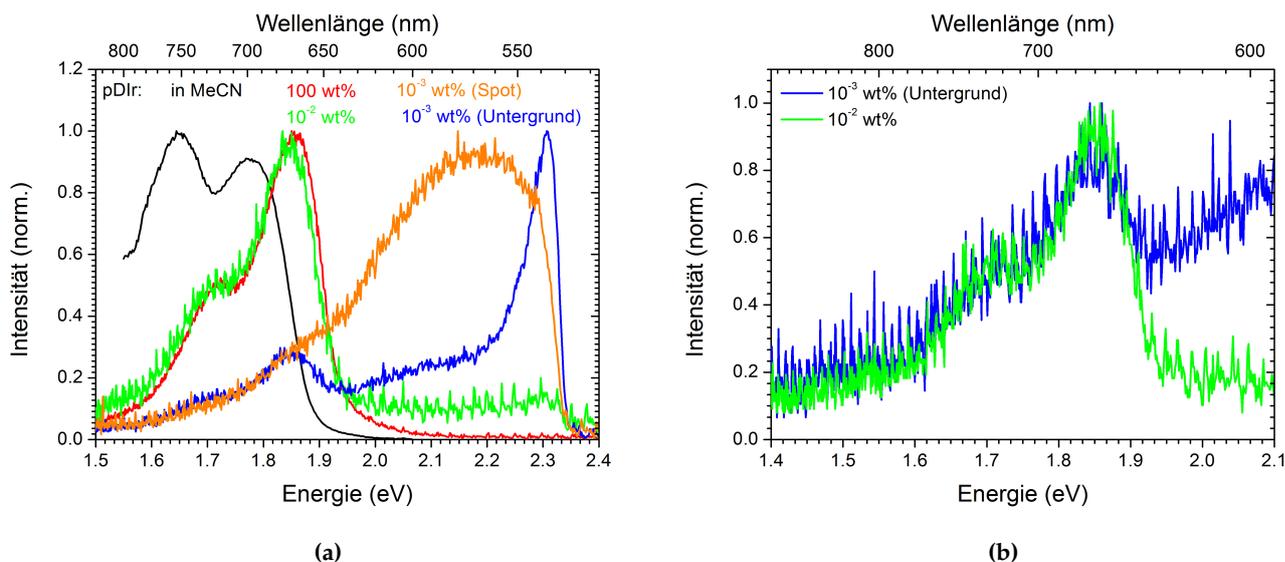


Abbildung 4.21: Spektrale Messungen in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration: (a) Bis zu einer Dotierung von 10^{-2} wt% ist das Spektrum unverändert. Ab 10^{-3} wt% heben sich einzelne Intensitätsmaxima vom Untergrund ab, die jedoch eine andere spektrale Charakteristik aufweisen. (b) Ein Vergleich der spektralen Hintergrundemission einer 10^{-3} wt% dotierten Probe mit dem Signal einer 10^{-2} wt% Probe weist eine vergleichbare Charakteristik bei 1,85 eV auf. Dies deutet darauf hin, dass die auftretenden Intensitätsmaxima nicht von pDlR-Molekülen stammen.

sionsbereich zwischen 1,6-1,9 eV nicht als Einzelphotonen-Emitter geeignet. Ir-Komplexe wie $Ir(ppy)_3$, $Ir(piq)_3$ und $Ir(btp)_2acac$ konnten, trotz ähnlich langer Lebensdauer wie pDlR, aufgrund ihrer hohen Quanteneffizienz ($\phi_{PL} \geq 40\%$) erfolgreich als nicht-klassische Emittter mit einer Emission bei 500 bzw. 600 nm bestätigt werden^{125,126,159}. Anhand der beiden zuletzt genannten Emittter konnte auch bereits die elektrisch stimulierte Einzelphotonen-Emission erfolgreich demonstriert werden^{125,126}.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die für die Emission einzelner Photonen verantwortliche Photophysik verschiedener Materialsysteme bei Raumtemperatur analysiert und beschrieben. Für jedes Materialsystem konnte durch Korrelationsmessungen der quantenmechanische Charakter des Emissionszentrums nachgewiesen werden. Der große Vorteil von kristallinen Einzelphotonquellen, wie NV Zentren oder Defekten in Siliziumcarbid, ist ihre Robustheit gegen optisch induziertes Photobleaching. Jedoch ist bei der Einzelphotonenemission die Beteiligung von mindestens drei Energie-Niveaus zu berücksichtigen, was eine Beschreibung dieses Prozesses im Vergleich zu organischen Molekülen wesentlich komplizierter gestaltet.

Die Photostabilität organischer Moleküle ist durch entsprechende Prozessierungen in einem Maßstab gewährleistet, der sie ausreichend gegen Photobleaching schützt und eine Untersuchung der Emissionscharakteristik ermöglicht. Aus technologischer Sicht ist die Implementierung von organischen Molekülen als Einzelphotonen-Quelle vergleichsweise einfach, da hier keine Bestrahlung zur Erzeugung von Defekten notwendig ist und sie durch nasschemische Verfahren direkt in dünne Schichten implementiert werden können. Darüber hinaus wird die Effizienz einer Einzelphotonenquelle durch die Emissionsrate und Quanteneffizienz des entsprechenden Emitters bestimmt¹⁹¹. Da sich die Quanteneffizienzen des strahlenden Übergangs der untersuchten Systeme in einer ähnlichen Größenordnung befinden, kann eine erhöhte Emissionsrate zur effizienteren Datenübertragung genutzt werden. Aufgrund der kurzen Lebensdauer von 3,0 ns des angeregten Zustands von Monomer M, ermöglicht dieses ausgesprochen hohe Sättigungsemissionen in der Größenordnung von 10^6 s^{-1} .

Die Helligkeit der in diesem Kapitel untersuchten Defekte in Diamant und Siliziumcarbid ist intrinsisch durch die kurzen Lebensdauern der nichtstrahlenden Zustände begrenzt und kann nur mit großem technischen Aufwand (Mikrokavitäten oder Solid-Immersion Linsen) gesteigert werden.

Im Hinblick auf die elektrisch generierte Einzelphotonenemission sind besonders phosphoreszente Metallkomplexe als potentielle Kandidaten zu nennen. Die Untersuchungen an dem in dieser Arbeit verwendeten Iridium-Komplex pDIr zeigen dabei die entscheidende Bedeutung einer hohen Quanteneffizienz des strahlenden Übergangs auf.

5 Flüssigprozessierte organische Leuchtdioden (OLEDs)

Seit Realisierung der Elektrolumineszenz basierend auf molekularen und polymeren Dünnschichten^{192,193} Ende der 1980er Jahre haben sich *organische Leuchtdioden (OLEDs)* mittlerweile zur Marktreife entwickelt. Diese Bauteile sind heutzutage in vielen Konsumgütern wie Smartphones und Smart-TVs zu finden¹⁹⁴ und gelten zudem als Beleuchtungsmaterial der Zukunft¹⁹⁵. Neben kleinen organischen Molekülen, die unter Vakuumbedingungen verdampft werden können, sind organische Polymere ein Schwerpunkt der Forschung. Diese können naschemisch aus der Lösung prozessiert werden und ermöglichen daher eine kostengünstige Herstellung von großflächigen Bauteilen¹⁹⁶.

Neben der weit verbreiteten *Rotationsbeschichtung* ist vor allem die flächige Beschichtung durch das *Druckverfahren* (engl.: *Inkjet-Printing*) eine alternative Herstellungstechnik. Diese ermöglicht die lokale Deposition von organischen Polymeren, ohne dabei auf lithographische Strukturierungsverfahren zurück zu greifen. Darüber hinaus ist der Materialverbrauch auf ein Minimum beschränkt, was einen besonderen Vorteil gegenüber der Rotationsbeschichtung darstellt^{197,198}. Die Herstellung gedruckter OLEDs und weiterer elektronischer Bauelemente wie organische Transistoren (OFETs) und organische Solarzellen (OPV) aus Polymeren wurde bereits demonstriert¹⁹⁷⁻²⁰².

Eine relativ neue Methode basiert auf der Strukturierung organischer Isolatoren durch Lösungsmittel-Tropfen, die durch den Druckprozess in geringen Volumina lokal abgeschieden werden. Diese Technik des sog. *Inkjet-Etchings* nutzt die ätzende Wirkung des Lösungsmittels, wodurch eine Dünnschicht lokal entfernt wird^{170,203,204}. Aufgrund der Entnetzungeigenschaften lagert sich das gelöste Polymer während der Verdampfung des Lösungsmittels an den Randbereich ab. Dieser Effekt wird als Kaffee-Ring-Effekt bezeichnet¹⁶⁹ und ermöglicht die Herstellung von OLEDs, OFETs und Linsen mit Mikrometer-Abmessungen^{171,205-207}.

In diesem Kapitel werden organische Leuchtdioden untersucht, die mittels Rotationsbeschichtung, Inkjet-Printing und Inkjet-Etching prozessiert wurden.

5.1 Rotationsbeschichtung

Mittels Rotationsbeschichtung wurden OLEDs bestehend aus den Polymeren SY-PPV bzw. SPB-02T, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, hergestellt. In den Abbildungen 5.1a und 5.1b sind die EL-Spektren bei Spannungen zwischen 3 V und 8 V dargestellt. Da SY-PPV längere Ketten-einheiten aufweist als SPB-02T, emittiert es in einem langwelligeren Bereich. Bei der Emission von SPB-02T sind die vibronischen Übergänge wesentlich stärker ausgeprägt, was auf einen hohen Anteil an intermolekularen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Polymerketten hindeutet. Dieser Effekt entsteht durch die Unordnung innerhalb des Polymerfilms, was zu angeregten, intermolekularen Singulett-Zuständen führt, deren strahlender Zerfall eine geringere Effizienz als der von intramolekularen Exzitonen aufweist²⁰⁸. In SPB-02T Filmen findet daher eine verstärkte Aggregation statt, welche aber durch andere Lösungsmittel oder Konzentrationen wieder aufgehoben werden kann.

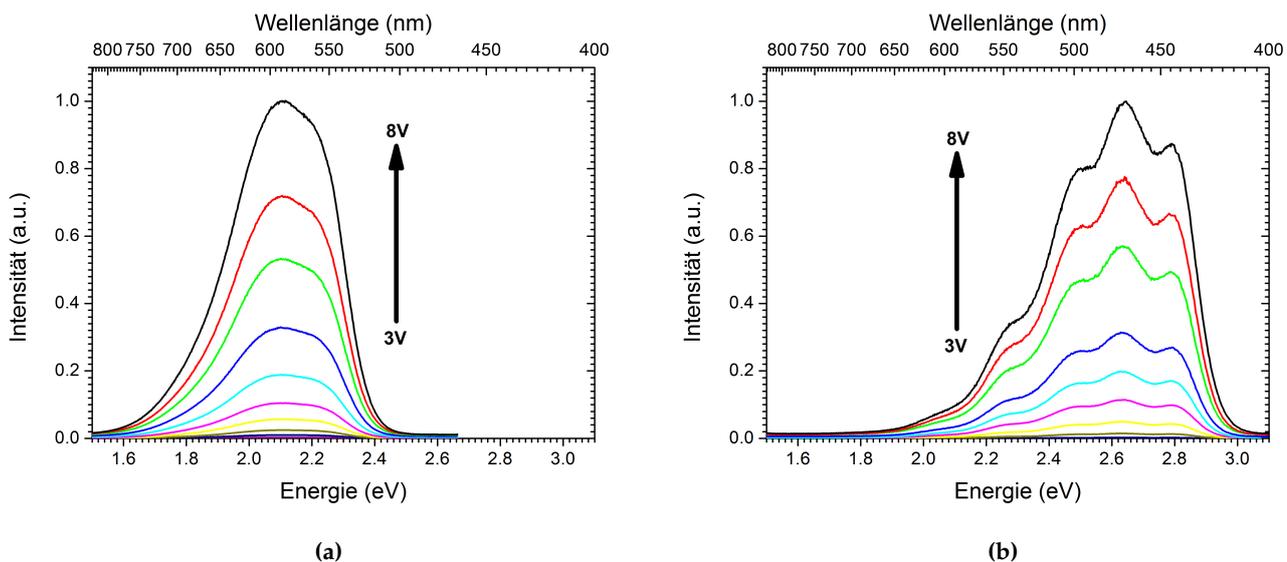


Abbildung 5.1: Elektrolumineszenz-Spektren von OLEDs basierend auf den Polymeren (a) SY-PPV und (b) SPB-02T.

Diese Vermutung wird durch die geringeren Intensitäten im Verlauf der Elektrolumineszenz von SPB-02T gegenüber SY-PPV in Abbildung 5.2a bestärkt.

Die Lichtemission tritt bei der sog. *Onset-Spannung* U_{onset} ein. Für SY-PPV und SPB-02T diese 2,6 V bzw. 3,2 V. Anhand der $j(U)$ -Kennlinie ist zu erkennen, dass ab der sog. *Turn-On-Spannung* U_{to} von 1,8 V für SY-PPV bzw. 2,4 V für SPB-02T ein ambipolarer Stromtransport einsetzt. Wie in Abbildung 5.2b zu sehen ist, tritt für niedrige Spannungen eine lineare Abhängigkeit der Stromdichte auf, was einem Ohm'schen Verlauf entspricht. Ab dem Einsetzen des bipolaren Stromflusses nimmt die Stromdichte in der OLED über mehrere Größenordnungen zu, wobei v. a. die Anwesenheit von Fallenzuständen für Elektronen den Verlauf prägt. Dieser kann durch Gleichung 2.59 angenähert werden, was eine Abschätzung der Ladungsträgerbeweglichkeit ermöglicht.

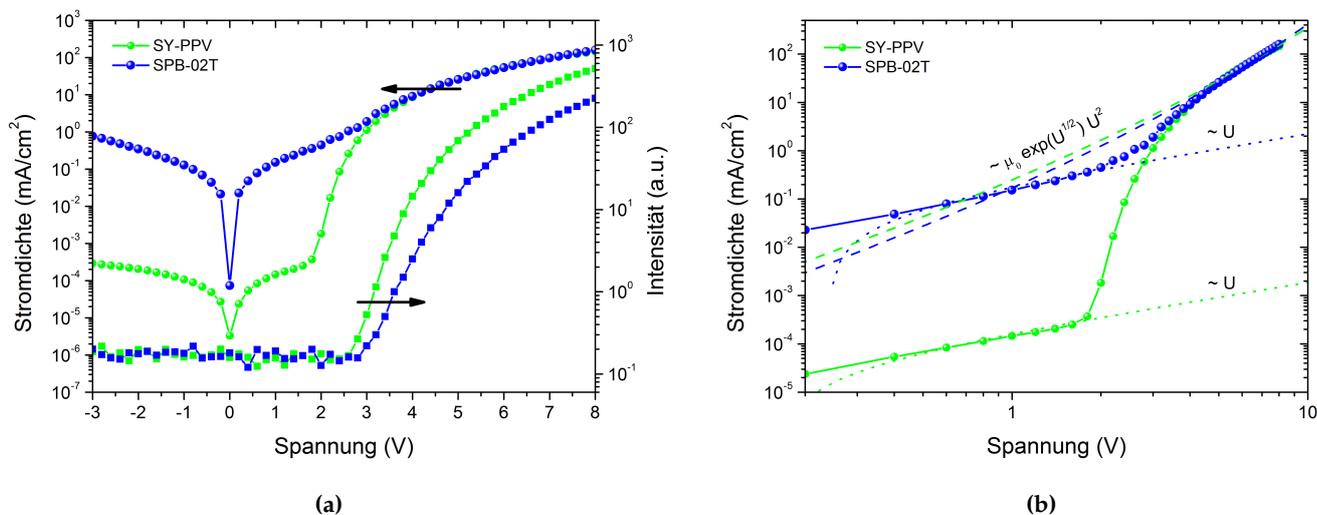


Abbildung 5.2: (a) $j(U)$ - und $I(U)$ -Kennlinien von SY-PPV- und SPB-02T-OLEDs sowie (b) $j(U)$ -Kennlinie in doppellogarithmischer Auftragung.

Für die beiden verwendeten Polymere SY-PPV und SPB-02T erhält man über Löcher und Elektronen gemittelte *Nullfeld-Beweglichkeiten* μ_0 von $(5,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-8}$ bzw. $(9,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ sowie eine elektrische Feldabhängigkeit γ von $3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $4 \cdot 10^{-3} (\frac{\text{cm}}{\text{V}})^{1/2}$, was Literaturwerten für die beiden Polymere entspricht^{135–138,143,144}. Für viele organische Halbleiter ist die Elektronenbeweglichkeit aufgrund von Fallenzuständen niedriger als die von Löchern, was z. B. durch Verunreinigungen hervorgerufen wird.

Die Quanteneffizienz η , also die Umwandlung von Exzitonen in Photonen, ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Zu deren Bestimmung wurde die Intensität einer SY-PPV OLED spannungs- bzw. stromabhängig in einer Ulbricht-Kugel gemessen. Die Quanteneffizienz einer SPB-02T OLED wurde dem Verhältnis der Intensitätsverläufe aus Abbildung 5.2a entsprechend umgerechnet, um eine Abschätzung zu erhalten. Eine effektive Umwandlung von $\eta = 2,5\%$ entspricht typischen, gemessenen Werten von PPV OLEDs^{209,210}. Wie bereits erwähnt, führt die intermolekulare Wechselwirkung zwischen benachbarten Polymerketten in SPB-02T zu einer Verringerung der strahlenden Rekombination. Diese Tatsache führt zu Quanteneffizienzen, die im Bereich von ca. $\eta = 0,5\%$ liegen.

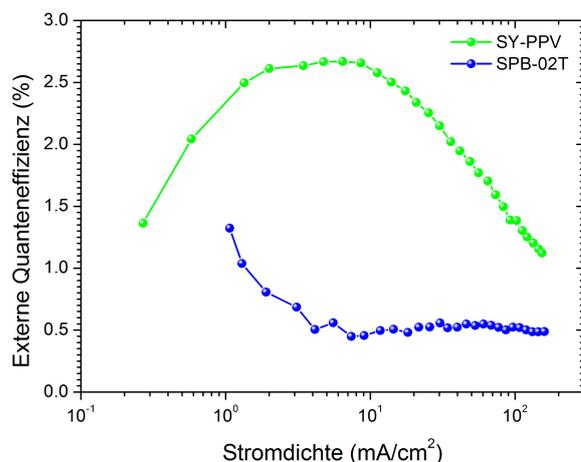


Abbildung 5.3: Quanteneffizienz der hergestellten OLEDs.

Die Abnahme der Quanteneffizienz mit zunehmender Stromdichte ist ein oft beobachtetes Verhalten von organischen Leuchtdioden und wird auf das Quenching von Exzitonen durch Singulett-Singulett-Annihilation, Singulett-Polaron-Annihilation und zunehmende Dissoziation durch das elektrische Feld zurückgeführt²¹¹.

Der Einfluss von Dotierungen kann anhand der Materialkombination von SY-PPV und SPB-02T veranschaulicht werden. Bereits bei geringen Dotierungskonzentrationen von unter 1 wt% SY-PPV in SPB-02T zeigt die Elektrolumineszenz neue spektrale Eigenschaften, wie in Abbildung 5.4 abgebildet.

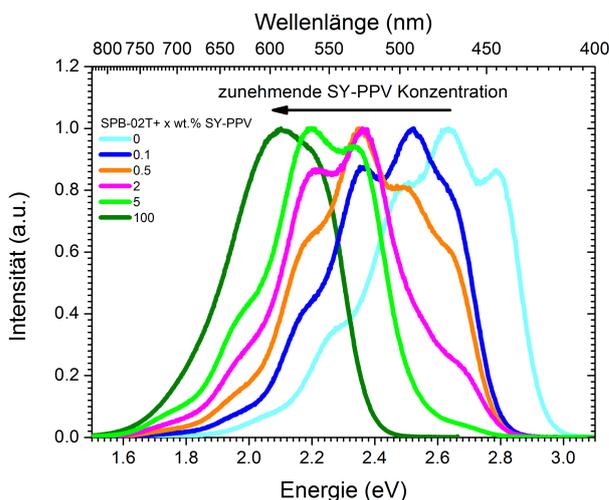


Abbildung 5.4: Einfluss von SY-PPV Dotierungen die Emission von SPB-02T-OLEDs

Aufgrund der energetischen Lage der exzitonen Zustände in SY-PPV innerhalb der Bandlücke von SPB-02T können Ladungsträger während ihres Transports durch die organische Schicht effektiv eingefangen werden und dadurch die strahlende Rekombination der exzitonen Anregungen auf den SY-PPV-Polymerketten hervorrufen. Zusätzlich kann eine Anre-

gung von SY-PPV durch einen FRET-Prozess auftreten, da die Absorption von SY-PPV und die Emission von SPB-02T spektral überlappen. Mit zunehmender Dotierungskonzentration nehmen beide Effekte zu, wodurch der Anteil von SY-PPV an der Gesamtemission ansteigt. Dieses Prinzip wird bei der Herstellung von Weiß-Licht-OLEDs (WOLEDs) ausgenutzt, indem durch gezielte Dotierung von blauen Emittlern mit grünen und roten Farbstoffen durch spektrale Überlagerung weißes Licht erzeugt wird.

5.2 Flächiges Drucken: Inkjet-Printing

Im Gegensatz zur Rotationsbeschichtung ist die Herstellung organischer Dünnschichten mittels Inkjet-Printing experimentell sehr komplex, da die Polymerfilme durch die Koaleszenz der deponierten Tropfen entstehen. Um eine geschlossene und glatte Polymerlage zu erhalten, muss eine Prozessoptimierung hinsichtlich der Druckeinstellungen, Tintenformulierung und Wechselwirkung zwischen Polymertropfen und Substrat erfolgen. Aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung der jeweiligen Faktoren ist die Analyse eines großen Parameterraums durchzuführen, dessen wichtigste Freiheitsgrade in Abbildung 5.5 schematisch gezeigt sind.

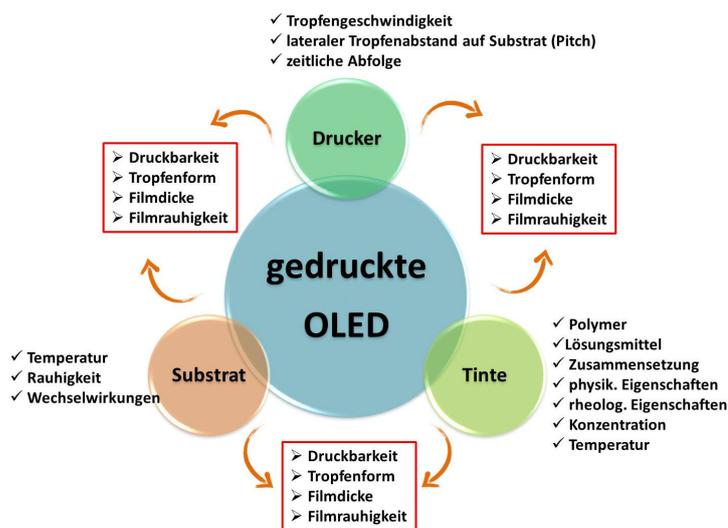


Abbildung 5.5: Parameterraum bei der Bildung organischer Schichten mittels Inkjet-Printing.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde repräsentativ die Bildung von Filmen basierend aus dem Polymer SY-PPV untersucht. Das Hauptaugenmerk lag auf dem Einfluss der Polymertinte. Systematische Untersuchungen der Form gedruckter Tropfen mit unterschiedlichen Polymerkonzentrationen ergaben eine geeignete Ausgangskonzentration von 2 mg/ml. Nach der Verdampfung des Lösungsmittels lagen einzelne, sphärische geformte Polymertropfen vor. Niedrigere Konzentrationen führten zu inhomogenen Materialablagerungen, höhere Konzentrationen sind aufgrund der gesteigerten Viskosität nicht verdruckbar gewesen. Durch die Kombination der zwei Lösungsmittel *Dichlorbenzol* (oDCB) und *Toluol* (Tol) in einem Verhältnis von 70:30 konnten bei einem eingestellten Tropfenabstand von 25 μm geschlossene Schichten erzeugt werden,

deren Rauheit mit $\sigma_{rms} = 1,4$ nm der von aufgeschleuderten Schichten mit $\sigma_{rms} = 0,9$ nm am nächsten kam. Dabei waren insbesondere die physikalischen Eigenschaften von oDCB für die Verdruckbarkeit entscheidend, da das langsame Verdampfen ein Verstopfen der Druckdüsen verhinderte und damit eine Tropfenemission gewährleistete. Die Verwendung von oDCB alleine führt nicht zu glatten Schichten, da aufgrund des Kaffee-Ring-Effekts die Materialablagerung in den Randbereich des Tropfens begünstigt wird. Die Beimischung eines zweiten Lösungsmittels, wie Toluol, mit höherem Dampfdruck unterdrückt diesen Effekt und führt zur Bildung geschlossener Filme mit einer minimalen Rauheit.

Die Elektrolumineszenz-Spektren einer gedruckten SY-PPV OLEDs bei unterschiedlichen Spannungen sind in Abbildung 5.6a dargestellt und weisen im Vergleich zu rotationsbeschichteten OLEDs (siehe Abbildung 5.1) verringerte Anteile von vibronischen Übergängen im langwelligeren Bereich auf. Die zugehörigen $j(U)$ -Kennlinie in Abbildung 5.6b zeigen Schwankungen, welche in Kombination mit der inhomogenen Leuchtfläche (nicht gezeigt) auf die Anwesenheit von restlichem Lösungsmittel hindeuten, welches nicht verdampft ist und somit den Ladungsträgertransport negativ beeinflusst.

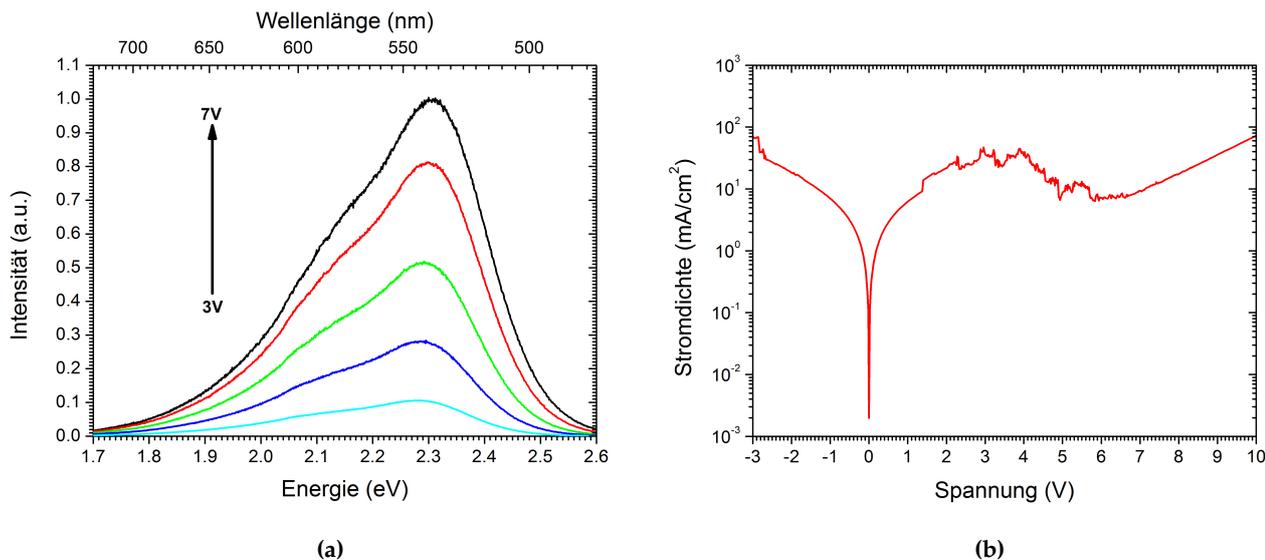


Abbildung 5.6: EL-Spektren und IVL-Kennlinie gedruckter SY-PPV OLEDs.

Diese Vermutung lässt sich anhand der Photolumineszenz-Spektren genauer untersuchen, welche für unterschiedliche Proben-Prozessierungen in Abbildung 5.7 aufgetragen sind. Liegt SY-PPV in einem 70:30 Lösungsmittelgemisch aus oDCB:Tol bei einer Konzentration von 2 mg/ml vor, findet eine geringe intermolekulare Polymerketten-Wechselwirkung statt, was an dem schwach ausgeprägten Peak bei ca. 600 nm zu erkennen ist.

In gedruckten Dünnschichten kommt es dagegen zur Wechselwirkung zwischen den benachbarten Polymerketten (intramolekulare Wechselwirkung) und der Peak nimmt an Intensität zu. Durch thermisches Ausheizen ändert sich das Spektrum nicht, was bedeutet, dass verbliebenes Lösungsmittel mit dieser Nachbehandlung nicht entfernt werden kann. Wird jedoch eine

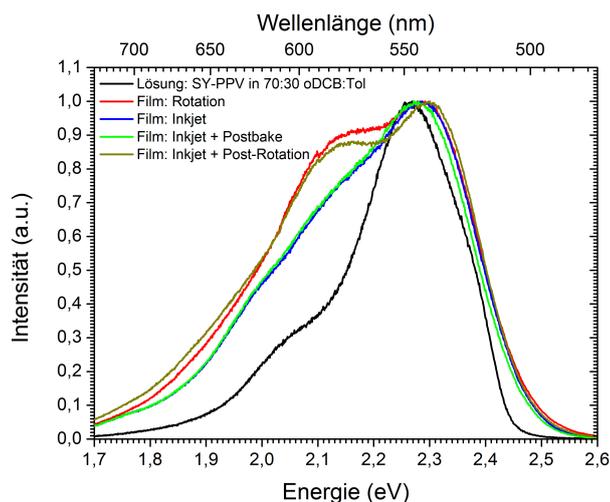


Abbildung 5.7: PL-Spektren von SY-PPV in Lösung und in unterschiedlich nachbehandelten Dünnschichten.

gedruckte Schicht im Anschluss rotiert, ähnelt das Spektrum dem eines gespincoateten Films. Mittels Post-Rotation kann also Rest-Lösungsmittel aus der gedruckten Schicht entfernt werden.

Mit diesen gewonnen Erkenntnissen wurden gedruckte OLEDs hergestellt, die eine homogene Leuchtfläche besitzen. Die gemessenen EL-Spektren und $j(U)$ bzw. $I(U)$ -Kennlinien in Abbildung 5.8a und 5.8b sind vergleichbar mit OLEDs, welche durch Rotationsbeschichtung präpariert wurden.

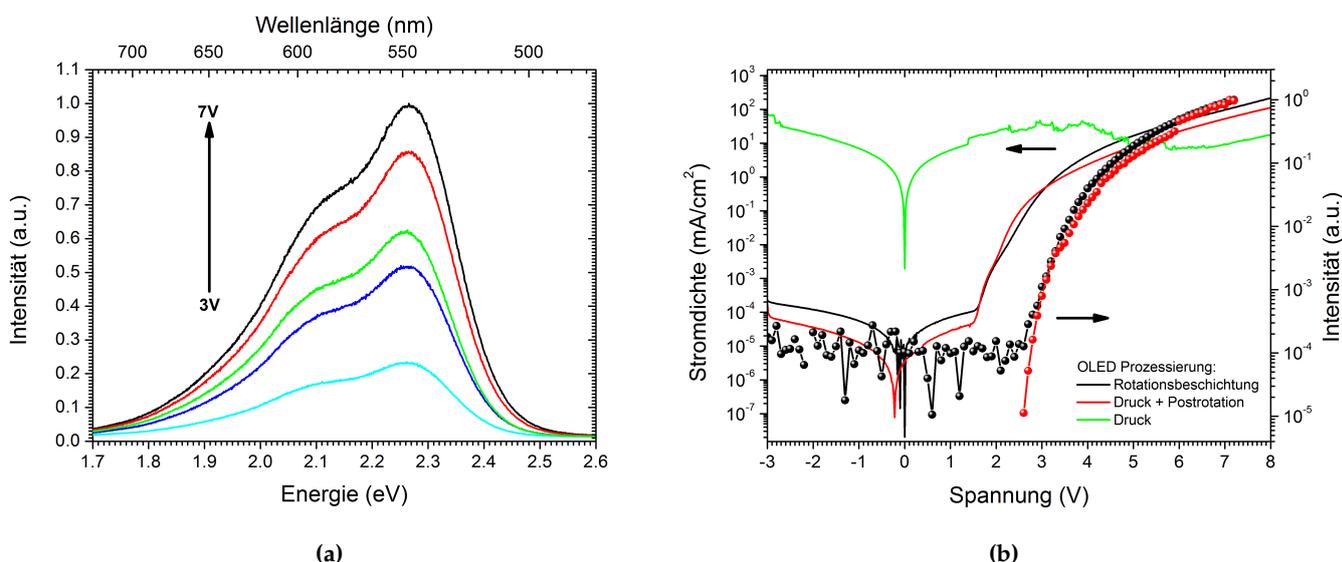


Abbildung 5.8: (a) EL-Spektren und (b) $j(U)$ - bzw. $I(U)$ -Kennlinie gedruckter SY-PPV OLEDs mit Post-Rotation.

Abschließend ist zu erwähnen, dass die Reproduzierbarkeit von gedruckten Polymerschichten unter der Sensibilität des Druckprozesses auf äußere Einflüsse, wie Umgebungstemperatur und geringe Änderungen der Formulierung der Polymertinte, leidet. Bereits kleine Variatio-

nen können aufgrund des Wechselspiels zwischen den verschiedenen Parametern eine große Auswirkung auf die Tropfenform und -emission durch die Druckdüse haben, wodurch die Bildung von homogenen Schichten nachteilig beeinflusst wird.

5.3 Lokale Strukturierung: Inkjet-Etching

Der Vorteil der Mikrostrukturierung von Isolator-Schichten mittels Inkjet-Etching gegenüber dem flächigen Druck liegt in der Verwendung von reinem Lösungsmittel als Ätze, welches gute verdruckbare Eigenschaften besitzt. Darüber hinaus ist die Bildung der Strukturen nicht auf die Tropfenkoaleszenz angewiesen, wodurch Reproduzierbarkeit vereinfacht wird. In diesem Abschnitt werden zuerst die entstandenen Strukturen analysiert, bevor im Anschluss die Prozessierung von OLEDs behandelt wird.

Charakterisierung der Strukturen

Ethanol wurde mit einem Tropfenvolumen von ca. 10 pL mittels Dimatix Material Printer 2800 (siehe Kapitel 3.3) auf eine zuvor aufgeschleuderte PVP-Schicht gedruckt. Um die entstehenden Formen in Abhängigkeit der Tropfenanzahl ohne Beeinflussung durch das Substrat zu untersuchen, wurde zunächst eine PVP-Schicht mit einer Dicke von 1500 nm strukturiert. In Hinblick auf die Verwendung des Inkjet-Etchings zur Herstellung strukturierter OLEDs wurde im Anschluss eine ca. 60 nm dicke PVP-Schicht strukturiert. Ziel war es, diese Schichtdicke lokal, vollständig bis zur Substratoberfläche zu entfernen, um eine spätere Kontaktierung zwischen leitfähigem Polymer und ITO-Anode zu ermöglichen. In Abbildung 5.9a sind Mikroskop-Aufnahmen mit 50-facher Vergrößerung der sich bildenden Strukturen für beide PVP-Schichten bei steigender Tropfenanzahl dargestellt. Abbildung 5.9b zeigt die AFM-Aufnahme einer geätzten Struktur, die durch einen einzelnen Tropfen Ethanol auf einer 1500 nm dicken PVP-Schicht erzeugt wurde. Mit Ethanol als Lösungsmittel kann demnach gezielt PVP aus dem Zentrum des Tropfens an die Peripherie umgelagert werden.

Die Positionierungsgenauigkeit des Dimatix Material Printers ermöglicht es, aufeinanderfolgende Tropfen Ethanol reproduzierbar an derselben Stelle auf den Polymerfilm zu deponieren. Ein gelegentlich auftretender minimaler Versatz der Tropfen kann durch eine kurzzeitige Inhomogenität am Düsenausgang erklärt werden.

Durch die Tropfenüberlagerung entstehen sphärische Strukturen, die für beide Schichtdicken eine kleinere Ausdehnung als 100 μm besitzen. Im Falle der PVP-Schicht mit einer Dicke von 1500 nm ist keine Zunahme des Durchmessers mit steigender Tropfenanzahl zu erkennen, was darauf hindeutet, dass diese Ätzgeometrie im wesentlichen durch den ersten Tropfen bestimmt wird und nachfolgende Tropfen durch die bereits entstandene Struktur lateral eingeschlossen werden. Mit zunehmender Tropfenanzahl bildet sich im Zentrum der Struktur ein Plateau aus, welches eine andere Höhe als die unstrukturierte PVP-Oberfläche besitzt. Dies ist an den leichten Interferenzmustern zu erkennen, die ab einer Tropfenanzahl von $N=4$ im Zentrum

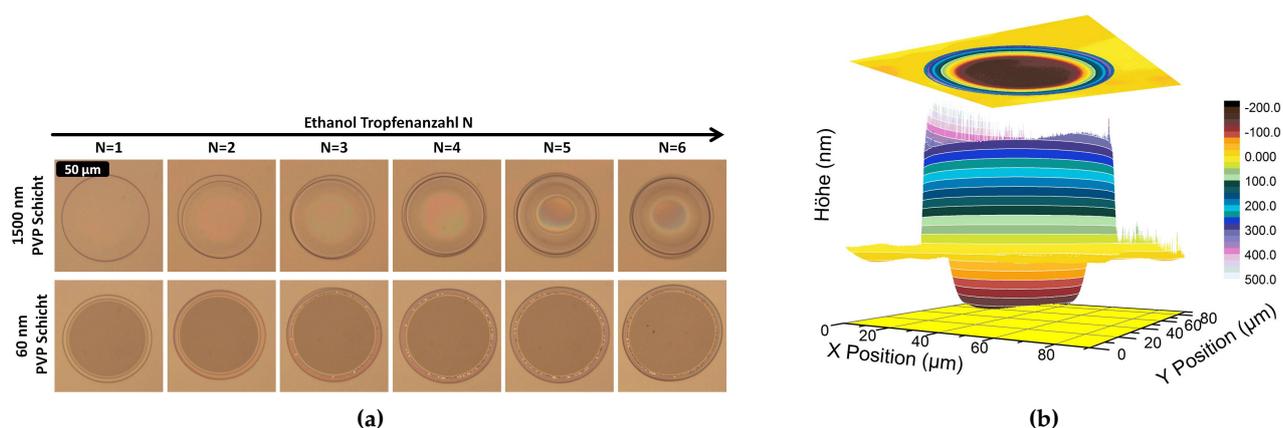


Abbildung 5.9: a) Mikroskopaufnahmen (50x) einer 1500 bzw. 60 nm dicken PVP Schicht, welche mit unterschiedlicher Anzahl an Ethanol-Tropfen strukturiert wurden. b) Dreidimensionale Darstellung der AFM-Messung an einer PVP Struktur, die mit einem Tropfen Ethanol geätzt wurde.

auftreten und analog zu Newtonschen Ringen durch Schichtdickenunterschiede im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts entstehen.

Im Gegensatz dazu tritt bei der PVP-Schichtdicke von 60 nm eine leichte Vergrößerung des Durchmessers mit steigender Tropfenanzahl auf. Zusätzlich ist zu erkennen, dass der Durchmesser im Vergleich zu einer Schichtdicke von 1500 nm generell größer ist. Dieses Verhalten wird durch die Begrenzung nach unten durch das Substrat verursacht. Bereits ein Tropfen Ethanol scheint ausreichend zu sein, um die komplette Schicht zu entfernen. Durch die vertikale Begrenzung durch das Substrat breitet sich das Tropfenvolumen in lateraler Richtung aus und erzeugt somit eine vergrößerte Struktur, bei der die freie Substratoberfläche im Zentrum vorliegt.

Zur Bestimmung der geätzten Abmessungen wurden in Abbildung 5.10a und 5.10c Querschnitte der Strukturen mit einem Profilometer erstellt und in Abbildung 5.10b und 5.10d die Ätzgeometrien gemäß Kapitel 3.3 in Abhängigkeit der Ethanol-Tropfenanzahl ermittelt.

Die bereits erwähnte Abhängigkeit des Durchmessers der geätzten Strukturen kann anhand der Profile genauer analysiert werden. Der in den Mikroskop-Aufnahmen in Abbildung 5.9a vermutete, konstante Durchmesser einer 1500 nm dicken strukturierten Schicht kann in einen inneren und äußeren Durchmesser d_{in} und d_{out} unterteilt werden. Der innere Durchmesser d_{in} zeigt eine leichte Abnahme mit steigender Tropfenanzahl, wohingegen der äußere Durchmesser d_{out} mit dieser zunimmt. Dieses gegensätzliche Verhalten resultiert aus der zunehmenden Materialumlagerung, die durch den bereits nach dem ersten Tropfen erzeugten Wall gehemmt wird. Da weiter nachfließendes Material diesen nicht komplett überqueren kann, lagern sich Teile des Polymers außerhalb bzw. innerhalb des Walls in Richtung Tropfenzentrum ab. Folglich sinkt der innere Durchmesser von $d_{in} = 52 \mu\text{m}$ auf $49 \mu\text{m}$, und der äußere Durchmesser der geätzten Struktur nimmt von $d_{out} = 76 \mu\text{m}$ auf $81 \mu\text{m}$ zu. Die Ätztiefe $t_{\text{Ätz}}$ steigt erwartungsgemäß mit steigender Tropfenanzahl von knapp 200 nm auf über 1000 nm zu. Durch die Erhöhung des Ätztvolumens wird zunehmend mehr Material aus dem Zentrum an den Rand-

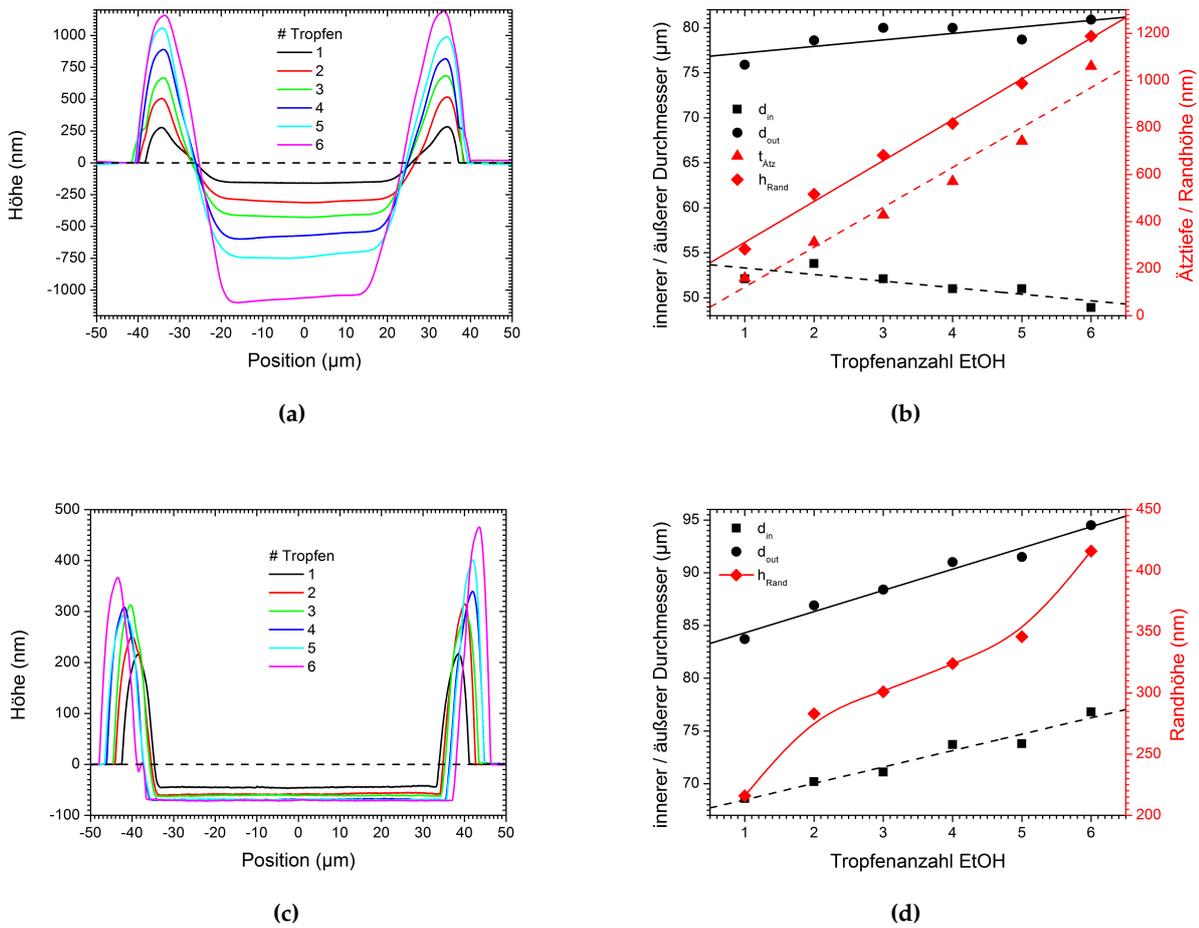


Abbildung 5.10: Morphologische Charakterisierung strukturierter PVP-Oberflächen, die mit variierender Tropfenanzahl Ethanol geätzt wurden. Tiefenprofile einer (a) 1500 nm und (c) 60 nm dicken PVP Schicht. Ermittelte Ätzgeometrien der (b) 1500 nm und (d) 60 nm dicken PVP-Schicht.

bereich transportiert, was das Anwachsen der Wallhöhe h_{Rand} von ca. 250 nm auf 1200 nm erklärt.

Die Ätztiefe eines Tropfens Ethanol (ca. 10 μL) beträgt ohne begrenzende Substratbedingungen ca. 160 nm. Eine 60 nm dicke PVP Schicht sollte also bereits durch einen einzigen Tropfen vollständig entfernt werden können. Wie jedoch in Abbildung 5.10c zu erkennen ist, bleibt eine dünne PVP Schicht nach Verdampfen des Lösemittels zurück, und die Substratoberfläche wird erst mit darauf folgenden Tropfen erreicht. Der Durchmesser der gebildeten Strukturen ist daher um ca. 40% größer als im Falle ohne Substratbegrenzung. Daher verdoppelt sich die Oberfläche, über die der aufgebrauchte Lösemitteltropfen verdampfen kann, was einen schnelleren Verdampfungsprozess des Lösungsmittels zur Folge hat. Diese erhöhte Verdunstungsrate sorgt vermutlich dafür, dass das PVP nicht komplett gelöst und umstrukturiert werden kann, wodurch eine dünne Isolatorschicht auf der Substratoberfläche bestehen bleibt.

Für eine PVP-Schicht mit einer Dicke von 60 nm nehmen sowohl der innere als auch der äußere Durchmesser d_{in} und d_{out} annähernd im gleichen Maße mit fortlaufender Tropfenzahl zu. Im Gegensatz zur 1500 nm dicken PVP-Schicht wird der ätzende Effekt in das Volumen des

Polymers bereits bei einem einzelnen Tropfen Ethanol durch das Substrat begrenzt, wodurch sich der Tropfen vermehrt in der Schichtebene ausbreitet. Diese Tatsache verursacht eine effektivere Umverteilung des Polymers in lateraler Richtung, was zu einer Zunahme des inneren und äußeren Durchmessers von $d_{in} = 68 \mu\text{m}$ auf $76 \mu\text{m}$ bzw. von $d_{out} = 84 \mu\text{m}$ auf $94 \mu\text{m}$ führt. Dadurch bedingt ist die laterale Ausdehnung der geätzten Strukturen größer, verglichen mit Strukturen, deren vertikale Ätztiefe nicht durch ein Substrat limitiert wird.

Anhand der in den Abbildungen 5.10a und 5.10c dargestellten zweidimensionalen Querschnitte der geätzten Formen, kann das Volumen des umgelagerten Polymers abgeschätzt werden. Zu diesem Zweck werden die Profile in Abbildung 5.10a mit einem Verlauf gemäß $f(x) = ax^b$ approximiert, was eine ausreichende Näherung darstellt. Das Volumen der jeweiligen Form kann aus Symmetriegründen als Rotationskörper um die y-Achse durch $V = \pi \int (f^{-1}(x))^2 dx$ berechnet werden, wobei $f^{-1}(x)$ die Umkehrfunktion darstellt. Die in Abbildung 5.10c gezeigten Profile können aufgrund ihrer steilen Flanken vereinfacht in ein Zylindervolumen $V = \pi \left(\frac{d_{in}}{2}\right)^2 t_{\text{Ätz}}$ umgerechnet werden. Die in Abhängigkeit der Ethanoltröpfchenanzahl x umgeformten Polymervolumina sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

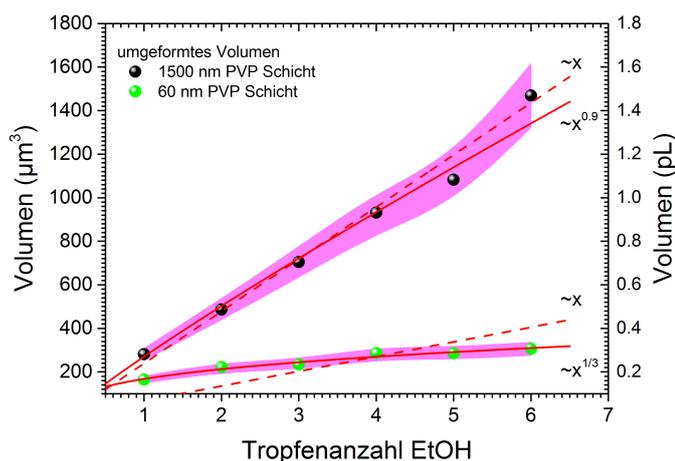


Abbildung 5.11: Umgelagertes Volumen unterschiedlich dicker PVP-Schichten in Abhängigkeit der Ethanol-Tropfenanzahl. Die Wachstumsdynamik ist durch eine allometrische Zunahme $V \propto x^b$ gekennzeichnet und unterscheidet sich vom linearen Verhalten, welches durch die gestrichelten Fitgeraden widerspiegelt wird.

Bei der Betrachtung der umstrukturierten, nominellen Volumina ist auffällig, dass das umgelagerte Polymervolumen lediglich 0,5-2% des aufgedruckten Ethanolvolumens (10 pL pro Tropfen) ausmacht. Dies ist durch die schnelle Verdampfung des Ethanols bedingt. Dabei zeigen sich *allometrische Wachstumsabhängigkeiten* ($V \propto x^b$), die vom linearen Verhalten abweichen, wie an den unterschiedlichen Verläufen der Fitgeraden in Abbildung 5.11 zu erkennen ist.

Im Falle der 1500 nm dicken Polymerschicht ist die ätzende Wirkung von Ethanol räumlich nicht begrenzt, wodurch sich eine annähernd lineare Volumenzunahme mit einem Exponenten von $b = 0,9$ ergibt. Die Abweichung des Exponenten vom linearen Fall ($b = 1$) kann durch den blockierenden Effekt bereits erzeugter Strukturen erklärt werden, analog zur Abnahme des inneren Durchmessers. Eine weitaus größere Auswirkung ruft die räumliche Limitierung des

Lösungsmittels durch das vorhandene Substrat bei der Strukturierung der nur 60 nm dicken Polymerschicht hervor. Bereits der erste Tropfen erzeugt eine Vertiefung, in deren Zentrum kein Material mehr vorhanden ist. Jeder weitere Tropfen verdampft daraufhin hauptsächlich ohne mit dem Polymer in Kontakt gekommen zu sein. Lediglich in der Peripherie kann das Lösungsmittel seine ätzende Wirkung entfalten und zu einer Erhöhung des umstrukturierten Polymervolumens beizutragen. Daraus resultiert eine Zunahme des geätzten Polymervolumens, die sich mit einem Exponenten von ca. $b = 0,3$ stark von einem linearen Wachstum unterscheidet.

Geätzte OLEDs

Nachdem der ätzende Effekt von Ethanol auf PVP-Schichten nachgewiesen wurde und die Verwendung der orthogonalen Lösungsmittel Isopropanol und Chlorbenzol die Herstellung einer Doppelschichtstruktur aus PVP und SY-PPV bzw. SPB-02T ermöglicht (siehe Abschnitt 3.3), wurden strukturierte OLEDs gemäß Abschnitt 3.3 hergestellt. Die repräsentative Mikroskopieaufnahme eines Bauteils der Konfiguration ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/PVP/Ca/Al, strukturiert mit drei Tropfen Ethanol, ist in Abbildung 5.12 in 20-facher Vergrößerung dargestellt. Beide Bilder zeigen den gleichen Ausschnitt der aktiven Fläche ohne (links) und bei Anlegen einer Spannung (rechts). An der leuchtenden Fläche im rechten Bild ist zu erkennen, dass das Ethanol das PVP im Zentrum symmetrisch entfernt und das leitende Polymer freigelegt hat, wodurch Stromfluss zwischen der Top- und Bottom-Elektrode möglich wird und die Rekombination von Ladungsträgern auf den Bereich der geätzten Struktur begrenzt ist. Die Untersuchungen zeigen eine sehr homogene Lichtemission, sowohl innerhalb der einzelnen Strukturen als auch aller Pixel im Vergleich.

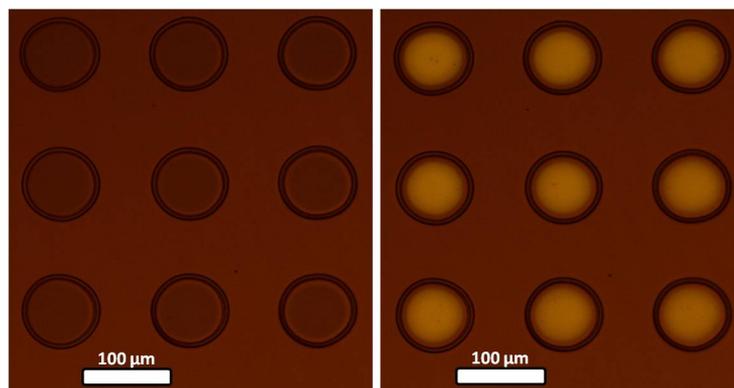


Abbildung 5.12: Mikroskop-Aufnahme bei 20-facher Vergrößerung einer strukturierten SY-PPV OLED ohne (links) und mit angelegter Spannung (rechts).

Um das Rekombinationsvolumen der strukturierten OLED genauer zu untersuchen, wurden Aufnahmen eines einzelnen Pixels mit dem Konfokalmikroskop erstellt. Abbildungen 5.13a und 5.13b zeigen Intensitätsbilder der Größe $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ eines SY-PPV- bzw. SPB-02T-Pixels bei einer anliegenden Spannung von 6 V. Die zugehörigen, dreidimensionalen Intensitätsprofile

sind in Abbildung 5.13c und 5.13d dargestellt. Im Zentrum der Struktur ist die Intensität am stärksten und bleibt bis in den Randbereich nahezu konstant. Erst in der Peripherie, wo die Materialablagerung vorliegt, sinkt die Intensität aufgrund der abnehmenden Stromdichte. In diesem Bereich nimmt die Injektion von Ladungsträger ab, und mit zunehmender Schichtdicke des Isolators können diese nicht mehr in das leitfähige Polymer injiziert werden. Anhand der Intensitätsskala ist zu erkennen, dass die beiden Polymere jeweils unterschiedlich stark emittieren. Diese Tatsache kann durch den unterschiedlich starken Stromfluss oder die unterschiedliche Quanteneffizienzen der beiden Polymere bedingt sein.

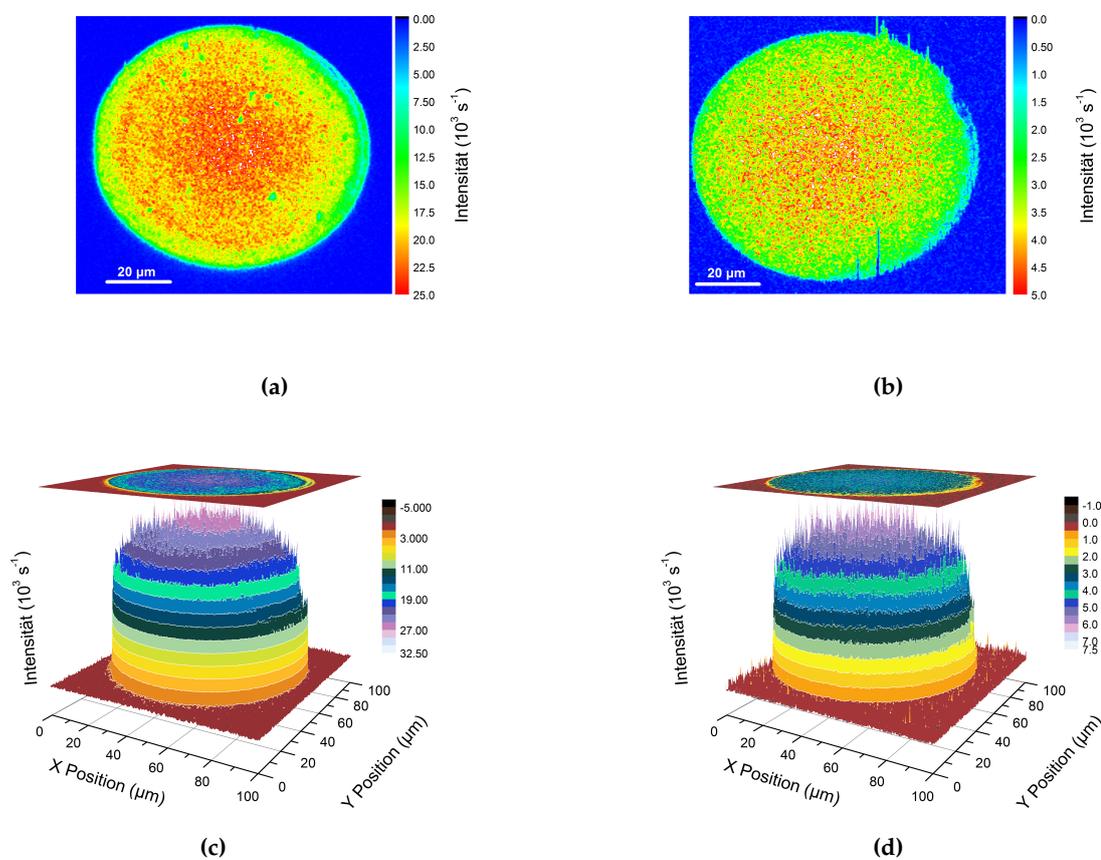


Abbildung 5.13: Intensitätsprofile einzelner, geätzter OLED-Pixel aus SY-PPV (a) und (c), sowie aus SPB-02T (b) und (d).

Zur Prozessoptimierung wurde der Einfluss der Ethanol-Tropfenzahl auf die opto-elektronischen Eigenschaften der strukturierten OLEDs untersucht. Dabei stellte es sich für die Charakteristik der Bauteile als unerheblich heraus, in welcher Abfolge die Polymer-Isolator Schicht aufgebracht wurde, wie im Vergleich der $j(U)$ - bzw. $I(U)$ -Kennlinien in den Abbildung 5.14a und 5.14b zu sehen ist. Einen großen Einfluss besitzt jedoch in beiden Fällen die Ethanol-Tropfenzahl. Ein einzelner Tropfen Ethanol ist nicht in der Lage, eine Kontaktierung des leitenden Polymers mit den Elektroden zu gewährleisten. Dies deckt sich mit der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Beobachtung, dass die Strukturierung einer dünnen PVP Schicht mit einem Tropfen Ethanol zu einem dünnen Isolator-Film führt. Dieser verhindert die Ladungsträger In-

jektion und erlaubt dadurch lediglich schwache Strmdichten, wie an der blauen $j(U)$ -Kennlinie in Abbildung 5.14a zu erkennen ist. Es kommt erst dann zu einer signifikant verbesserten Injektion von Ladungsträgern, wenn ein zweiter Ethanol tropfen die Anode freigelegt hat. Hierbei scheint der Isolator jedoch immer noch den Kontakt und damit die Ladungsträgerinjektion teilweise zu hemmen, da die Intensität der OLED erst ab drei Tropfen der Ethanol-Ätze in Sättigung geht.

Analog zu SY-PPV lassen sich mit dem blauen Polymer SPB-02T ebenfalls strukturierte OLEDs der Bauweise SPB-02T/PVP und PVP/SPB-02T herstellen, deren exemplarische $j(U)$ - bzw. $I(U)$ -Kennlinien für eine Strukturierung mit drei Tropfen Ethanol in Abbildung 5.14c gezeigt sind. Dabei fällt die um eine Größenordnung niedrigere Helligkeit im Vergleich zu SY-PPV auf, deren Ursprung in der niedrigeren Quanteneffizienz der strahlenden Rekombination liegt (siehe Abbildung 5.3).

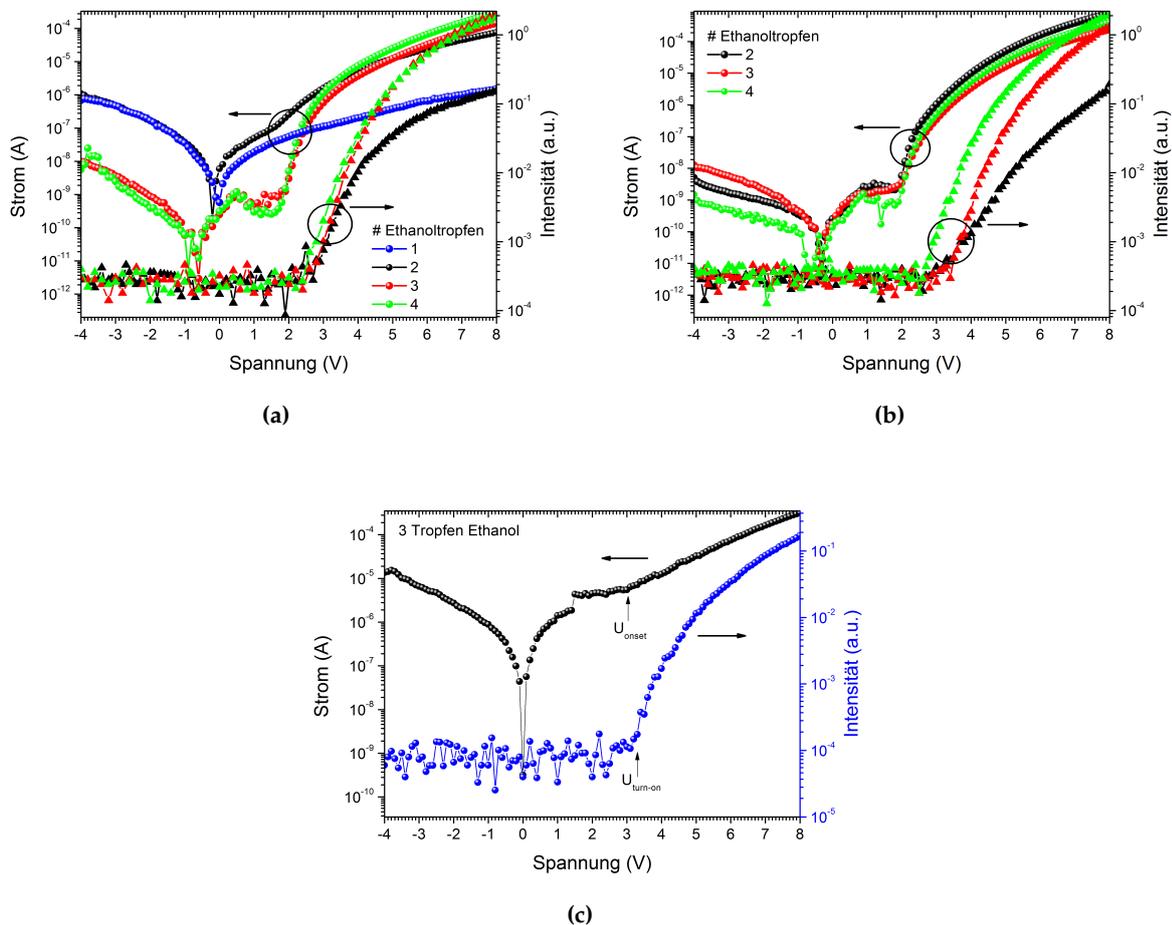


Abbildung 5.14: $j(U)$ - bzw. $I(U)$ -Kennlinien strukturierter OLEDs: Konfiguration (a) PVP/SY-PPV, (b) SY-PPV/PVP und (c) PVP/SPB-02T.

Anhand der $j(U)$ - bzw. $I(U)$ -Charakteristiken können die Parameter U_{onset} und $U_{turn-on}$ SY-PPV bzw. SPB-02T OLEDs bestimmt werden (siehe Abbildung 5.14c). Die Onset-Spannung U_{onset} , bezeichnend für den Beginn des ambipolaren Stromtransports, beläuft sich auf 2,0 V bzw. 3,0

V für SY-PPV bzw. SPB-02T. Dieses unterschiedliche Verhalten resultiert aus den jeweiligen energetischen Lagen der an der Injektion bzw. dem Transport beteiligten Orbitale (vgl. Abbildung 3.14a in Kapitel 3.3). Aufgrund der kleineren Bandlücke von SY-PPV können vor allem Elektronen vergleichsweise einfach in das LUMO-Level injiziert werden. Die *turn-on Spannung*, $U_{turn-on}$, welche die einsetzende Lichtemission kennzeichnet, nimmt für SY-PPV bzw. SPB-02T einen Wert von 2,8 V bzw. 3,4 V an. Dass diese Spannung in SY-PPV bereits bei niedrigeren Stromwerten erreicht wird, erklärt sich durch die geringere EL-Quanteneffizienz von SPB-02T.

5.4 Zusammenfassung

Organische Leuchtdioden besitzen ein großes technologisches Potential und können aufgrund ihrer Löslichkeit durch unterschiedliche Methoden nasschemisch prozessiert werden. In diesem Kapitel wurde dies exemplarisch für OLEDs basierend auf den Polymeren SY-PPV und SPB-02T demonstriert. Mittels Rotationsbeschichtung wurden OLEDs hergestellt, deren optoelektronische Parameter in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind.

	SY-PPV	SPB-02T
$U_{turn-on}$ (V)	1,8	2,4
U_{onset} (V)	2,6	3,2
μ_0 ($\frac{cm^2}{Vs}$)	$(5,6 \pm 1,1) \times 10^{-8}$	$(9,3 \pm 0,8) \times 10^{-9}$
γ ($\sqrt{\frac{cm}{V}}$)	$(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(4,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
η (%)	2,5	0,5

Tabelle 5.1: Optoelektronische Parameter prozessierter OLEDs.

In Hinblick auf die Prozessierungsmethoden lässt sich zusammenfassen, dass die Rotationsbeschichtung eine reproduzierbare sowie relativ einfache und schnelle Herstellung organischer Dünnschichten ermöglicht. Für komplexere und insbesondere lateral strukturierte Pixelanordnungen ist diese Methode jedoch nicht zu verwenden, da das Polymer über das komplette Substrat verteilt wird. Zudem ist diese Prozessierung mit einem großen Materialverbrauch verbunden.

Durch die lokale Deposition von Polymertropfen mittels Inkjet-Printing wird der Materialverlust auf ein Minimum begrenzt. Die Effizienz von gedruckten OLEDs ist jedoch sehr abhängig von der Art und Weise der Nachbehandlung der amorphen Schichten. Durch eine anschließende Rotation der Proben konnte noch unverdampftes Lösungsmittel aus dem Film entfernt werden, wodurch vergleichbare opto-elektronische Eigenschaften wie bei der flächigen Rotationsbeschichtung erzielt wurden. Aufgrund der vielfältigen, sich gegenseitig beeinflussenden Parameter des Druckprozesses ist die reproduzierbare Präparation geschlossener, glatter Schichten nur mit großem Aufwand umzusetzen.

Um die Vorteile der Rotationsbeschichtung und des Druckprozesses zu vereinen, wurde die Methode des Inkjet-Etchings untersucht. Durch geschickte Wahl des Lösungsmittels wird ein isolierendes Polymer durch den Effekt der Selbstorganisation lokal entfernt. Je nach Anzahl der Lösungsmitteltropfen konnte eine Äztiefe bis zu 1000 nm erreicht werden, was die Herstellung einzelner, lokal positionierter OLED-Pixel mit lateralen Dimensionen unter 100 μm mit einer sehr guter Reproduzierbarkeit ermöglichte.

6 Opto-elektronische Prozesse in dotierten OLEDs

Im Gegensatz zu organischen Leuchtdioden, die im sichtbaren Spektrum emittieren und in Kapitel 5 vorgestellt wurden, ist die Entwicklung von nah-infraroten OLEDs noch nicht weit fortgeschritten. Doch gerade dieser Emissionsbereich ist für die optische Telekommunikation²¹² und Sensorentwicklung²¹³ von besonderem Interesse.

Aufgrund der relativ schwach ausgeprägten optischen Aktivität organischer Emittier in diesem Spektralbereich ist die Zahl geeigneter, effizienter Farbstoffe limitiert und sind die zugrundeliegende opto-elektronischen Prozesse noch nicht gut verstanden.

Jüngste Forschungsarbeiten fokussieren sich auf unterschiedliche Materialklassen, um effiziente NIR-OLEDs zu erzeugen. Komplexe bestehend aus seltenen Erdverbindungen ermöglichen eine Emission oberhalb von 1000 nm und weisen dabei eine Quanteneffizienz von 0,3% auf²¹⁴. Die Emissionseffizienz konnte durch hybride, organisch-anorganische OLEDs, basierend auf Nanokristallen mit einem Emissionsbereich von über 1200 nm, auf 0,83% gesteigert werden. Allerdings benötigen diese hohe Stromdichten und Betriebsspannungen²¹⁵. Werden fluoreszierende Farbstoffe durch phosphoreszierende Metall-Komplexe ersetzt, lassen sich aufgrund der Spin-Statistik Effizienzen von bis zu 10,7% realisieren²¹⁶, die jedoch aufgrund der langen Lebensdauer ihres angeregten Zustandes im Bereich einiger μs nur niedrige Repetitionsraten zulassen. Rein organische Systeme basieren entweder auf Polymeren mit kleiner Bandlücke oder kleinen Molekülen, die in eine Matrix eingebettet werden. Für Polymere ergeben sich bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda = 1000$ nm Quanteneffizienzen im Bereich von 0,05%²¹⁷, was auf die geringere Effizienz des strahlenden Zerfalls mit sinkender Bandlücke zurückzuführen ist. Durch die Dotierung von molekularen Emittierern in eine polymere Matrix konnten Effizienzen von 0,7% erreicht werden²¹⁸.

In diesem Kapitel werden die opto-elektronischen Prozesse in dotierten, rein organischen OLEDs näher untersucht. Dazu werden die beiden, in Kapitel 5 vorgestellten Polymere SY-PPV und SPB-02T mit dem fluoreszierenden Molekül Monomer M dotiert und die optisch sowie elektrisch induzierte Emission charakterisiert. Im Vordergrund der Studien stehen die indirekten Anregungsprozesse durch den Energietransfer und den Einfang von Ladungsträgern. Vergleiche zwischen der Photo- und Elektrolumineszenz des Dotanten geben Aufschluss über die verantwortlichen Rekombinationsprozesse auf molekularen Längenskalen.

6.1 Monomer M in SY-PPV und SPB-02T

Die Materialkombinationen aus dem Polymer SY-PPV bzw. SPB-02T und dem molekularen Emitter Monomer M zeigen in Abbildung 6.1a und 6.1b eine für das Auftreten eines resonanten Energietransfers entscheidende Eigenschaft, nämlich einen spektralen Überlapp zwischen der Absorption des Dotanten und der Emission des Matrixmaterials.

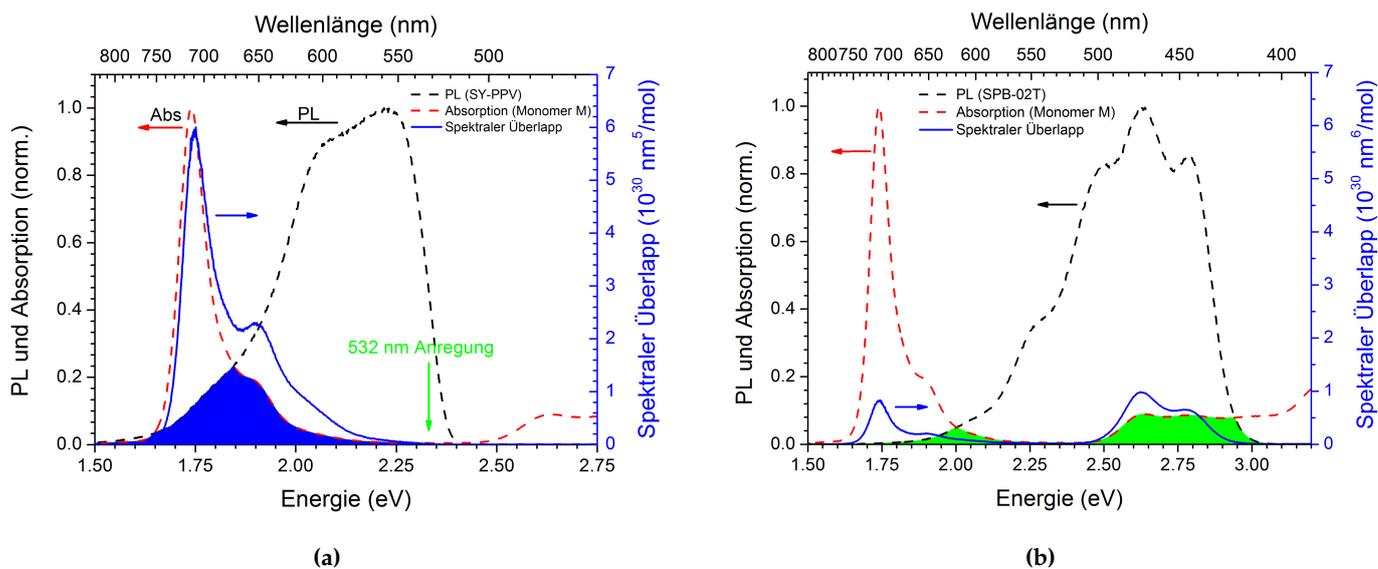


Abbildung 6.1: Überlagerung der Absorption von Monomer M und der Emission von (a) SY-PPV bzw. (b) SPB-02T liefert spektrale Überlappintegrale J von $3,6 \cdot 10^{32}$ bzw. $0,9 \cdot 10^{32} \text{ nm}^6 / \text{mol}$.

Um die indirekte optische Anregung von Monomer M durch einen Energieübertrag von der Matrix zu beschreiben, wird im Folgenden auf die Theorie des Förster-Resonanzenergietransfers (FRET) zurückgegriffen, welcher in Kapitel 2.5.3 eingeführt wurde und im wesentlichen von der Ausprägung des spektralen Überlapps zwischen dem Donator und Akzeptor abhängig ist. Diese Theorie wurde 1959 von T. Förster zur Beschreibung des nicht-strahlenden Energietransfers zwischen zwei Farbstoffen mit einer typischen Distanz von 1-10 nm entwickelt¹¹⁹. Die Beiträge eines Dexter-Transfer, durch den Austausch individueller Ladungsträger, kann in der untersuchten Gast-Wirt-Kombination aufgrund der Fluoreszenz beider Emitter vernachlässigt werden²¹⁹.

Die Reichweite des FRET-Prozesses wird durch den Förster-Radius R_0 beschrieben und entspricht dem Abstand zwischen Donator und Akzeptor, bei dem der Energietransfer 50% beträgt. Diese charakteristische Größe kann durch Gleichung 2.65 berechnet werden. Wie in Abbildung 6.1a zu sehen ist, ergibt sich trotz der geringen spektralen Überlagerung der beteiligten Spektren von Monomer M und SY-PPV ein sehr ausgeprägter spektraler Überlapp, dessen Integral J einen Wert von $3,6 \cdot 10^{32} \text{ nm}^6 / \text{mol}$ annimmt. Unter der Annahme eines Brechungsindex von $n=1,8$ sowie eines mittleren statistischen Orientierungsfaktors von $\kappa = 2/3$ und einer Quanteneffizienz der Photolumineszenz von $\phi_{PL} = 0,22$ für das SY-PPV Polymer, ergibt sich ein Förster-Radius von $R_0 = 4,0 \text{ nm}$. Dieser sehr effiziente Energietransfer ist auf den hohen

Extinktionskoeffizienten von Monomer M zurückzuführen. Verglichen mit anderen untersuchten Systemen mit einem hohen spektralen Überlapp zwischen dem Gastmaterial und SY-PPV als Donator und einem resultierenden Förster-Radius von $R_0 = 1,7$ nm, ergibt sich daher mit der in diesem Kapitel untersuchten Materialkombination trotz eines geringer ausgeprägten spektralen Überlapps ein größerer Förster-Radius R_0 ²²⁰.

Aufgrund der blauen Emission des SPB-02T Polymers weist das Überlappintegral J in Abbildung 6.1b einen erheblichen Anteil zur Anregung von Monomer M in den zweiten angeregten Zustand S_2 auf. Das spektrale Überlappintegral ist jedoch insgesamt nicht so stark ausgeprägt wie bei der Kombination aus SY-PPV und Monomer M und beläuft sich auf $0,9 \cdot 10^{32} \text{ nm}^6 / \text{mol}$, wobei je die Hälfte auf die Übergänge $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_0 \rightarrow S_2$ entfällt. Die Berechnung des Förster-Radius mit Gleichung 2.65 liefert dementsprechend einen niedrigeren theoretischen Wert von $R_0 = 3,0$ nm ($\phi_{PL} = 0,17$).

Es ist zu erwähnen, dass die Förster-Theorie eigentlich nur für punktförmige Dipole gültig ist, was für polymerbasierte Matrizen aufgrund der Exziton-Delokalisierung²²¹ sowie des dispersiven Transports entlang der konjugierten Monomere²²² keine geeignete Beschreibung darstellt. Zur Minimierung dieser Prozesse, welche i. d. R. erhöhte effektive Förster-Radien erzeugen, wurde der Donator SY-PPV in seinem energetisch niedrig liegenden Absorptionsbereich bei $E=2,33$ eV ($\lambda=532$ nm) angeregt. In diesem Wellenlängenbereich wird das Akzeptor-Molekül Monomer M nicht angeregt und eine Beschreibung des Energietransfers mittels FRET-Theorie ist gerechtfertigt.

Zur experimentellen Bestätigung des theoretisch berechneten Förster-Radius von $R_0 = 4,0$ nm wurden Photolumineszenz-Messungen an SY-PPV Dünnschichten mit einem Dotierungsgrad zwischen 0,05-2,0 wt% Monomer M durchgeführt. Aufgrund der Überlagerung der Emission von SPB-02T und der Absorption von Monomer M im hohen energetischen Bereich oberhalb von 2,5 eV sind Informationen zum FRET-Prozess nicht zugänglich, da keine getrennte Anregung der beiden organischen Halbleiter möglich ist.

Der Energietransfer kann dotierungsabhängig, wie in Abbildung 6.2a für Monomer M dotierte SY-PPV Schichten dargestellt, durch das Intensitätsverhältnis der Emission des Donators in Anwesenheit des Akzeptors I_{DA} zur reinen Emission des Donators I_D mittels Gleichung 2.67 bestimmt werden. Um den optisch induzierten FRET-Transfer mit Messungen der Elektrolumineszenz zu vergleichen, wird im weiteren Verlauf der Begriff der *Transfer Effizienz* verwendet. Dieser beinhaltet im Falle der elektrisch getriebenen NIR-Emission von Monomer M neben dem FRET-Mechanismus weitere auftretende Anregungsprozesse.

Die Emission von SY-PPV OLED Strukturen mit gleichen Dotierungskonzentrationen, ist in Abbildung 6.2b bei einer Betriebsspannung von 6 V dargestellt und zeigt eine Abnahme der SY-PPV Emission mit zunehmender Monomer M Dotierung. Ab einer Dotierungskonzentration von 0,5 wt% wird diese komplett gequenchet. Zusätzlich tritt bei steigenden Anteilen von über 1,0 wt% eine Rotverschiebung in der NIR-Elektrolumineszenz von Monomer M auf, was auf die Bildung von J-Aggregaten hindeutet. Auch im Falle der SPB-02T Matrix nimmt die Emission des Polymers mit ansteigender Dotierung ab und die Emission im NIR-Bereich zu. Im Vergleich zur SY-PPV Matrix ist für die untersuchten Dotierungskonzentrationen kein vollstän-

diges Quenching der Matrix-Emission zu beobachten. Dieser Sachverhalt steht entweder mit einem geringer ausgeprägten Förster-Radius oder Unterschiede in der Ladungsträger-Dynamik in Verbindung und wird im Folgenden detaillierter untersucht.

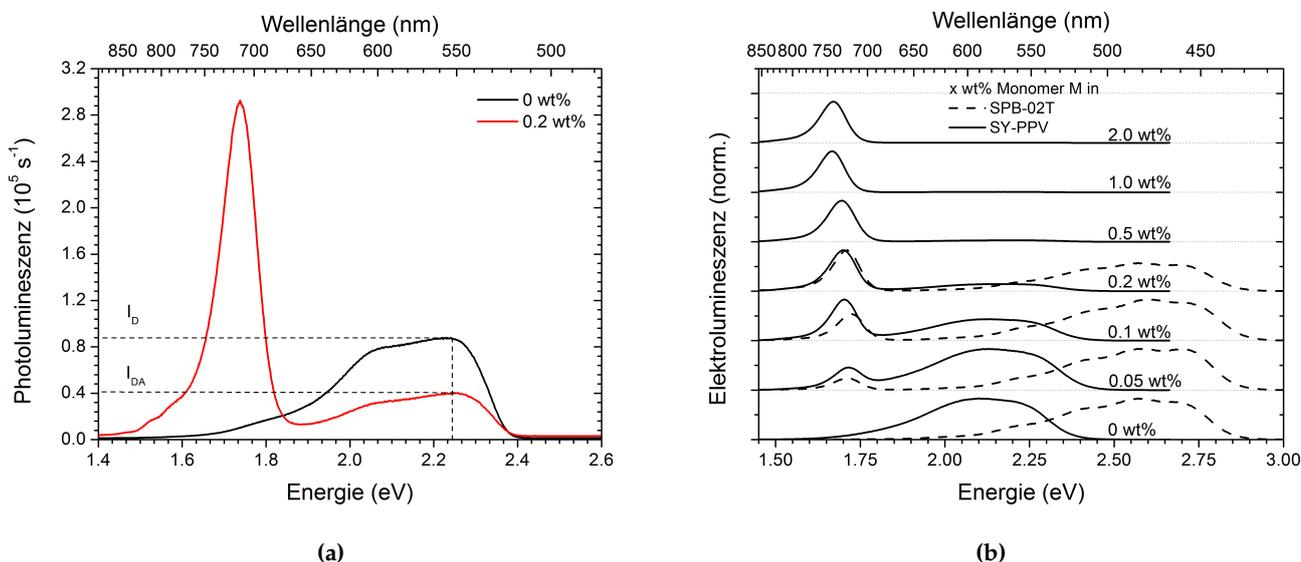


Abbildung 6.2: Auswirkungen der Dotierung der polymeren Matrix: (a) exemplarische Abnahme der PL von SY-PPV bei einer Dotierung mit 0,2 wt% Monomer M. (b) Mit zunehmender Dotierung wird die EL der Matrix bei gleichzeitiger Zunahme der Monomer M Emission gequenchet. Dargestellt ist die konzentrationsabhängige Emission bei einer Spannung von 6V.

Dazu ist die Transfer-Effizienz des optisch induzierten FRET-Prozesses zwischen SY-PPV und Monomer M in Abhängigkeit der Konzentration in Abbildung 6.3a abgebildet und weist einen zunehmenden Energieübertrag auf. Unter Annahme des theoretisch berechneten Förster-Radius von 4,0 nm lässt sich durch Anwendung von Gleichung 2.67 der quantitative Donator-Akzeptor Abstand r_{DA} berechnen. Dieser zeigt einen erwartungsgemäß abnehmenden Verlauf mit zunehmender Akzeptor-Konzentration und liegt im Bereich von 2,4 - 4,4 nm.

Aus dem Verlauf der Transfer-Effizienz der optischen Messungen als Funktion der Dotierkonzentration kann der Förster-Radius R_0 experimentell durch die molare Masse $M_m = 882,85 \text{ g/mol}$ von Monomer M und der Annahme einer homogenen Verteilung im Film mit einer Dichte von $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, dass sich ein Monomer M Molekül innerhalb eines Volumens mit Radius $R = R_0$ um eine angeregte SY-PPV Ketteneinheit befindet, kann der mittlere Abstand d_{AA} zwischen zwei Akzeptor-Molekülen folgendermaßen ermittelt werden:

$$d_{AA} = \left(\frac{4\pi \rho \cdot N_A}{3 M_m} \cdot xwt\% \right)^{-1/3} \quad (6.1)$$

Wie aus Abbildung 6.3a abzulesen ist, tritt bei einer Dotierkonzentration von 0,17 wt% eine 50%-ige Transfer-Effizienz auf. Damit lässt sich ein Akzeptor-Abstand von $d_{AA} = 6,0 \text{ nm}$ ermitteln. In einem amorphen Gast-Wirts-System variiert der Donator-Akzeptor Abstand. Wie schematisch in Abbildung 6.4 dargestellt ist, kann jedoch ein mittlerer Donator-Akzeptor

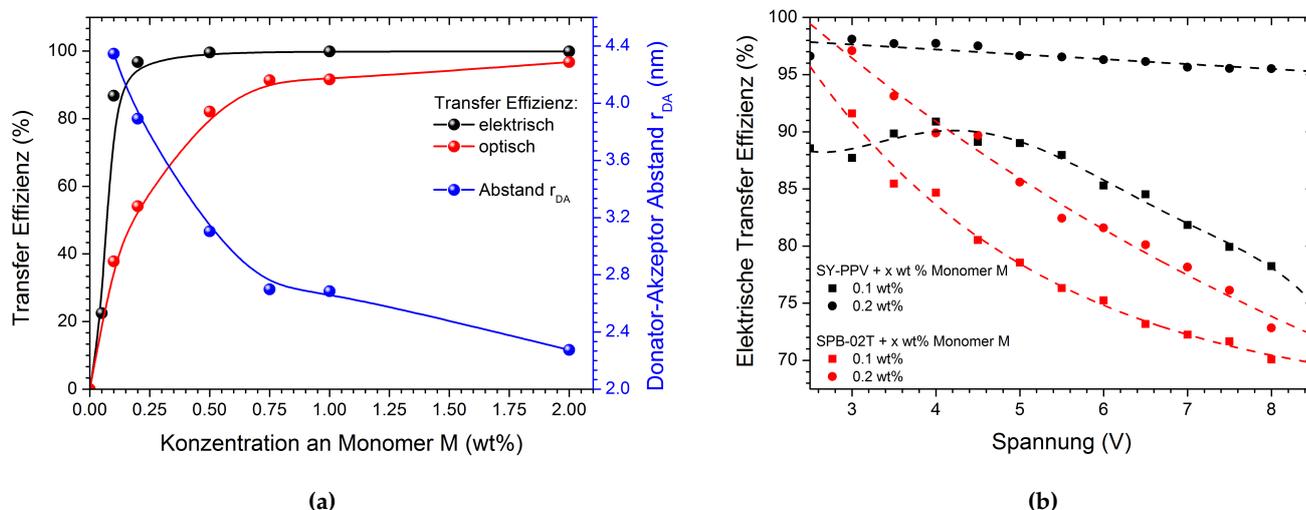


Abbildung 6.3: Transfer Effizienz in dotierten Polymerlagen: (a) Unterschiedliche Ausprägung für elektrische und optische Anregung einer Monomer M dotierten SY-PPV Schicht, sowie berechneter Abstand zwischen Donator und Akzeptor. (b) Spannungsabhängige Transfer Effizienz.

Abstand r_{DA} berechnet werden. Dieser stimmt mit $r_{DA} = \frac{\sqrt{5}}{4} \cdot d_{AA} = 3,4 \text{ nm}$ sehr gut mit dem theoretischen Wert von 4,0 nm überein und unterstreicht die Gültigkeit des zugrunde liegenden Modells.

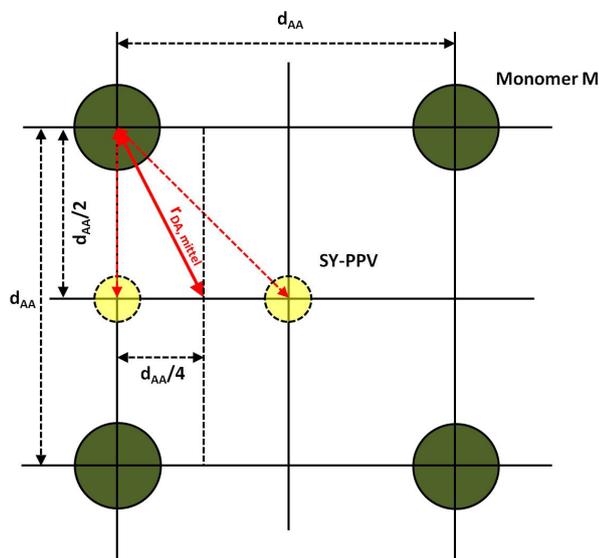


Abbildung 6.4: Geometrisches Modell zur experimentellen Bestimmung des Förster-Radius R_0 .

Im Falle einer elektrischen Anregung ist der Energieübertrag gemäß Abbildung 6.3a wesentlich effizienter und sättigt bereits bei Konzentrationen von unter 0,5 wt%. Dies deutet darauf hin, dass bei der Elektrolumineszenz neben der indirekten Anregung über FRET ein zusätzlicher Kanal auftritt, der die Emission der Matrix quencht. Dieser Mechanismus wird durch das Einfangen von Ladungsträgern auf den Dotiermolekülen gebildet und ist für die Elektrolumi-

neszenz von Monomer M hauptsächlich verantwortlich. Wäre ein optischer Energie-Transfer dominant, würde die Transfer-Effizienz der Elektrolumineszenz bei gleicher Dotierung schwächer als die der Photolumineszenz ausgeprägt sein, da die geladenen Dotiermoleküle infolge deren energetischen Verschiebung nicht weiter angeregt werden können. Dies würde zu einem geringeren Quenching der Matrix führen und damit einhergehend zu einer geringeren Transfer-Effizienz. Aufgrund der unterschiedlichen energetischen Lage der Transport-Niveaus von SY-PPV bzw. SPB-02T und Monomer M (siehe Abbildung 3.14a) können injizierte Ladungsträger, die sich auf den Polymerketten bewegen, effizient auf den Dotierungsmolekülen lokalisiert werden, dort (Triplet-) Singulett-Zustände bilden, die (nicht-)strahlend zerfallen, und damit den Zerfall über Matrix-Zustände effektiv unterdrücken. Diese Erklärung wird durch eine spannungsabhängige Abnahme der Transfer Effizienz in Abbildung 6.3b unterstützt, welche eine eindeutige Abhängigkeit von der Ladungsträger-Dynamik zeigt. Optische Prozesse spielen daher in der elektrisch getriebenen Emission dotierter Polymermatrizen eine sekundäre Rolle.

Auffällig ist die größere Abnahme der Transfer Effizienz für höhere Spannungen im Falle der SPB-02T Matrix. Daher wird vermutet, dass sich die Stromdichten in den beiden Polymeren unterscheiden. Neben der abnehmenden Tendenz der Transfer Effizienz deutet die spannungsabhängige Emissionscharakteristik der OLED Emission bei niedrigen Dotierungskonzentrationen auf eine Dominanz der Ladungsträger-Dynamik hin. Sowohl für eine SY-PPV als auch SPB-02T OLED mit 0,05 wt% Monomer M ist in Abbildung 6.5a und 6.5b ein relativer Anstieg der Matrix Emission mit zunehmender Spannung offensichtlich. Dabei tritt in beiden dotierten Polymeren eine vergleichbare Monomer M Emission auf. Im Gegensatz zu dem in Kapitel 5 beobachteten, niedrigeren Intensitätsverlauf von SPB-02T gegenüber SY-PPV OLEDs bei gleicher Spannung, tritt durch die Dotierung eine stärkere Matrix-Emission auf, die auf ein effektiveres Quenching in dotierten SY-PPV OLEDs hinweist.

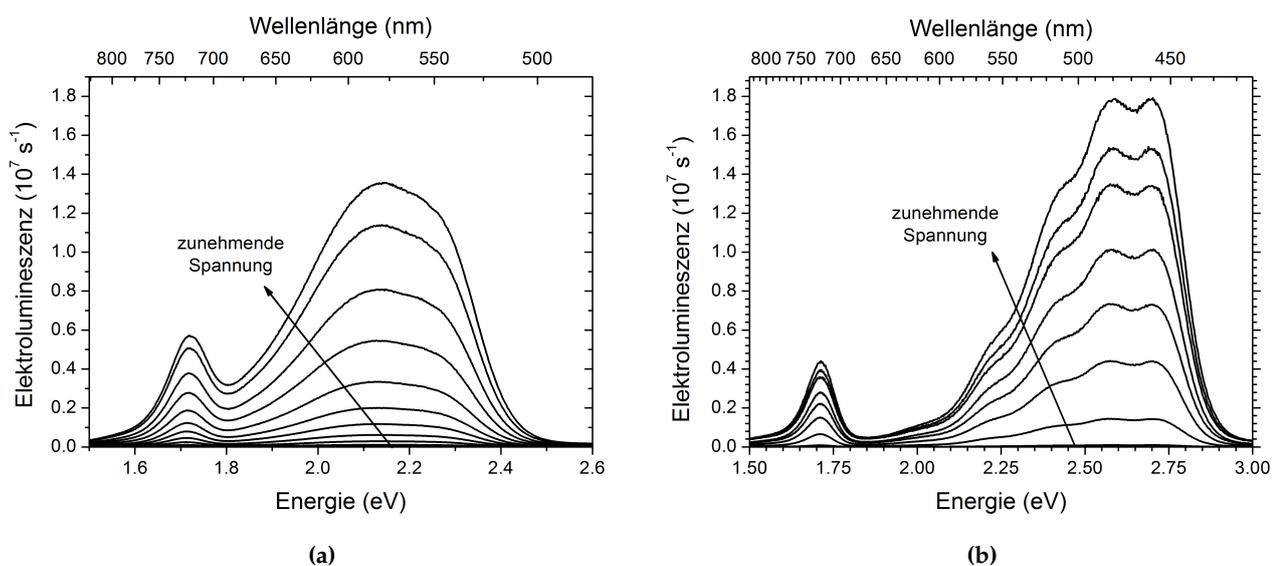


Abbildung 6.5: Spannungsabhängige EL von (a) SY-PPV bzw. (b) SPB-02T OLEDs, jeweils dotiert mit 0,05 wt% Monomer M.

Diese Vermutung kann durch spannungsabhängige Intensitätsmessungen verifiziert werden. In den Abbildungen 6.6a und 6.6b ist das spannungsabhängige Verhältnis der Intensitätsmaxima von Monomer M (bei $E=1,71$ eV) und SY-PPV (bei $E=2,1$ eV) bzw. SPB-02T (bei $E=2,6$ eV) dargestellt. Für die drei Dotierungskonzentration 0,05, 0,1 und 0,2 wt% nimmt dieses Verhältnis mit der Spannung monoton ab, was durch eine Zunahme der Ladungsträgerdichte im Bauteil mit ansteigender Spannung begründet werden kann. Bei einer festen Zahl von Monomer M Molekülen in der aktiven OLED Schicht bilden sich mit steigender Spannung zunehmend mehr Exzitonen auf dem Matrix-Polymer, da bereits geladene Dotiermoleküle nicht mehr besetzt werden können. Da ein Förster-Prozess ebenfalls nicht möglich ist, nimmt die Emission der Polymere relativ gesehen stärker zu als die von Monomer M. Für höhere Dotierungskonzentrationen ist in dem untersuchten Spannungsbereich keine Emission der Matrix detektierbar. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese Prozesse auch hier stattfindet und bei höherer Spannung oberhalb von 10 V die dominierende Elektrolumineszenz des Polymers bestimmt. Im direkten Vergleich ist eine stärkere relative Intensitätsabnahme bei SPB-02T-Monomer M Materialkombination zu erkennen. Dies ist ein weiteres Indiz für unterschiedlich hohe Stromdichten in den untersuchten polymeren Matrizen und deutet auf eine höhere Anzahl an überschüssigen Ladungsträgern hin. Diese können nicht auf bereits geladene Dotiermoleküle fließen und verstärken somit die Elektrolumineszenz der Matrix. Jedoch ist aufgrund ihrer höheren Anzahl im Polymer SPB-02T dessen Emission relativ betrachtet stärker ausgeprägt als die von SY-PPV.

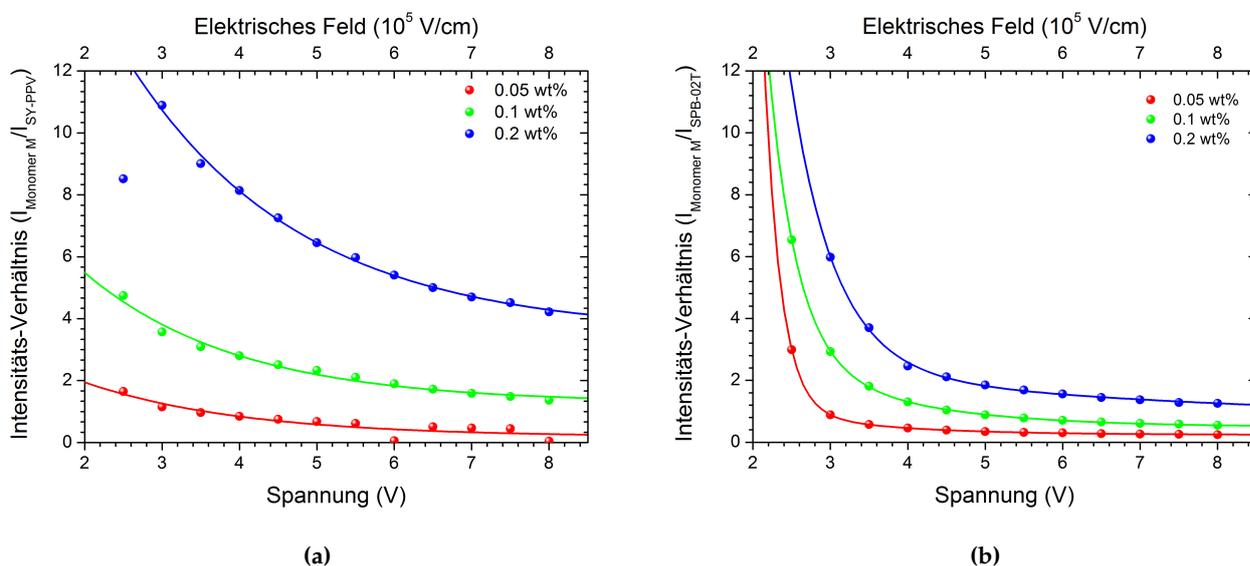


Abbildung 6.6: Spannungsabhängiges Intensitätsverhältnis von Monomer M in (a) SY-PPV und (b) SPB-02T OLEDs.

Der Ladungsträger Transport innerhalb der dotierten Schichten zeigt in den Abbildungen 6.7a und 6.7b eine mit ansteigender Dotierung abnehmende Stromdichte, was auf die Zunahme der Fallenzustände, bedingt durch Monomer M Moleküle, zurückzuführen ist. Der Einfluss der Gast-Moleküle auf den elektronischen Hüpf-Transport zwischen den Zuständen des Polymers betrifft dabei wesentlich den Ladungsträger-Einfang. Für die untersuchten Dotierungsgrade in

SY-PPV (SPB-02T) ergeben sich Anlauf-Spannungen von $U_{turn-on} = 2,0$ V ($U_{turn-on} = 2,3$ V) sowie Onset-Spannungen von $U_{onset} = 2,5$ V ($U_{onset} = 2,5$ V), was auf den verschwindenden Einfluss der Dotierungsmoleküle auf den Ladungsträger-Transport schliessen lässt.

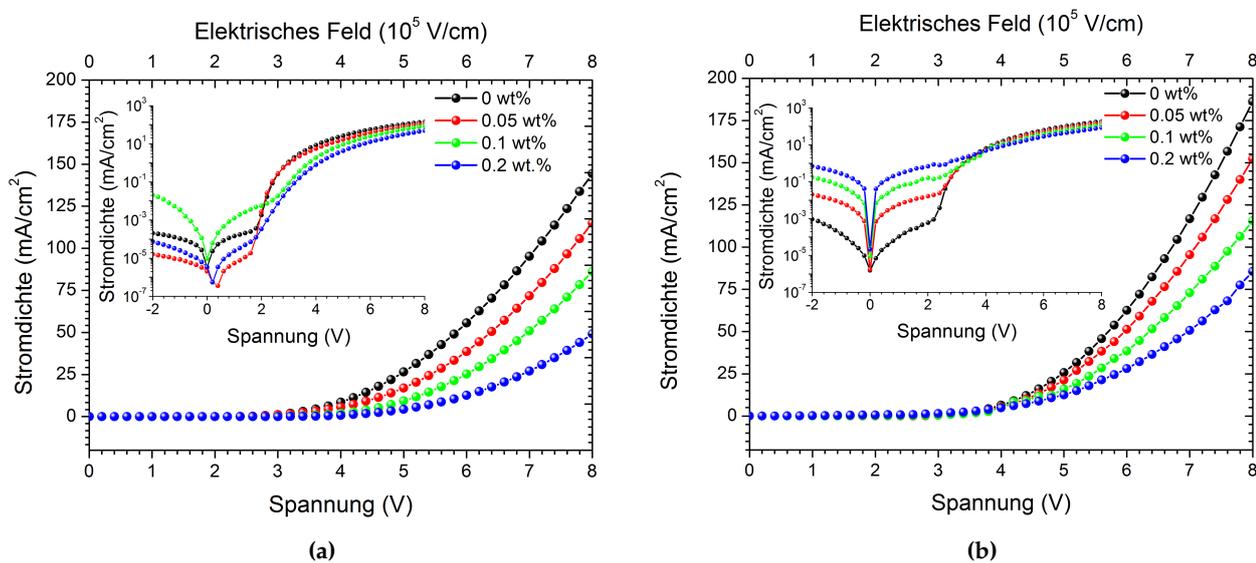


Abbildung 6.7: $j(U)$ -Kennlinie dotierter OLEDs: Monomer M in (a) SY-PPV und (b) SPB-02T.

Zusätzlich tritt bei der Verwendung des SPB-02T Polymers eine höhere Stromdichte bei höheren Spannungen auf, was die Auswertungen der spektralen Messungen bereits vermuten ließen. Die höhere Anzahl an Ladungsträgern ist dafür verantwortlich, dass die Transfer Effizienz in Abbildung 6.3b sowie das Peak-Verhältnis in Abbildung 6.6b zwischen Monomer M und SPB-02T eine stärkere Abnahme aufweisen als im Falle einer Matrix bestehend aus SY-PPV. Zur Bestimmung der Quanteneffizienzen (Abbildung 6.8a) und der Lichtausbeuten (Abbildung 6.8b) im NIR-Bereich wurde die Emission einer mit Monomer M dotierten SY-PPV OLED bei einer Wellenlänge zwischen 700-850 nm in Abhängigkeit der Stromdichte mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel bestimmt. Dabei ergaben sich für Dotierungen von 0,05 wt% maximale Werte von $\eta = 0,65\%$ und $\eta_V = 1,6$ lm/W bei einer Stromdichte von $2,26$ mA/cm². Die mit ansteigender Konzentration gemessene Abnahme beider Kenngrößen ist auf die zunehmende Bildung von schwach bzw. nicht-strahlenden Monomer M Aggregaten zurückzuführen, deren Existenz aufgrund der eintretenden Rotverschiebung mit zunehmendem Monomer M Gehalt in Abbildung 6.2b angedeutet ist.

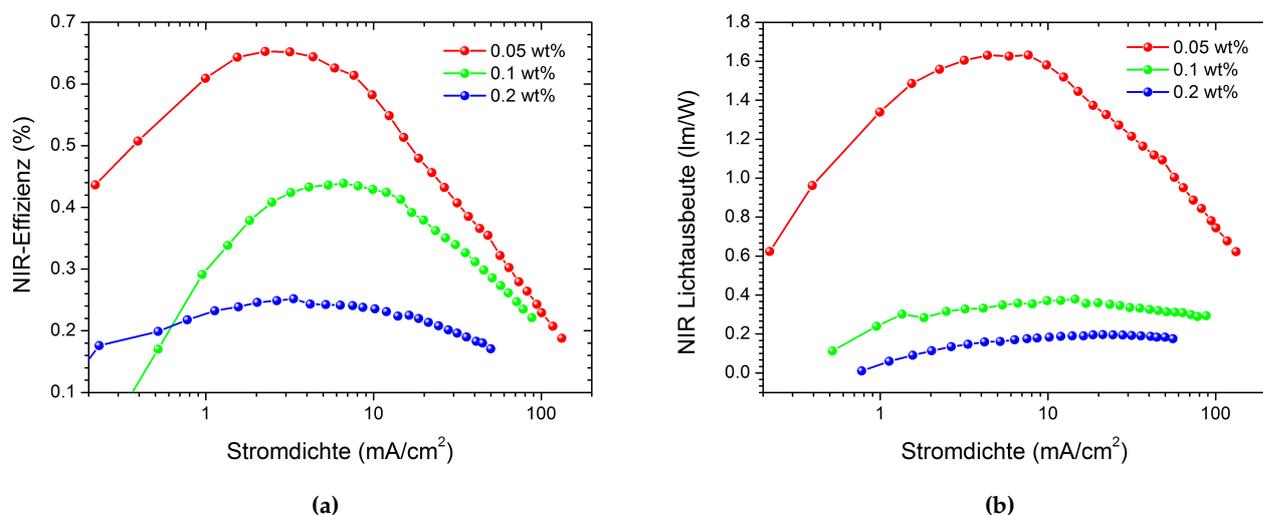


Abbildung 6.8: (a) Quanteneffizienz und (b) Lichtausbeute im NIR-Bereich von SY-PPV OLEDs dotiert mit Monomer M.

6.2 Zusammenfassung

Aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten eignet sich Monomer M hervorragend als Dotant in organischen Schichten zur Emission im nahinfraroten Spektralbereich. Gerade die Kombination mit dem Polymer SY-PPV liefert aufgrund eines stark ausgeprägten spektralen Überlapp-Integrals J einen theoretischen Förster-Radius von $R_0 = 4,0$ nm und weist damit einen sehr effizienten FRET-Prozess auf, der sich über einen Energiebereich von mehr als 2 eV erstreckt. Die Beschreibung über resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung konnte durch einen experimentell bestimmten Förster-Radius von $R_0 = 3,4$ nm validiert werden.

Die elektrisch induzierte NIR-Emission von Monomer M bei Raumtemperatur wird in beiden polymeren Matrizen SY-PPV und SPB-02T von der Ladungsträger-Dynamik im Bauteil dominiert. Dies konnte durch Vergleiche zwischen spektralen Messungen der Photo- und Elektrolumineszenz bestätigt werden. Es konnten bereits bei geringen Dotierkonzentrationen von nur 0,05 wt% Monomer M in SY-PPV eine maximale Quanteneffizienz von 0,65% sowie eine Lichtausbeute von 1,6 lm/W erzielt werden, was die Eignung von Monomer M als effizienten NIR-Emitter unterstreicht. Aufgrund der Ladungsträger-Rekombination auf der Gastdotierung stellen die vorgestellten Materialsysteme sehr gute Kandidaten dar, um die Exziton-Ladungsträger Dynamik anhand des Emissionsverhalten der molekularen Quantenemitter zu untersuchen, was im Detail im folgendem Kapitel aufgegriffen wird.

7 Ladungsträger induzierte Einzelmolekül-Fluoreszenz-Modulation

Wie in den voran gegangenen Kapiteln erwähnt, hat die OLED-Technologie in den letzten Jahren durch die Entwicklung neuer Materialien einen rasanten Fortschritt erlebt. Um effiziente Bauteile herzustellen, spielen Materialeigenschaften wie die Ladungsträgerdynamik und der Ladungstransport eine wesentliche Rolle. Zur Bestimmung dieser Parameter werden typischerweise *Time-of-Flight* (TOF) Messungen an Schichtdicken im μm -Bereich durchgeführt oder die idealisierte Theorie *raumladungsbegrenzter Ströme* angewendet^{137,141}. Diese Techniken sind weit verbreitet und werden auch standardmäßig zur Charakterisierung organischer Halbleitermaterialien ausgenutzt. Jedoch können sie nicht am fertigen Bauteil unter Betriebsbedingungen eingesetzt werden und sind auch nicht sensitiv auf lokale Inhomogenitäten im Bauteil. Beispielsweise ist keine lokal aufgelöste Untersuchung von Degradationsprozessen möglich. Im Gegensatz dazu bietet die konfokale Mikroskopie in Verbindung mit der Einzelmolekülspektroskopie die Möglichkeit, Mechanismen auf molekularen Längenskalen zu detektieren und zu quantifizieren, welche bei Untersuchungen an einem Molekülensemble aufgrund der Mittelung verborgen blieben.

Bei OLEDs spielt die Exziton-Polaron Wechselwirkung eine entscheidende Rolle, da sie einen nicht-strahlenden Zerfallskanal darstellt und die Effizienz des Bauteils v. a. bei hohen Stromdichten signifikant verringert^{211,223}. Daher bildet das Verständnis dieses Prozesses, sowie dessen Ursachen und Auswirkungen, die Grundlage für die weitere Optimierung hocheffizienter Bauteile. Aufgrund der Sensitivität einzelner Moleküle auf Einflüsse in ihrer lokalen Umgebung^{34–37,184,224,225}, wird in diesem Kapitel der Einfluss freier Ladungsträger auf die Fluoreszenz eines einzelnen Monomer M Moleküls untersucht, das in eine aktive, stromführende OLED Schicht, jeweils bestehend aus den Polymeren SY-PPV, SPB-02T und PTAA, eingebettet ist. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, ist die Ladungsträgerrekombination auf einem molekularen Dotanten dominant gegenüber anderen, indirekten Anregungsmechanismen, wie z.B. dem Förster-Resonanzenergieübertrag, weshalb Änderungen der Fluoreszenz-Intensität einzelner Gastmoleküle der Stromdichte in ihrer unmittelbaren Umgebung zugeschrieben werden können.

7.1 Fluoreszenz-Spannungs-Charakteristik

Um den Einfluss von Ladungsträgern in der Umgebung eines Moleküls auf seine Fluoreszenz zu untersuchen, werden standardisierte OLED Strukturen verwendet, deren Herstellung in Kapitel 3.3 beschrieben wurde. Dazu wird das jeweilige Polymer mit Monomer M in der Konzentration 10^{-6} wt% dotiert. Da die Fluoreszenz von Monomer M während des Betriebs der OLED gemessen wird, können spektrale Ausläufer der Elektrolumineszenz der Polymermatrix in den Detektionsbereich dem Signal des Moleküls überlagert sein. Daher sind in Abbildung 7.1 die Emission der Polymere, sowie von Monomer M und dessen Absorption dargestellt. Einzelne Moleküle werden bei 687 nm und mit 4 kW/cm^2 ($10 \mu\text{W}$) angeregt. Zur spektralen Trennung des Fluoreszenz-Signals von der OLED Emission wurde ein 700-780 nm Bandpass-Filter verwendet.

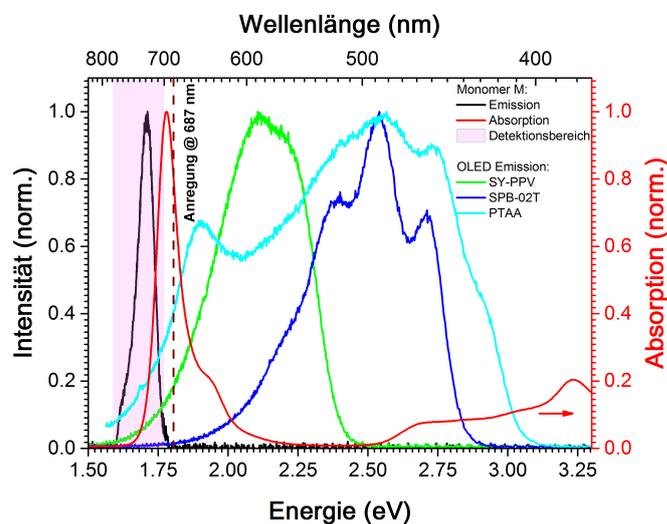


Abbildung 7.1: Spektrale Darstellung der zur Messung der Fluoreszenzmodulation verwendeten Materialien.

Wie zu erkennen ist, überlappt die Emission der Matrixpolymer SY-PPV und PTAA mit dem Detektionsbereich von 700 bis 780 nm (violetter Bereich). Aus diesem Grund wird zusätzlich zur Fluoreszenz des Monomer M Gastmoleküls das Signal des Hintergrundes in Abhängigkeit von der Spannung aufgenommen. Aus beiden Messungen kann die tatsächliche Fluoreszenzmodulation von einzelnen Monomer M Molekülen infolge der sich ändernden Ladungsträgerkonzentration in der Umgebung durch Subtraktion ermittelt werden.

In Abbildung 7.2a ist die zur Durchführung der Experimente Anordnung schematisch dargestellt. Ein einzelnes Gastmolekül wird in den Fokus des Ölimmersionsobjektivs gebracht. Dabei wird durch das Antibunching der Korrelationsfunktion das Vorliegen einer einzelnen Gastdotierung verifiziert ($g^{(2)}(0) < 0,5$). Anschließend wird von den APDs die unter optischer Anregung (hellroter Pfeil) erzeugte Fluoreszenz des Moleküls (dunkelroter Pfeil) bei simultaner Ladungsträger-Injektion in das Matrix-Polymer gemessen. Ein Teil der OLED Emission (grüner Pfeil) wird ebenfalls in das Objektiv eingekoppelt, in Richtung der Detektoren gelenkt und durch optische Filter geblockt.

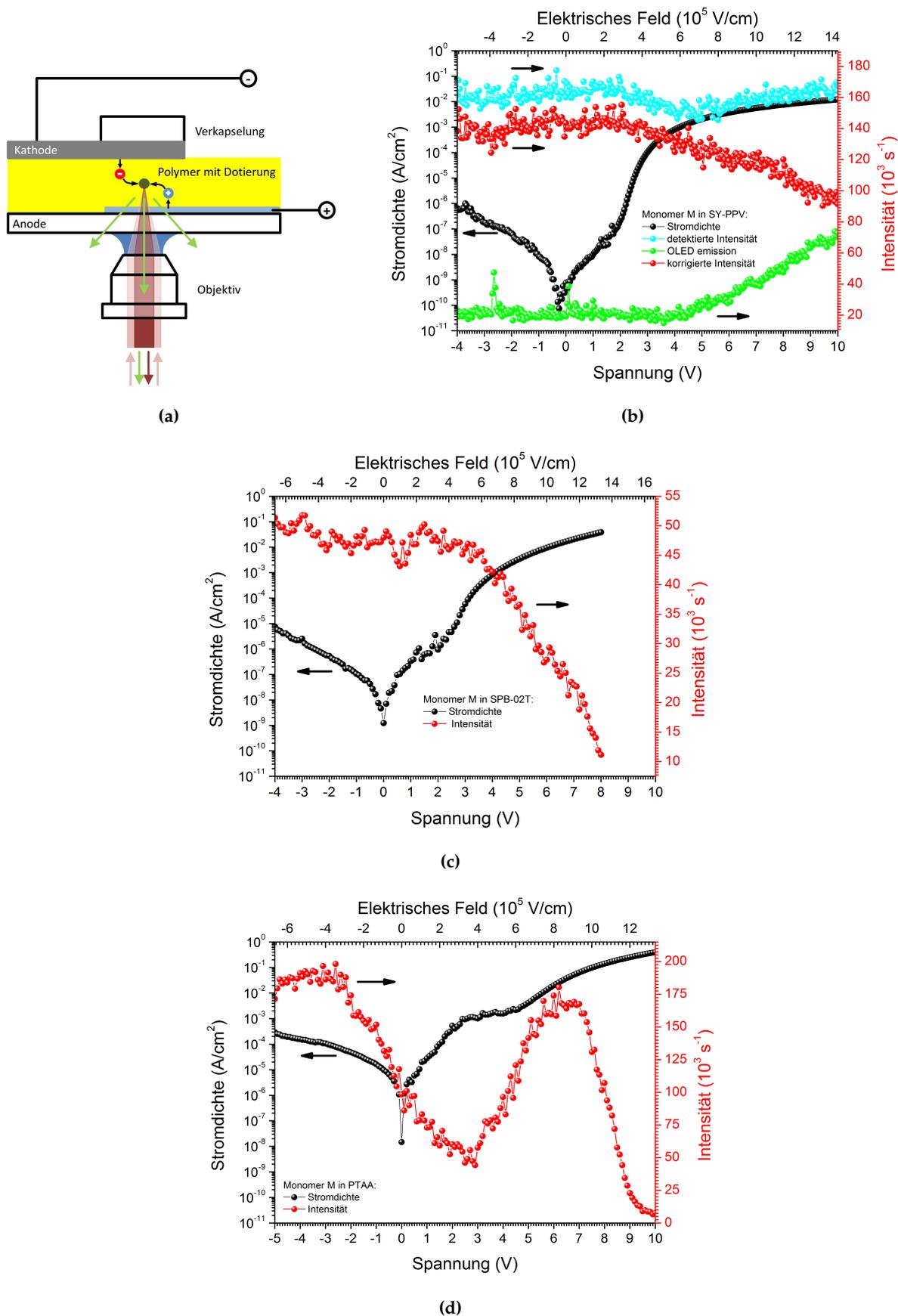


Abbildung 7.2: Fluoreszenzmodulation von Monomer M in polymeren OLEDs: (a) Experimentelle Anordnung. Spannungsabhängiger Intensitätsverlauf einzelner Monomer M Moleküle in (b) SY-PPV, (c) SPB-02T und (d) PTAA, mit den zugehörigen Stromdichten.

Der beispielhafte Verlauf der Fluoreszenz eines einzelnen Monomer M Moleküls in SY-PPV ist in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in Abbildung 7.2b abgebildet. Bei der hellblauen Kurve handelt es sich um den im Experiment gemessenen Intensitätsverlauf. In Rückwärtsrichtung ist die Intensität bei negativen Spannungen konstant. In Vorwärtsrichtung setzt eine Abnahme des Signals ab ca. 2 V ein. Dies entspricht genau der *Turn-On-Spannung* U_{to} von SY-PPV, die sich durch das Einsetzen des ambipolaren Stromtransports auszeichnet, wie an der gleichzeitig aufgenommenen $j(U)$ -Kennlinie der OLED zu erkennen ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Fluoreszenz des Moleküls durch das simultane Vorliegen von Löchern und Elektronen in seiner Umgebung beeinflusst wird. Bei 4 V nimmt das Signal ein lokales Minimum an und steigt zu höheren Spannungen wieder an. Dieses spannungsabhängige Verhalten kann durch das Einsetzen der SY-PPV Elektrolumineszenz (grüne Kurve) erklärt werden, welche spektral in den Detektionsbereich ausläuft (siehe Abbildung 7.1) und ab 4 V das Hintergrundsignal mit zunehmender Spannung verstärkt. Die korrigierte Fluoreszenzmodulation (rote Kurve) wird durch Subtraktion der beiden Signale erhalten. Die korrigierte Fluoreszenzintensität zeigt eine kontinuierliche Abnahme in Abhängigkeit der Vorwärtsspannung.

Um im Experiment die tatsächliche Fluoreszenzmodulation ohne Hintergrundüberlagerung direkt zu sehen, wurden spannungsabhängige Messungen an Monomer M Molekülen in dem blau emittierenden SPB-02T Polymer durchgeführt, da dieses einen vernachlässigbaren spektralen Überlapp mit dem Detektionsbereich besitzt. Wie in Abbildung 7.2c zu erkennen ist, setzt das Fluoreszenz-Quenching dieser Materialkombination ebenfalls bei Beginn des ambipolaren Stromtransports ein und ist verglichen zu SY-PPV bei gleicher Spannung sogar stärker ausgeprägt, was vermutlich durch die höhere Stromdichte hervorgerufen wird (siehe Kapitel 5 und 6) und ein direkter Hinweis für die Abhängigkeit der Fluoreszenz des Gastmoleküls von der Ladungsträgerdichte ist. Die Intensitätsmodulation wurde nur bis zu Spannungen von 8 V gemessen, da dort zum einen die Fluoreszenz bereits fast komplett gequenchet ist und zum anderen höhere Spannungen zur Zerstörung des Bauteils führen.

Für eine PTAA-Matrix wurden spannungsabhängige Fluoreszenzmessungen ebenfalls durchgeführt, da dieses Polymer eine hohe Lochbeweglichkeit von bis zu $10^{-2} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweist²²⁶⁻²²⁸ und somit zu einer hohen Stromdichte führt, wie in Abbildung 7.2d zu erkennen ist. Die Spannungsabhängigkeit der Fluoreszenz von Monomer M zeigt verglichen mit dem Signal bei 0 V in Rückwärtsrichtung (reverse bias) eine Erhöhung der Intensität. In Vorwärtsrichtung (forward bias) wird die Fluoreszenz bereits bei niedrigen Spannungen gequenchet und nimmt bei der *Turn-On-Spannung* U_{to} ein lokales Minimum an. Ab Einsetzen des ambipolaren Stromtransports steigt die Fluoreszenzintensität wieder, nimmt bei ca. 6,5 V ein lokales Maximum an und wird anschließend mit weiter ansteigender Spannung komplett gequenchet. Ähnlich zu SY-PPV zeigt PTAA einen spektralen Überlapp mit dem Detektionsbereich zwischen 700 und 780 nm in Abbildung 7.1. Daher könnte die überlagerte Elektrolumineszenz der PTAA-Matrix zum Teil für den detektierten Fluoreszenz-Verlauf in Vorwärtsrichtung verantwortlich sein. Spannungsabhängige Untergrundmessungen weisen jedoch keine durch Elektrolumineszenz erhöhte Signatur auf. Dies deutet auf eine niedrige EL-Quanteneffizienz von PTAA hin, was vermutlich auf die unbalancierten Loch- und Elektronenbeweglichkeiten (10^{-2} gegenüber $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ²²⁹) zurückzuführen ist, die für eine Rekombinationszone nahe der

Kathode sorgen^{230,231}. Durch die Wechselwirkung von Exzitonen mit Oberflächenplasmonen der Metallkathode kann die Elektrolumineszenz effizient gequenchet werden^{232,233}.

Die spannungsabhängige Fluoreszenz kann prinzipiell durch drei unterschiedliche Mechanismen erklärt werden:

1. Feld-induzierte Exzitonen-Dissoziation in freie Ladungsträger (Polaronen),
2. Stark-Effekt und
3. Exzitonen-Quenching durch freie Ladungsträger.

Die Dissoziation optisch induzierter Exzitonen durch ein elektrisches Feld (1), wurde bereits in vielen Materialien beobachtet und beschrieben^{36,234–238}. Sie tritt jedoch erst bei hohen Feldstärken im Bereich von 10^6 V/cm auf, da die Exzitonen in organischen Systemen sehr stark gebunden sind (Bindungsenergien im eV-Bereich). Während der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen war bereits bei niedrigeren Feldern ein Quenching detektierbar. Zusätzlich ist für die untersuchten Materialkombinationen zu erwähnen, dass aufgrund der energetischen Lage der Niveaus des Gastmoleküls in der Bandlücke des jeweiligen Matrix-Polymers die Exzitonen-Dissoziation durch zusätzliche Energiebarrieren erschwert wird. Daher wäre ein Quenching der Fluoreszenz, hervorgerufen durch das elektrische Feld, erst bei noch höheren Feldstärken zu erwarten. Darüber hinaus wäre ein um 0 V symmetrischer Verlauf der Fluoreszenz-Modulation zu erwarten, da die Exzitonen-Dissoziation unabhängig von der Richtung des angelegten elektrischen Feldes ist. Wie jedoch besonders für Monomer M in SY-PPV und SPB-02T in den Abbildungen 7.2b und 7.2c zu erkennen ist, wird die Fluoreszenz bei negativen Spannungen (reverse bias) nicht beeinflusst. Aus diesen Gründen kann eine Feld-induzierte Exzitonen-Dissoziation für die in diesem Kapitel durchgeführten Messungen und beobachteten Effekte ausgeschlossen werden.

Auch der Stark-Effekt (2) kann eine Erklärung für die Abnahme der Fluoreszenz in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke liefern. Durch ein im Gastmolekül induziertes Dipolmoment verschieben und verbreitern sich die Absorptions- und Emissionsbanden, was bei Feldern ab ca. 10^5 V/cm auftreten kann^{35,239–241}. Eine Beteiligung dieses Effekts an dem gemessenen Fluoreszenz-Quenching kann für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ebenfalls ausgeschlossen werden, da keine energetische Verschiebung der Emissionsspektren gemessen wurde und er die asymmetrische Feldabhängigkeit der Fluoreszenz nicht erklären kann.

Dieses Kapitel fokussiert sich deswegen auf das Ladungsträger-induzierte Fluoreszenz-Quenching (3), da sowohl die Wechselwirkung von Exzitonen mit Löchern als auch Elektronen einen gut untersuchten Quenching-Kanal darstellt^{223,242–245}. Das Auftreten dieses Effekts wird durch die Tatsache untermauert, dass sich die Fluoreszenz von Monomer M bei Einsetzen des ambipolaren Stromtransports ändert. Zusätzlich deutet sich beim Vergleich der SY-PPV mit der SPB-02T Matrix bei gleicher Feldstärke eine unterschiedliche Quenching-Rate an, was einen Hinweis auf die unterschiedliche Ladungsträgerdynamik liefert. Dies kann bereits anhand der unterschiedlichen Stromdichten gesehen werden. Aus diesem Grund spielt die Ladungsträgerdichte in unmittelbarer Umgebung eines einzelnen Monomer M Moleküls eine entscheidende Rolle beim Quenching-Prozess und kann, vice versa, durch dessen Fluoreszenz analysiert und

quantifiziert werden.

Im Folgenden wird zuerst das Ladungsträger-induzierte Fluoreszenz-Quenching im Fall von Monomer M dotierten SY-PPV und SPB-02T OLEDs behandelt, da beide ähnliche Verläufe mit der Spannung aufweisen und daher vermutlich durch den gleichen Effekt verursacht werden. Auf die Polaron-Exziton Wechselwirkung im System Monomer M-PTAA wird im Anschluss daran eingegangen.

Anhand der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung können äußere Einflüsse auf den strahlenden Singulett- bzw. den nicht-strahlenden Triplett-Zerfall bestimmt werden. Messungen der Korrelation auf der ns-Zeitskala ergaben keine Änderungen der k_{21} -Übergangsrate, was durch die kurze Lebensdauer des ersten angeregten Singulett-Zustands von $t_{21} = 3,1$ ns bedingt ist (vgl. Kapitel 4.3.2). Spannungsabhängige Korrelationsfunktionen im μ s-Bereich einzelner Monomer M Moleküle in SPB-02T sind in Abbildung 7.3a dargestellt. Wie zu sehen ist, lassen sich die gemessenen Kurven mit einer mono-exponentiellen Funktion gemäß Gleichung 2.32 anfitten, wobei der ermittelte exponentielle Abfall λ ein Maß für die Lebensdauer $k_{31}^{-1} \propto \lambda^{-1}$ des Triplett-Zustands ist. Dieser Parameter ist in Abbildung 7.3b in Abhängigkeit von der Spannung zusammen mit dem Kontrast C der Fitfunktion abgebildet. Demnach nimmt λ mit steigender Spannung streng monoton zu, was einer höheren Depopulation des ersten angeregten Triplett-Zustands T_1 entspricht. Dies ist in Einklang mit der Abnahme des Kontrasts C zu größeren Spannungen hin, da für die Korrelationsmessungen bei hohen Spannungen kürzere Aus-Zeiten vorliegen. Insgesamt bedeutet dies, dass das Molekül mit ansteigender Spannung heller werden sollte. Dies ist an Gleichung 2.48 zu erkennen, welche für höhere k_{31} -Raten eine größere Intensität voraussagt.

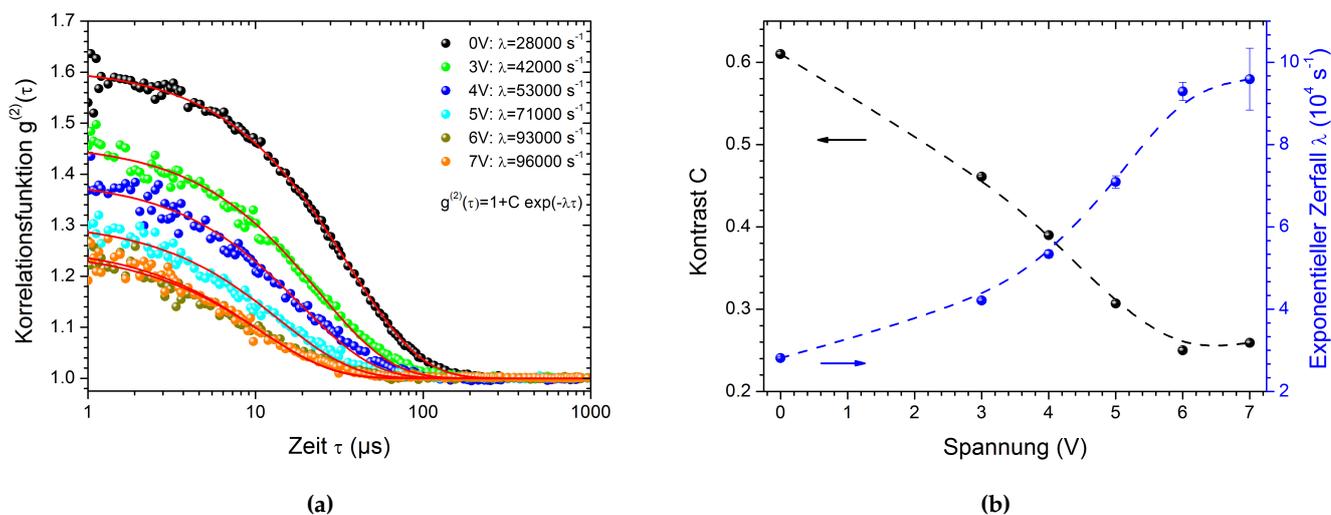


Abbildung 7.3: (a) Spannungsabhängige Korrelationsfunktion für Monomer M in SPB-02T. (b) Die aus der Anpassung der Korrelation ermittelten Parameter des Zerfalls λ und Kontrasts C.

Jedoch ergibt sich daraus ein Widerspruch zu dem experimentell beobachteten Fluoreszenz-Quenching mit steigender Spannung. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Triplett-Dynamik des Moleküls durch die von extern injizierten Ladungsträger beeinflusst wird.

Im folgenden Kapitel wird deshalb ein Modell entwickelt, dessen Grundlage die Einführung von elektrisch induzierten Übergangsraten zusätzlich zu den intrinsischen (optischen) Übergängen bildet.

7.2 Quenching-Modell bei ambipolarem Stromtransport

Um den Rückgang der Fluoreszenz mit zunehmender Spannung in Vorwärtsrichtung erklären zu können, müssen elektrisch induzierte Übergänge des Moleküls berücksichtigt werden. Dabei wird auf den in Kapitel 2.5.2 beschriebenen Mechanismus der Langevin-Rekombination unter expliziter Berücksichtigung der Spin-Statistik zurückgegriffen. Aufgrund unterschiedlicher Ladungsträgerbeweglichkeiten und Injektionsbarrieren ist die Annahme gerechtfertigt, dass zunächst nur ein Ladungsträger im entsprechenden Orbital (HOMO für Löcher bzw. LUMO für Elektronen) des Moleküls lokalisiert wird. Dieses befindet sich energetisch tief ($>k_B T$) innerhalb der Transportzustände des Wirtspolymers, wodurch die Ladung auf der Dotierung nicht durch thermische Energie auf kurzen Zeitskalen befreit werden kann. Passiert ein entgegengesetzt geladenes Teilchen das geladene Molekül innerhalb dessen Langevin-Radius r_C , wird es durch die Coulomb-Kraft mit der Einfangrate n gebunden, und es bildet sich ein Exziton. Da aufgrund der unterschiedlichen Spinmultiplizitäten ein Zustand mit $S = 0$ und drei Zustände mit $S = 1$ möglich sind, wird zu 25% ein Singulett-Exziton und zu 75% ein Triplett-Exziton erzeugt. Für eine einzelne molekulare Dotierung innerhalb einer Polymer-OLED ist dies schematisch in Abbildung 7.4 dargestellt, welche neben den optisch Übergangsraten k_{ij} zusätzlich die elektrisch induzierten Singulett- bzw. Triplett-Raten G_{12} und G_{13} enthält.

Die gesamte elektrische Anregungsrate n^* kann als Summe der elektrischen Raten G_{12} und G_{13} definiert werden, wobei $G_{12} = 0,25n^*$ und $G_{13} = 0,75n^*$ gilt. Die grundlegende Ursache für den Rückgang der Fluoreszenzintensität mit steigender Spannung und damit steigender Stromdichte j ist die nach diesem Modell zunehmende Bevölkerung des ersten angeregten Triplett-Zustands T_1 . Da dieser für fluoreszierende Moleküle sehr langlebig ist und er nur nicht-strahlend zerfallen kann, wird durch dessen zunehmende Population die optische Anregung des strahlenden Singulett-Zustands S_1 effektiv unterdrückt. Dadurch können weniger Photonen pro Zeiteinheit emittiert werden und die Fluoreszenz verringert sich.

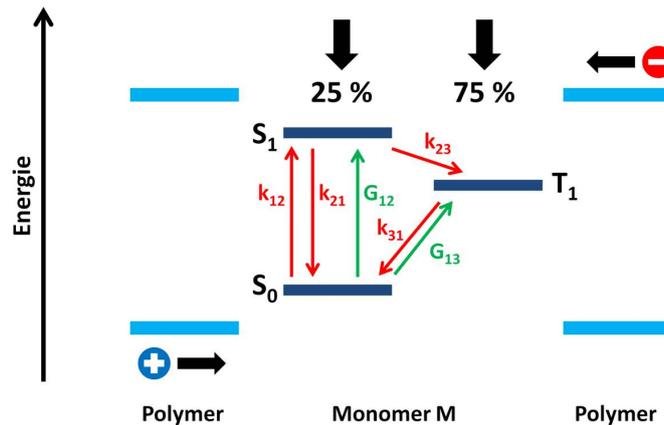


Abbildung 7.4: Interne Übergangsraten eines einzelnen Monomer M Moleküls innerhalb einer stromdurchflossenen Polymer-OLED. Zusätzlich zu den optischen Raten k_{ij} werden durch die injizierten Ladungsträger Singulett- und Triplett-Exzitonen mit den Anregungsrate G_{12} und G_{13} erzeugt. Aufgrund der Spinstatistik stehen diese im Verhältnis 1 : 3.

Zur Verifizierung dieses Modells muss die emittierte Fluoreszenzintensität I in quantitativen Zusammenhang mit der Stromdichte j am Ort des Moleküls gebracht werden. Dazu wird das auf den Gleichungen 2.20 bis 2.22 basierende Drei-Niveau-System, welches zur Beschreibung der Photophysik organischer Moleküle verwendet wird, um die elektrischen Raten G_{12} und G_{13} erweitert:

$$\dot{\rho}_1(t) = -k_{12}\rho_1(t) + k_{21}\rho_2(t) + k_{31}\rho_3(t) - G_{12}\rho_1(t) - G_{13}\rho_1(t) \quad (7.1)$$

$$\dot{\rho}_2(t) = +k_{12}\rho_1(t) - (k_{21} + k_{23})\rho_2(t) + G_{12}\rho_1(t) \quad (7.2)$$

$$\dot{\rho}_3(t) = +k_{23}\rho_2(t) - k_{31}\rho_3(t) + G_{13}\rho_1(t) \quad (7.3)$$

Auch hier gelten wieder die Anfangsbedingungen $\rho_1(0) = 1$, $\rho_2(0) = 0$ und $\rho_3(0) = 0$, sowie die Vollständigkeit $\rho_1(t) + \rho_2(t) + \rho_3(t) = 1$. Zur Beschreibung der Intensität muss das vorliegende Gleichungssystem unter stationären Bedingungen ($\dot{\rho}_i = 0$) nach dem Besetzungsgrad ρ_2 aufgelöst werden, da dieser für den strahlenden Zerfall verantwortlich ist. Die erhaltene Lösung wird in Gleichung 2.47 eingesetzt, wodurch ein analytischer Zusammenhang zwischen der Intensität I und den elektrischen Raten G_{12} und G_{13} entsteht:

$$I = \frac{k_{31}(k_{12} + G_{12})(k_{21} + k_{23})}{(k_{12} + G_{12})k_{23} + (k_{12} + G_{12})k_{31} + k_{21}G_{13} + k_{21}k_{31} + k_{23}G_{13} + k_{23}k_{31}} \phi_{PL} \cdot \eta_{Det} \quad (7.4)$$

Im Rückschluss kann über den experimentell gemessenen Fluoreszenz-Rückgang $I(j)/I(j = 0)$ ein Maß für die elektrisch induzierten Übergangsraten G_{ij} bzw. die gesamte elektrische Anregungsrate n^* hergeleitet werden kann. Da die Anregungsrate n^* gleich der Einfangrate n ist, kann die Rate G_{13} durch Verwendung von Gleichung 2.69 als Maß für die Stromdichte j am Ort des Moleküls interpretiert werden:

$$\frac{4}{3}G_{13} = \frac{\pi r_C^2}{2q} j \quad (7.5)$$

Damit ist der Grad des Fluoreszenz-Quenchings $I(j)/I(j=0)$ ein Maß für die lokale Stromdichte j am Ort des Moleküls.

7.3 Optische Bestimmung der Ladungsträger-Dynamik

Um die Gültigkeit des verwendeten Modells zu verifizieren, wurde die spannungsabhängige Fluoreszenz mehrerer Monomer M Moleküle in SY-PPV und SPB-02T Matrizen gemessen und normiert als Funktion der elektrischen Pumprate G_{13} in Abbildung 7.5a aufgetragen.

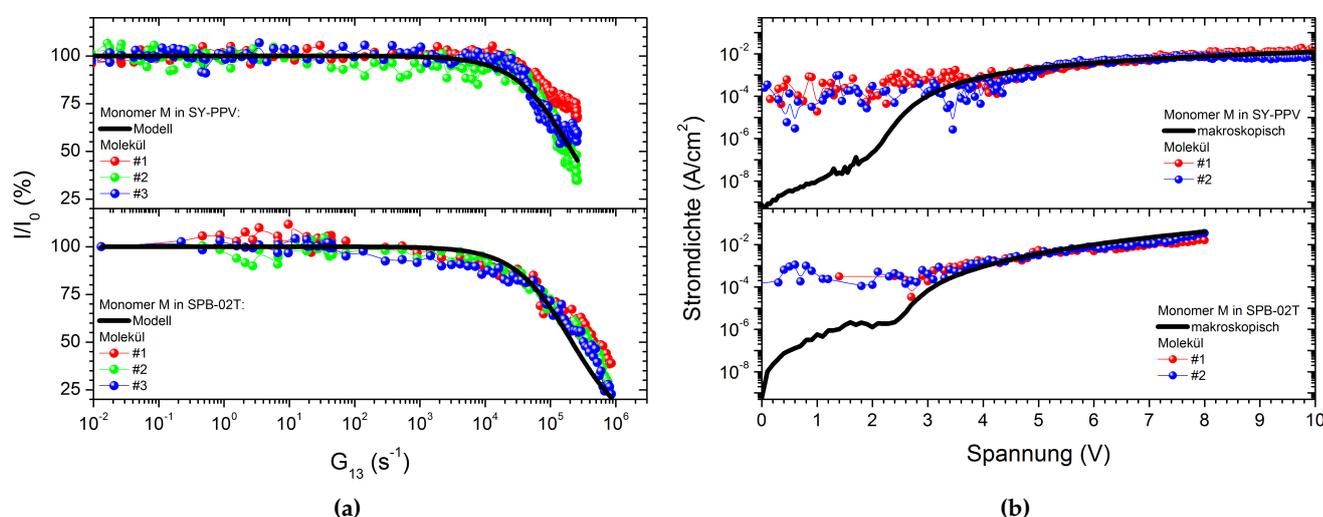


Abbildung 7.5: Vergleich des modellierten und experimentellen Fluoreszenzquenchings von Monomer M in SY-PPV- und SPB-02T-OLEDs: (a) Abhängigkeit von der elektrisch induzierten G_{13} -Rate. (b) Stromdichte in Abhängigkeit der angelegten Spannung.

Der Modell-Verlauf des Fluoreszenz-Quenchings wurde mit den in Kapitel 4.3.2 ermittelten Übergangsraten berechnet, wobei die Anregungsrate k_{12} bei $10 \mu W$ anhand des Wechselwirkungsquerschnitt zu $5 \cdot 10^6 s^{-1}$ abgeschätzt wurde. Das auf der elektrisch induzierten Population des Triplett-Zustands beruhende Quenching-Modell beschreibt den experimentell gemessenen Verlauf in sehr guter Übereinstimmung und liefert durch höhere G_{13} -Raten in SPB-02T eine Erklärung, weshalb das Quenching der Fluoreszenz von Monomer M in SY-PPV schwächer ausgeprägt ist. Es ist zu erwähnen, dass die G_{13} -Rate aus dem makroskopisch fließenden Strom durch das gesamte Bauteil berechnet wurde und damit einen effektiven Mittelwert darstellt. Die Stromdichte kann jedoch lokal (und auch zeitlich) inhomogen sein³⁷. Daher können Abweichungen im Quenching-Verlauf auf unterschiedliche Stromdichten zurückgeführt werden, die in der Umgebung eines einzelnen Moleküls fließen. Diese Eigenschaft der Messmethode bietet die einzigartige Möglichkeit, Ströme auf der molekularen Längenskala optisch und nicht-invasiv zu bestimmen. Dazu kann aus dem Grad des Fluoreszenz-Quenchings $I(j)/I(j=0)$ mit Gleichung 7.4 die elektrische Übergangsrate G_{13} ermittelt werden, welche durch Gleichung 7.5

die Berechnung der lokalen Stromdichte j ermöglicht. Dies ist beispielhaft in Abbildung 7.5b für jeweils zwei Moleküle in SY-PPV und SPB-02T durchführt.

Wie im Vergleich zur makroskopischen Stromdichte (schwarze Kurve), welche mit einem externen Strommessgerät gemessen wurde, zu sehen ist, entspricht die lokale Stromdichte im Regime des ambipolaren Transports der über das gesamte Bauteil gemittelten Stromdichte. Die Sensitivität dieser optischen Messtechnik liegt bei ca. 10^{-4} A/cm^2 , wie in Abbildung 7.5b zu erkennen ist, und ist aufgrund des Langevin-Einfangradius der auf dem Molekül lokalisierten Ladung mit einer Auflösung von 15-20 nm möglich. Die Sensitivität der optischen Strommessung ist in besonderem Maße von der Rate der Triplett-Depopulation k_{31} abhängig. Da Monomer M bei Stromdichten von ca. $0,04 \text{ A/cm}^2$ fast vollständig gequencht wird, liefert dieses Modell bei höheren Spannungen keine zuverlässigen Aussagen mehr über die Ladungsträgerdichten. Alternativ ist es denkbar, auf den Einsatz unterschiedlicher Gastmoleküle zurückzugreifen, die unterschiedliche k_{31} -Raten besitzen und so auf unterschiedliche Bereiche der $j(U)$ -Kennlinie abgestimmt sind.

Zusätzlich zur optischen Bestimmung der Stromdichte lässt sich durch die Anwendung der Langevin-Theorie auch eine Aussage über die effektive Mobilität der Ladungsträger treffen. Ausgehend von der Einfangrate n kann der bimolekulare Rekombinationskoeffizient B_L durch Gleichung 2.70 berechnet werden. Dieser ist in Abhängigkeit von der jeweiligen Stromdichte in SY-PPV- und SPB-02T-OLEDs in Abbildung 7.6a dargestellt und zeigt eine mit der Stromdichte ansteigende Tendenz. Dies ist auf die zunehmende Häufigkeit des Einfangprozesses und der anschließenden Triplett-Bildung zurückzuführen, da mit ansteigendem Strom auch mehr Ladungsträger in der OLED vorhanden sind. Zudem ist zu sehen, dass der Rekombinationskoeffizient für Monomer M in SY-PPV und SPB-02T annähernd gleich ist, da es sich um einen intrinsischen Parameter des Gast-Wirts-Systems handelt, der extern über die Stromdichte gesteuert werden kann. Diese hängt jedoch von den Eigenschaften der Matrix ab. Wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben wurde, spielt dabei die Beweglichkeit μ eine entscheidende Rolle. Diese hängt über Gleichung 2.63 mit dem bimolekularen Rekombinationskoeffizient B_L zusammen, welcher nach Abbildung 7.6a wiederum mit der Stromdichte j korreliert. Da die Stromdichte von der elektrischen Feldstärke E abhängt, kann durch Fluoreszenzmessungen die Ladungsträgerbeweglichkeit μ ermittelt werden. Diese ist in Abhängigkeit der Feldstärke in Abbildung 7.6b exemplarisch für zwei Monomer M Moleküle jeweils in SY-PPV und SPB-02T dargestellt.

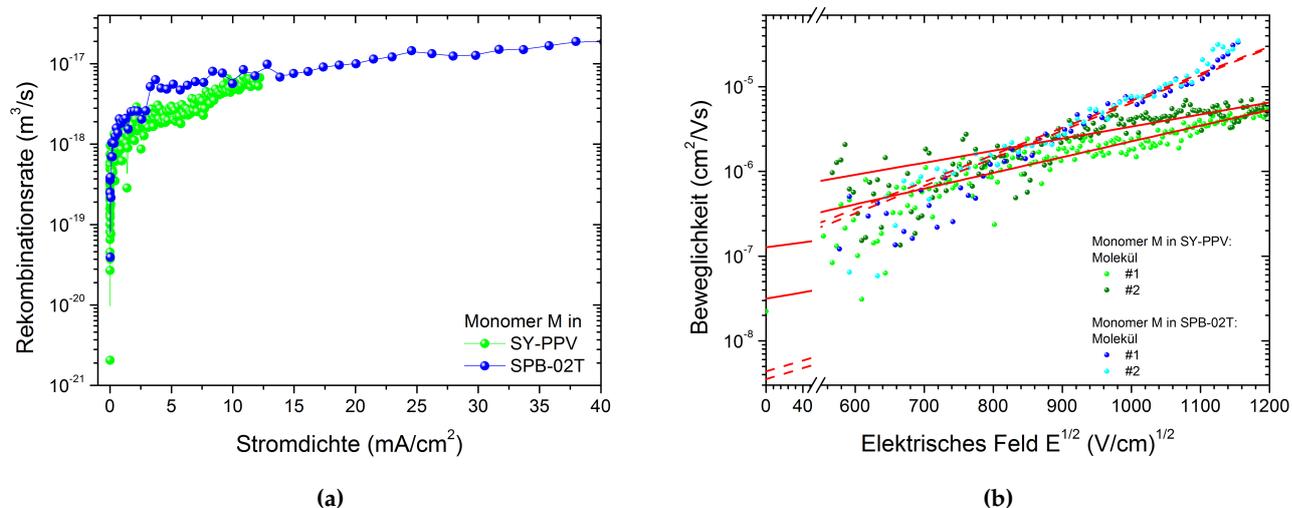


Abbildung 7.6: Optisch gemessene Ladungsträgerdynamik: (a) Ausgehend von der Einfangrate n kann der bimolekulare Rekombinationskoeffizient B_L in Abhängigkeit von der Stromdichte berechnet werden. (b) Die effektive Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu(E)$ zeigt eine Feld-Abhängigkeit, die durch das Poole-Frenkel Gesetz ($\mu \propto e^{-\gamma\sqrt{E}}$) beschrieben werden kann.

Die optische Bestimmung der effektiven Mobilität ist allerdings auf den Bereich des ambipolaren Stromtransports beschränkt, da das Quenching die Präsenz beider Ladungsträgersorten erfordert. Daher liefert das angewendete Modell für die Bewegung von Löchern und Elektronen eine effektive Ladungsträgerbeweglichkeit:

$$\mu = \frac{1}{2}(\mu_e + \mu_h) \quad (7.6)$$

Die Feld-Abhängigkeit der Beweglichkeit kann durch das Poole-Frenkel-Gesetz mittels Gleichung 2.58 beschrieben werden. Eine Anpassung des Modells an die experimentellen Daten liefert effektive Nullfeldbeweglichkeiten μ_0 und Feld-Abhängigkeitskoeffizienten γ , wie sie in Tabelle 7.1 für SY-PPV und SPB-02T zusammengefasst sind.

Matrix	μ_0 (cm^2/Vs)	γ (m/V) ^{1/2}
SY-PPV	$10^{-7} - 10^{-8}$	$3 - 4 \cdot 10^{-4}$
SPB-02T	10^{-9}	$7,5 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 7.1: Optisch ermittelte, effektive Nullfeld-Ladungsträger-Beweglichkeiten und Feldkoeffizienten von SY-PPV und SPB-02T

Die optisch ermittelten effektiven Ladungsträgerbeweglichkeiten sind in guter Übereinstimmung mit den in Kapitel 5 erhaltenen Ergebnissen, die durch die Analyse der $j(U)$ -Kennlinie ermittelt wurden. In der Literatur sind Lochbeweglichkeiten von SY-PPV im Bereich von $10^{-6} - 10^{-7} cm^2/Vs$ angegeben^{134–139}. Polymere der PPV-Materialklasse sind als bevorzugte Lochleiter bekannt, da die Elektronenbeweglichkeit aufgrund von Fallenzuständen deutlich reduziert

ist^{134,139-141}. Dies spiegelt sich in den hier präsentierten gemittelten Werten wider. Im Fall des Polymers SPB-02T wurden Lochbeweglichkeiten von $10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt^{143,144}. Aufgrund tiefer Fallenzustände ist die Elektronenbeweglichkeit in Polyspirobifluoren-Polymeren ebenfalls herabgesetzt¹⁴⁵, was die niedrige gemittelte Beweglichkeit von $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erklärt.

7.4 Exziton-Polaron Wechselwirkung bei unipolarem Stromtransport

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt werden konnte, lässt sich die Reduzierung der Fluoreszenz von Monomer M in SY-PPV- und SPB-02T-OLEDs auf das Einfangen von Löchern und Elektronen unter anschließender Bildung eines langlebigen Triplett-Zustandes zurückführen. Dieser Mechanismus ist auf den ambipolaren Stromtransport begrenzt. Um die spannungsabhängige Fluoreszenz von Monomer M in PTAA in Abbildung 7.2d zu erklären, welche bereits im unipolaren Transportbereich unterhalb von $U < 3$ V eine Modulation aufweist, wird diese genauer als Funktion der Spannung untersucht. Um Aufschluss über beteiligte Spin-Zustände zu erhalten, wurden über den gesamten Spannungsbereich Korrelationsmessungen sowohl auf der ns- als auch auf der μ s-Skala durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die strahlende Rate $k_f = k_{21} + k_{21}$ bei angelegter Spannung keine nennenswerte Änderung aufweist, wohingegen die effektive Triplett-Depopulationsrate k_{31}^{eff} über eine Spannungsabhängigkeit verfügt. Dies ist in Abbildung 7.7 zu sehen, welche die k_{31}^{eff} -Rate und die normierte Fluoreszenzintensität $I(U)/I_0$ in Abhängigkeit von der angelegten Spannung zeigt.

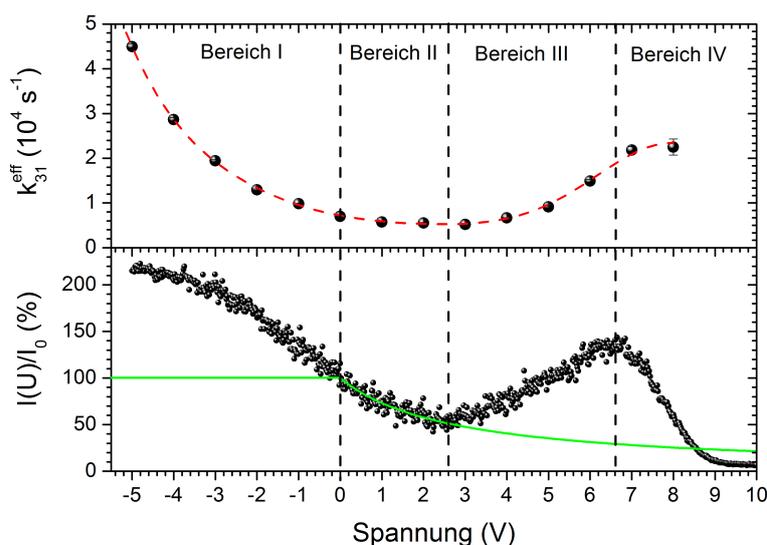


Abbildung 7.7: Die Spannungsabhängigkeit der normierten Fluoreszenzintensität und der Triplett-Depopulationsrate k_{31}^{eff} von Monomer M in einer PTAA-OLED kann in unterschiedliche Bereiche eingeteilt werden. Bei der grünen Kurve handelt es sich um ein diffusionsbasiertes Quenching-Modell, das für den Verlauf in Bereich II entwickelt wurde.

Wie zu erkennen ist, nimmt sowohl die Intensität als auch die k_{31}^{eff} -Rate mit negativer Spannung zu, was in Übereinstimmung mit Gleichung 2.48 steht, welche die Intensität in Abhängigkeit von den optischen Raten beschreibt. Wird die PTAA-OLED in Vorwärtsrichtung zwischen 0 - 3 V betrieben, verringert sich die Fluoreszenz und die Triplett-Depopulationsrate k_{31}^{eff} sinkt dementsprechend. Ab dem Einsetzen des ambipolaren Stromtransports bei ca. 2,8 V nehmen sowohl die Intensität als auch die k_{31}^{eff} -Rate wieder zu. Nachdem bei ca. 7 V ein lokales Intensitätsmaximum erreicht wird, sinkt die Intensität wieder, wohingegen die Triplett-

Rate tendenziell eher wieder ansteigt. Dies wurde bereits in Abbildung 7.3a für die Polymere SY-PPV und SPB-02T beobachtet und kann auf die elektrisch induzierte Triplett-Bildung mit der Rate G_{13} zurückgeführt werden. Daher wird angenommen, dass für den gemessenen Intensitätsverlauf von Monomer M in PTAA unterschiedliche Prozesse verantwortlich sind, die in unterschiedlichen Spannungsbereichen auftreten. Im Folgenden werden diese Mechanismen genauer diskutiert. Im Mittelpunkt steht dabei die Polaron-Exziton-Wechselwirkung, da andere Quenching-Prozesse, wie vorher bereits diskutiert, ausgeschlossen werden können.

Bereich I: $U \leq 0$ V

Eine Erklärung für die Erhöhung der Fluoreszenzintensität bei Betrieb der OLED in reverse bias ($U < 0$ V) liefern bereits vorhandene oder getrappte Ladungsträger, die auch ohne externe Injektion in der PTAA-Matrix vorliegen²⁴⁶ und somit zu einer reduzierten Fluoreszenz bei $U=0$ V führen können. Um das Vorliegen von Ladungsträgern im Polymer zu untersuchen, wurden zeitabhängige Fluoreszenz-Messungen bei Variation der angelegten negativen Spannung durchgeführt, da aufgrund der verfügbaren thermischen Energie die Befreiung solcher Zustände verzögert erfolgt und sich die Intensität nicht instantan mit der angelegten Spannung ändern sollte²⁴⁴. Die zeitliche Fluoreszenzintensität eines Monomer M Moleküls bei periodischer Modulation der externen Spannung an eine PTAA-OLED ist in Abbildung 7.8a für unterschiedliche Spannungsamplituden dargestellt.

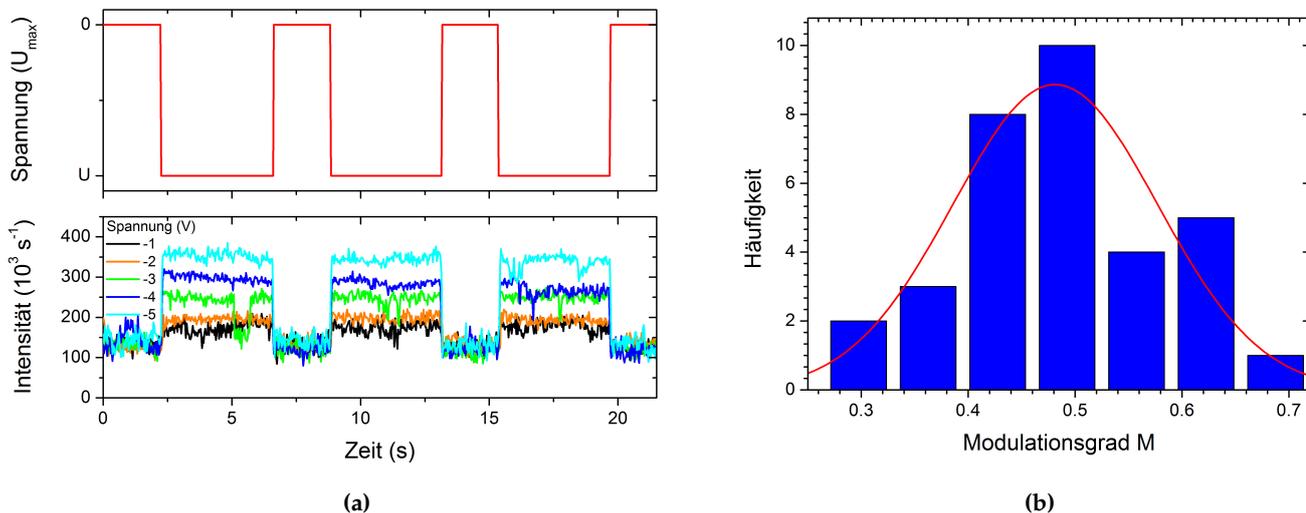


Abbildung 7.8: (a) Zeitlicher Intensitätsverlauf eines Monomer M Moleküls bei unterschiedlichen negativen Spannungsamplituden. (b) Statistische Verteilung des Modulationsgrads M der Fluoreszenzintensität von 35 Molekülen bei einer Spannung von $U=-5$ V.

Wie zu erkennen ist, tritt die Intensitätserhöhung nicht zeitlich verzögert ein sondern reagiert auf die negative Spannung innerhalb der Zeitauflösung von 1 ms. Daher kann die Intensitätssteigerung bei Gegenspannung nicht durch die Extraktion vorhandener getrappter Ladungen,

die ansonsten zu einem verstärkten Quenching führen würden, erklärt werden. Somit muss der zugrundeliegende Mechanismus die Intensität eines Monomer M Moleküls tatsächlich erhöhen und nicht nur die bereits reduzierte Fluoreszenz lediglich auf ihren ursprünglichen Wert zurückführen.

In Abbildung 7.8b ist der Modulationsgrad M der Fluoreszenzintensität von 35 Molekülen bei einer negativen Spannung von $U = -5$ V dargestellt. Der Modulationsgrad M wurde gemäß $M = (I_{max} - I_{min}) / I_{max}$ berechnet, wobei I_{max} der Intensität bei -5 V und I_{min} der Intensität ohne angelegter Spannung entsprechen. Der Modulationsgrad zeigt eine statistische Verteilung, deren Maximum bei ca. 0,5 liegt und damit einer Fluoreszenz-Erhöhung um den Faktor zwei entspricht.

Zu diesem Effekt der Fluoreszenz-Erhöhung sind aus der Literatur zwei unterschiedliche Polaron-Exziton-Prozesse bekannt. Zum einen können nicht-strahlende Zerfallskanäle mit der Rate k_{nr} des ersten angeregten Singulett-Zustands S_1 unterdrückt werden. Durch die Reduzierung dieser Prozesse erhöht sich die effektive Quanteneffizienz ϕ_{PL} des strahlenden Zerfalls, wodurch die Intensität zunimmt. Da die Quanteneffizienz der Photolumineszenz von Monomer M mit $\phi_{PL} = 0,56$ jedoch bereits relativ hoch ist, können Intensitätserhöhungen mit einem Faktor größer gleich zwei nicht ausschließlich durch diesen Prozess erklärt werden. Der zweite Mechanismus, der zu einer Intensitätserhöhung führen kann, beinhaltet das Quenching des langlebigen Triplett-Zustands T_1 ²⁴⁷. Aufgrund der Wechselwirkung dieses dunklen Zustandes mit dem vorhandenen Polaron kann er schneller in den Grundzustand S_0 entvölkert und dadurch das Molekül im zeitlichen Mittel effektiver angeregt werden. Als Folge dessen müsste sich eine Änderung der messbaren k_f -Rate ergeben, was im Experiment jedoch nicht beobachtet wurde. Daher liegt die Vermutung nahe, dass der Triplett-Zustand T_1 über einen Kanal $T_1 \rightarrow S_1$ durch eine noch nicht bekannte Wechselwirkung mit freien Ladungsträgern wieder zurück in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 geht und anschließend aus diesem die Fluoreszenz erfolgt.

Wie bereits Korrelationsmessungen in Abbildung 7.7 gezeigt haben, nimmt die effektive Triplett-Depopulationsrate k_{31}^{eff} in der Tat mit ansteigender negativer Spannung zu. Dies ist in Abbildung 7.9a für ein Monomer M Molekül nochmals genauer dargestellt. Wie zu sehen ist, nimmt die k_{31}^{eff} -Rate um den Faktor 20 von $5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ auf $100 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ zu. Diese Dynamik ist reversibel, wie eine im Anschluss bei $U = 0$ V durchgeführte Messung zeigt (roter Datenpunkt). Die eingefügte Graphik zeigt den zugehörigen Verlauf der Korrelationsfunktion bei unterschiedlichen negativen Spannungen. Um die jeweilige k_{31}^{eff} -Rate zu ermitteln, wurden die Korrelationsfunktionen gemäß Gleichung 2.32 mit einer mono-exponentiellen Funktion angepasst. Wie zu sehen ist, ähnelt die k_{31}^{eff} -Rate bei 0 V der Triplett-Depopulationsrate $k_{31} = 3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, welche bei der Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften von Monomer M in Kapitel 4.3.2 statistisch ermittelt wurde. Diese Tatsache untermauert die Vermutung, dass es sich bei dem vorliegenden Mechanismus um eine reale Intensitätserhöhung handelt. Um zu überprüfen, ob die Änderung der Triplett-Dynamik für die Intensitätserhöhung ausreichend ist, wird in Abbildung 7.9b die detektierte Intensität in Abhängigkeit von der Triplett-Depopulationsrate k_{31} aufgetragen. Insofern die Steigerung von k_{31}^{eff} für die Intensitätserhöhung verantwortlich ist, sollte mit Gleichung 2.48 eine Anpassung möglich sein, welche die relevanten Übergangs-

raten k_{12} , k_{21} und k_{23} liefert. Die in Abbildung 7.9b modellierte Kurve ist mit $k_{12} = 6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{21} = 3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $k_{23} = 3,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ in sehr guter Übereinstimmung mit den intrinsischen Übergangsraten von Monomer M. Daher lässt sich das Quenching des ersten angeregten Triplett-Zustands T_1 durch injizierte freie Ladungsträger als eine Hauptursache für die Erhöhung der Monomer M Fluoreszenz identifizieren. Dieses wird zusätzlich durch die lange Lebensdauer des Triplett-Zustands unterstützt, da Singulett-Zustände, aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer im ns-Bereich, weniger von Ladungsträgern beeinflusst werden²⁴³.

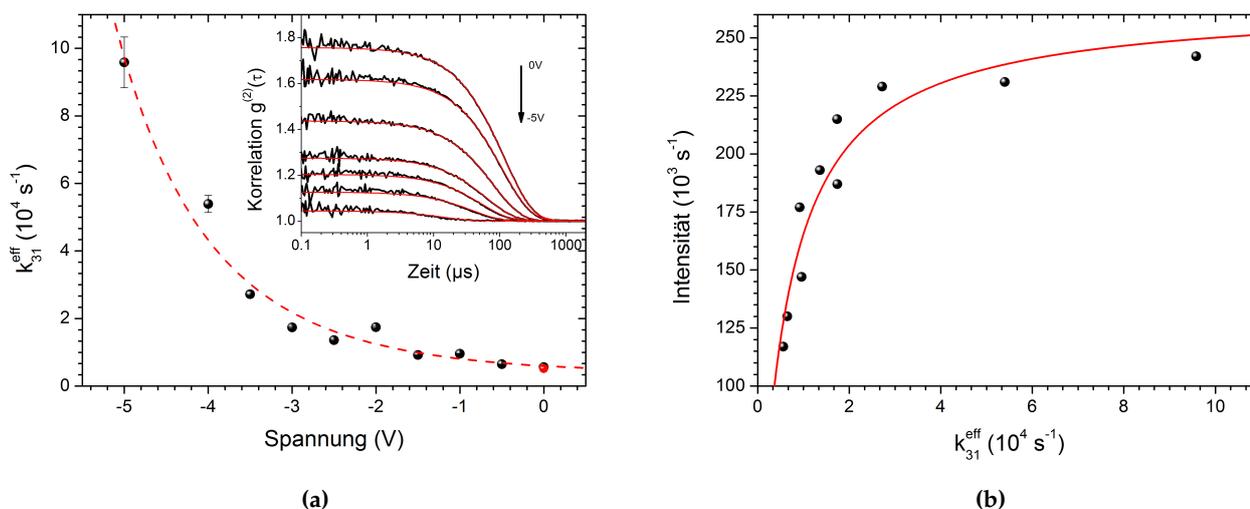


Abbildung 7.9: (a) Änderung der Triplett-Depopulationsrate k_{31}^{eff} in Abhängigkeit von der angelegten negativen Spannung. Der Verlauf ist reversibel, wie die zum Abschluss durchgeführte Messung bei $U=0 \text{ V}$ (roter Datenpunkt) zeigt. Die gestrichelte Linie ist ein Guide-to-the-Eye. Der Inset stellt die, in Abhängigkeit von der Spannung gemessenen Korrelationsfunktionen mit mono-exponentieller Anpassung dar. (b) Intensität eines Monomer M Moleküls in Abhängigkeit von der gemessenen k_{31}^{eff} -Rate. Die Intensität kann anhand des Ratenmodells (rote Kurve) angepasst werden.

Das Polaronen induzierte Triplett-Quenching erklärt auch, weshalb die Intensitäterhöhung bei konstanter Spannung mit zunehmender optischer Anregung ansteigt. Dies ist in Abbildung 7.10a für ein Monomer M Molekül bei einer Spannung von $U=-5 \text{ V}$ verglichen zur Fluoreszenz bei $U=0 \text{ V}$ dargestellt. Der Verlauf der Fluoreszenz-Intensität ohne anliegende Spannung zeigt eine einsetzende Sättigung, wohingegen die verstärkte Fluoreszenz bei $U=-5 \text{ V}$ eine lineare Zunahme über den gesamten Bereich der Anregungsleistung aufweist. Der entsprechende Modulationsgrad M ist in Abbildung 7.10b berechnet und zeigt von $1 \mu\text{W}$ bis $15 \mu\text{W}$ eine Zunahme von $M=0,4$ auf $M=0,65$, was einer Intensitätserhöhung um den Faktor 1,6 bis 3 entspricht. Die leistungsabhängige Zunahme der Fluoreszenz-Verstärkung bei fester negativer Spannung ist durch den häufigeren Übergang in den Triplett-Zustand mit zunehmender Leistung bedingt. Aufgrund der erhöhten optischen Anregung steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das in den S_1 Zustand angeregte Exziton durch Intersystem-Crossing aus dem S_1 in den Triplett-Zustand T_1 übergeht. Ist das Molekül dann öfter im dunklen Triplett-Zustand, führt die Wechselwirkung mit den Polaronen zu einer schnelleren Entvölkerung dieses Zustands, einer schnelleren

Wiederanregung in den S_1 -Zustand und dementsprechend zu einer stärkeren Fluoreszenz-Erhöhung als bei niedrigeren Anregungsleistungen.

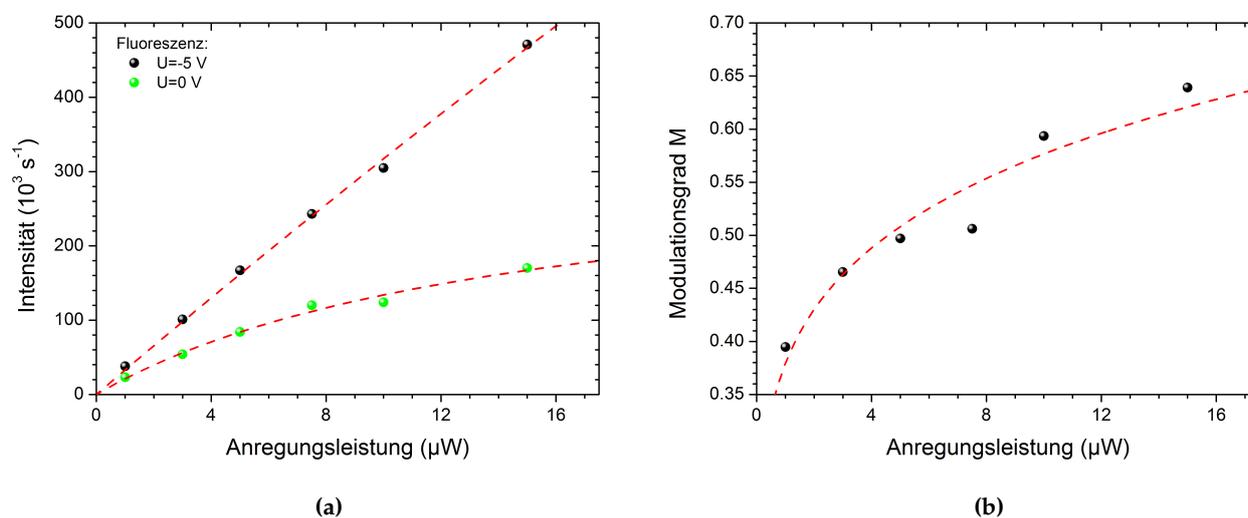


Abbildung 7.10: Die leistungsabhängige Intensitätserhöhung bei $U = -5\text{ V}$ und 0 V (a) und deren Modulationsgrad $M = \frac{I(-5\text{V}) - I(0\text{V})}{I(-5\text{V})}$ (b) können durch die Zunahme der Triplett-Besetzungshäufigkeit und dessen effektivere Depopulation erklärt werden.

In den bisherigen Erklärungen wurde nur der Effekt des Triplett-Quenchings beschrieben, nicht aber dessen Ursache. Um zunächst Auskunft darüber zu erhalten, welche Ladungsträgersorte mit dem Triplett-Zustand wechselwirkt, muss die Fluoreszenz einzelner Monomer M Moleküle in unipolaren Dioden untersucht werden. Die Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Löchern wurde bereits intensiv erforscht und für eine Reduzierung der Fluoreszenz verantwortlich gemacht^{242–245}, wohingegen der Einfluss von Elektronen noch nicht verstanden ist und kontrovers diskutiert wird^{223,244}. Um für die Materialkombination Monomer M-PTAA den Einfluss von Löchern auf die Fluoreszenz der Gastmoleküle zu untersuchen, wurden unipolare Lochtransport Dioden (hole-only devices) hergestellt und vermessen. Durch den Einsatz von Elektroden aus ITO und Gold wird die Injektion von Elektronen verhindert und es findet lediglich Lochtransport statt. Die spannungsabhängige Fluoreszenz eines Monomer M Moleküls innerhalb einer solchen Diode ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Wie zweifelsfrei zu erkennen ist, tritt ein reversibles Quenching der Fluoreszenz auf, wenn die Spannung von -5 V bis $+5\text{ V}$ durchgeföhrt wird. Die leicht asymmetrische Quenching-Ausprägung entsteht durch unterschiedliche Injektionsbarrieren an den Kontaktgrenzflächen des PTAA Polymers mit den entsprechenden Elektroden.

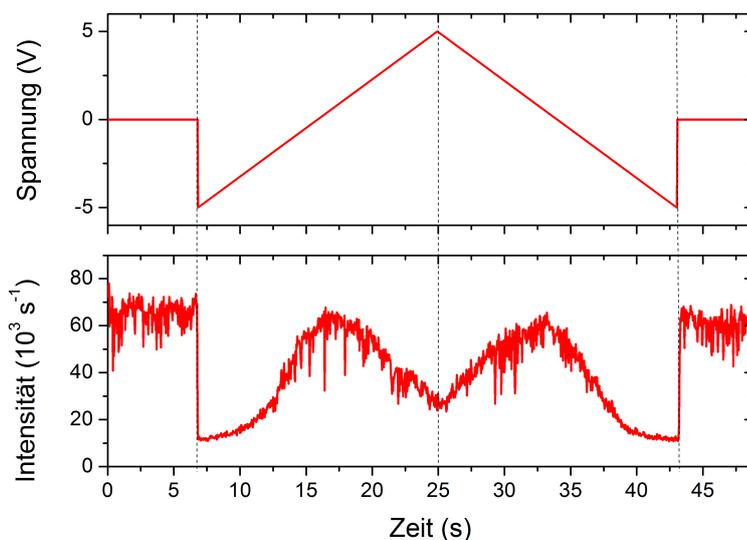
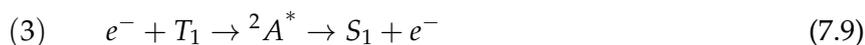
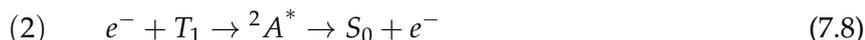
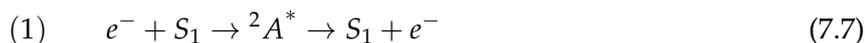


Abbildung 7.11: Fluoreszenzmodulation (unteres Diagramm) innerhalb einer unipolaren Diode, bei Durchfahren der äußeren Spannung (oberes Diagramm).

Innerhalb der unipolaren Dioden konnte bei keinem untersuchten Molekül eine Erhöhung der Fluoreszenz festgestellt werden. Aufgrund dieser Tatsache wird die Steigerung der Fluoreszenz bei negativen Spannungen in PTAA-OLEDs auf die Wechselwirkung des Monomer M Triplett-Zustands T_1 mit Elektronen zurückgeführt, die innerhalb des Bereichs I aus der Ca-Kathode in das LUMO der PTAA Matrix injiziert werden. Bei der auftretenden Wechselwirkung eines Elektrons mit einem optisch angeregten Zustand können drei Prozesse auftreten:



Der Zustand ${}^2A^*$ entspricht dabei einem sehr kurzlebigen Zwischenzustand (Intermediat), welcher energetisch höher liegt als die Anfangs- und Endzustände und der seine Energie instantan wieder abgibt. Prozess (1) überführt einen S_1 -Zustand wieder zurück in den S_1 -Zustand und hat aufgrund der Geschwindigkeit des Vorgangs keinen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer der Fluoreszenz. Die Wechselwirkung des Elektrons mit dem S_1 -Zustand kann deshalb vernachlässigt werden. Prozesse (2) und (3) beschreiben den Einfluss des negativen Polarons auf den T_1 -Zustand, dessen dadurch hervorgerufene, gesteigerte Depopulation nachgewiesenermaßen für die Fluoreszenz-Erhöhung sorgt. Prozess (2) kann jedoch ebenfalls vernachlässigt werden, da, wie zuvor erwähnt, die begleitende Änderung der k_f -Rate aufgrund der Zunahme der k_{12} -Anregungsrate in den Korrelationsmessungen auf der ns-Skala nicht beobachtet wurde. Daher ist die Fluoreszenz-Erhöhung mit dem Auftreten von Prozess (3) zu erklären, welcher den T_1 -Zustand zurück in den S_1 -Zustand überführt und für die in Abbildung 7.8a unmittelbar auftretende Intensitätszunahme bei angelegter negativer Spannung sorgt.

Bereich II: $0 \text{ V} \leq U \leq 2,6 \text{ V}$

Wie in Abbildung 7.11 gezeigt wurde, sind Löcher für das Quenching der Fluoreszenz verantwortlich. Daher wird die Reduzierung der Fluoreszenzintensität eines Monomer M Moleküls in einer PTAA-OLED mit asymmetrischen Elektroden im *Bereich II*, d. h. zwischen 0 V und 2,6 V, auf den Lochtransport und die Wechselwirkung mit den positiven Polaronen zurückgeführt. Wie an der $j(U)$ -Kennlinie in Abbildung 7.2d zu sehen ist, steigt die Stromdichte in diesem Bereich stark an, da eine effiziente Injektion von Löchern über die ITO-Anode in das Polymer stattfinden kann. Für das Fluoreszenz-Quenching ist vorrangig die Wechselwirkung von Singulett-Exzitonen mit Löchern verantwortlich:



Durch die Wechselwirkung von S_1 Singulett-Exzitonen mit positiv geladenen Polaronen (h^+) wird die Anregung mit der Rate k_Q gequench und das Molekül geht unter Erzeugung von intramolekularen Schwingungen (Vibronen) nicht-strahlend in den Grundzustand S_0 zurück. Dies kann durch einen Energie- oder Ladungs-Transfer geschehen²⁴³. Dabei nimmt die nicht-strahlende Rate k_{nr} aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand zu, so dass sich die Quantenausbeute η_{PL} des strahlenden Zerfalls verringert. Durch das Quenching des S_1 -Zustands wird auch der Triplett-Zustand T_1 seltener bevölkert, was eine Reduzierung der effektiven Depopulationsrate k_{31}^{eff} zur Folge hat, wie auch experimentell in Abbildung 7.7 bestätigt wurde. Daher kann die Wechselwirkung zwischen positiven Polaronen und T_1 -Zustand vernachlässigt werden. Die Abnahme der Fluoreszenz-Intensität kann durch die Verringerung der S_1 -Besetzungsdichte n_{S1} in Abhängigkeit von der Quenching-Rate k_Q und der Polaronendichte n_{h^+} beschrieben werden:

$$\frac{dn_{S1}}{dt} = k_{12}n_{S0} - (k_{21} + k_Q n_{h^+})n_{S1} \quad . \quad (7.11)$$

Aus der stationären Lösung dieser Gleichung und dem Zusammenhang für die Intensität $I_{PL} \propto n_{S1}k_{21}$ kann das Quenching folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\frac{I_{PL}(n_{h^+})}{I_{PL}^0} = \frac{1}{1 + \frac{k_Q}{k_{21}} n_{h^+}} \quad . \quad (7.12)$$

Gemäß der Theorie raumladungsbegrenzter Ströme kann die mittlere Ladungsträgerdichte n_{h^+} innerhalb einer OLED der Schichtdicke d mittels

$$n_{h^+} = \frac{3 \epsilon_0 \epsilon_r U}{2 e d^2} \quad (7.13)$$

in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U berechnet werden²⁴⁸. Die Kombination der Gleichungen 7.12 und 7.13 ermöglicht eine gute Beschreibung (grüne Kurve) der spannungsabhängigen Fluoreszenz innerhalb des *Bereichs II* in Abbildung 7.7. Dieses Modell liefert eine Quenching-Konstante von $k_Q = 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$. Legt man einen diffusiven Ladungstransport der Löcher zugrunde, kann durch die Quenching-Rate k_Q über den Diffusionskoeffizienten

$D = k_Q/4\pi r$ (Quenching-Radius $r=2$ nm) und die Einstein-Relation die Loch-Beweglichkeit μ_{h^+} abgeschätzt werden:

$$\mu_{h^+} = \frac{eD}{k_B T} = \frac{e}{4\pi r^2 k_B T} k_Q \quad (7.14)$$

Die sich daraus ergebende Lochbeweglichkeit von $\mu_{h^+} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ist in guter Übereinstimmung mit publizierten Werten²²⁶⁻²²⁸ und bestätigt die Gültigkeit des hergeleiteten Modells. Für die in Abbildung 7.11 gezeigten Quenching-Verläufe des reinen Lochtransports erhält man mit diesem Modell ebenfalls Beweglichkeiten in der Größenordnung von $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dieses Quenching-Modell liefert zusätzlich eine Erklärung, weshalb in den OLEDs basierend auf den Polymeren SY-PPV und SPB-02T keine Abnahme der Monomer M Fluoreszenz zu beobachten ist. Dazu ist in Abbildung 7.12 das spannungsabhängige Quenching in einer Lochtransport-Diode mit der Schichtdicke $d=70$ nm für unterschiedliche Quenching-Raten k_Q und bei Beweglichkeiten zwischen $10^{-6} - 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ berechnet.

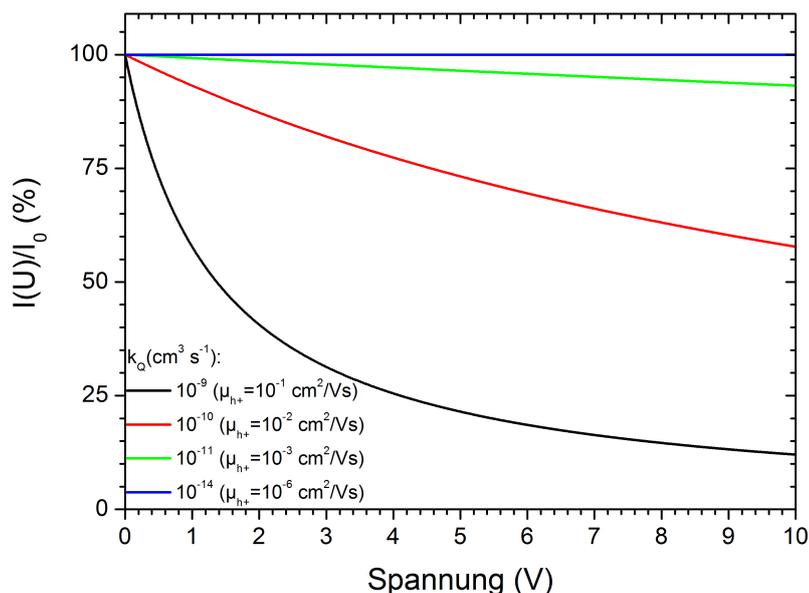


Abbildung 7.12: Simulation des diffusionsgesteuerten, Loch-induzierten Exziton-Quenchings für unterschiedliche Beweglichkeiten nach Gleichungen 7.12-7.14.

Für Beweglichkeiten größer als $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ tritt eine Reduzierung der Fluoreszenz auf, wohingegen bei kleineren Mobilitäten das Quenching vernachlässigt werden kann, da die Konzentration der Ladungsträger zu gering ist. Die Polymere SY-PPV und SPB-02T besitzen demnach zu kleine Beweglichkeiten, als dass der Einfluss von Löchern auf die Fluoreszenz der individuellen Monomer M Moleküle zu beobachten wäre.

Bereich III: $2,6 \text{ V} \leq U \leq 6,6 \text{ V}$

Der Beginn des *Bereichs III* in Abbildung 7.7 ist geprägt von einer Zunahme der Fluoreszenz-Intensität. Ab dem lokalen Minimum bei ca. $U=2,6 \text{ V}$ setzt der ambipolare Stromtransport aufgrund der Injektion von Elektronen ein, was an der $j(U)$ -Steigung in Abbildung 7.2d zu erkennen ist. Durch die Präsenz beider Ladungsträgersorten in der OLED tragen insgesamt vier Prozesse zur resultierende Fluoreszenz-Intensität bei. Wie bereits für *Bereich II* beschrieben, kommt es durch vorhandene Löcher zum Quenching des Singulett-Exzitons gemäß:



Im Gegensatz zu *Bereich II* nimmt die Intensität im Spannungsintervall von *Bereich III* jedoch wieder zu, was durch die teilweise Kompensation der Lochkonzentration mit injizierten Elektronen und der damit einhergehenden Exzitonbildung auf dem Polymer PTAA erklärt werden kann:



Eine zusätzliche Erhöhung der Fluoreszenz kann durch die Wechselwirkung des Triplett-Zustands T_1 mit injizierten Elektronen bewirkt werden. Dieser Prozess ist analog zu dem in *Bereich I* identifizierten Mechanismus (3):



Dass dieser Prozess während des ambipolaren Transports tatsächlich auftritt, ist an der Erhöhung der Fluoreszenz über ihren Ursprungswert von $I_0 = I(U = 0V)$ zu erkennen. In Anlehnung an die Beschreibung des Fluoreszenz-Quenchings von Monomer M in den Polymeren SY-PPV und SPB-02T ist die elektrisch induzierte Triplett-Exzitonbildung für die Materialkombination Monomer M:PTAA ab Einsetzen des ambipolaren Stromtransports ebenfalls zu berücksichtigen:



Dieser mit der Spannung U bzw. Stromdichte j zunehmende Effekt sorgt für einen Rückgang der Fluoreszenz durch die bevorzugte Bildung des langlebigen T_1 -Zustands. Durch die Überlagerung aller vier Prozesse nimmt die Fluoreszenz-Intensität in *Bereich III* nur bis zu einer bestimmten Spannung zu, die bei der untersuchten Materialkombination ca. $U= 6,6 \text{ V}$ beträgt und zu einer relativen Intensitätserhöhung von 50% bezogen auf die Ausgangsintensität bei $U=0 \text{ V}$ führt.

Bereich IV: $U \geq 6,6 \text{ V}$

Nachdem das lokale Intensitätsmaximum am Ende des *Bereichs III* erreicht wurde, beginnt die Fluoreszenz in *Bereich IV* wieder zu sinken. Die Intensitätskurve wird in diesem Abschnitt von der elektrisch generierten Triplett-Bildung mit der Rate G_{13} dominiert, was letztendlich zu einem kompletten Quenching der Fluoreszenz führt:



Aufgrund der im Vergleich zu SY-PPV und SPB-02T höheren Stromdichte in PTAA-OLEDs sollte dieser Prozess bei gleicher Spannung wesentlich ausgeprägter sein. Da in PTAA jedoch eine unbalancierte Ladungsträger-Beweglichkeit vorliegt ($\mu_h \approx 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_e \approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), ist die Rekombinationszone in der OLED sehr nahe an der elektronen-injizierenden Kalzium-Kathode lokalisiert. Daher können prinzipiell auch die für den *Bereich III* beschriebenen Prozesse auftreten und sich mit der zusätzlichen, elektrisch-induzierten Triplett-Bildung auf dem Gastmolekül überlagern. Aus diesem Grund kann die das spannungsabhängige Intensitätsverhalten in *Bereich IV* nicht mit Gleichung 7.4 modelliert werden, um die gemittelte Ladungsträger-Beweglichkeit zu bestimmen.

Bei allen an PTAA-OLEDs aufgenommenen Fluoreszenz-Spannungs-Kurven ist das lokale Intensitätsmaximum für den ambipolaren Stromtransport am Übergang zwischen *Bereich III* und *IV* niedriger als das Maximum der erhöhten Fluoreszenz in *Bereich I* bei negativen Spannungen. Daher wird vermutet, dass die Höhe des lokalen Maximums ein Indiz für die räumliche Position des untersuchten Moleküls innerhalb der aktiven OLED Schicht ist. So ist in Abbildung 7.13 der spannungsabhängige Fluoreszenz-Verlauf eines Moleküls gezeigt, welches bei negativen Spannungen ein Quenching der Intensität anstatt der zuvor beschriebenen Erhöhung zeigt.

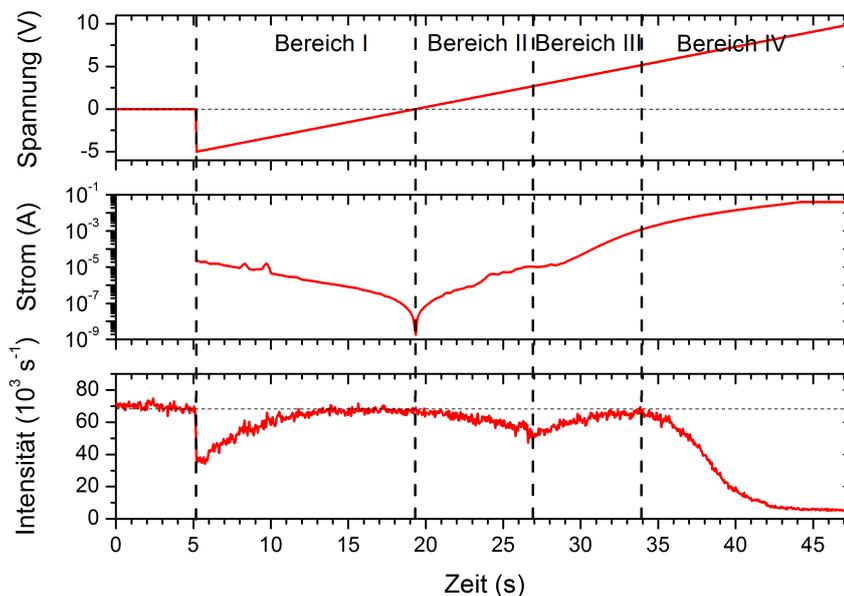


Abbildung 7.13: Die Fluoreszenz-Charakteristik eines Monomer M Moleküls in einer PTAA-OLED nahe der ITO-Elektrode zeigt keine Erhöhung der Intensität im Bereich negativer Spannungen (reverse bias). Bei ambipolarem Stromtransport ab $U \geq 3 \text{ V}$ nimmt die Fluoreszenz wieder ihren Ausgangswert an.

Wird das Bauteil in Vorwärtsrichtung betrieben, findet entsprechend zur vorangegangenen Diskussion in *Bereich II* ein Quenching statt. In *Bereich III* nimmt die Intensität aufgrund der Injektion von Elektronen wieder zu, bleibt aber knapp unterhalb der ursprünglichen Fluoreszenz bei $U=0 \text{ V}$. In *Bereich IV* fällt die Intensität wegen der elektrisch getriebenen Triplett-Bildung er-

neut ab. Es liegt deshalb nahe, dass dieses Molekül nicht in der Rekombinationszone der OLED liegt, sondern näher an der ITO-Elektrode positioniert ist und daher vornehmlich von Löchern beeinflusst wird. Diese molekülspezifischen Verläufe könnten prinzipiell räumlich aufgelöste Informationen über die Lage des Rekombinationsvolumens in OLEDs sowie der darin auftretenden Wechselwirkungsprozesse während des Betriebs ermöglichen, welche bisher lediglich theoretisch bzw. über das gesamte Bauteil gemittelt zugänglich sind.

7.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel analysierte Wechselwirkung zwischen Exzitonen und injizierten Ladungsträgern (Polaronen) wurde an einzelnen Monomer M Molekülen untersucht, eingebettet jeweils in OLEDs bestehend aus den Polymeren SY-PPV, SPB-02T und PTAA.

Im Falle der polymeren Matrizen aus SY-PPV und SPB-02T ist für den ambipolaren Stromtransport ein Rückgang der optisch angeregten Fluoreszenz zu beobachten, welcher auf die elektrisch hervorgerufene Triplett-Generation auf dem Gastmolekül durch injizierte Ladungsträger zurückgeführt werden kann. Der entsprechende T_1 -Zustand ist tendenziell langlebig, relaxiert nicht-strahlend und wird bei höheren Stromdichten häufiger besetzt, wodurch die Fluoreszenz-Intensität kontinuierlich abnimmt. Das auftretende Quenching lässt sich mit einem erweiterten Raten-Modell, unter Berücksichtigung der optisch und elektrisch induzierten Übergänge, in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte beschreiben. Darüber hinaus liefert das Modell in Verbindung mit der Langevin-Rekombination ein Maß für die lokale Stromdichte am Ort des Moleküls mit einer Auflösung von 10^{-4} A/cm^2 . Zusätzlich lässt sich die effektive Beweglichkeit der Ladungsträger in dem verwendeten OLED-Polymer über die Fluoreszenz des Gastmoleküls als Funktion des elektrischen Feldes bestimmen. In Übereinstimmung mit dem Poole-Frenkel Gesetz ergibt sich für SY-PPV eine effektive Nullfeld-Beweglichkeit von $\mu_0 \approx 10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sowie eine Feldabhängigkeit von $\gamma \approx 3 \cdot 10^{-4} (m/V)^{1/2}$. Das Polymer SPB-02T weist mit $\mu_0 \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eine niedrigere Nullfeld-Beweglichkeit auf und besitzt mit $\gamma \approx 7,5 \cdot 10^{-4} (m/V)^{1/2}$ eine größere Feldabhängigkeit.

Die Polymere SY-PPV und SPB-02T verfügen tendenziell über sehr niedrige Elektronen- und Loch-Beweglichkeiten, die relativ zueinander balanciert sind. Im Vergleich dazu wird die Fluoreszenz einzelner Monomer M Moleküle in PTAA (Poly(triarylamine)) Matrizen in Abhängigkeit des Stroms untersucht. Dieses Polymer besitzt eine hohe Lochbeweglichkeit und eine ausgeprägte Asymmetrie der Mobilitäten von $\frac{\mu_h}{\mu_e} \approx 10^5$. Aufgrund der wesentlich niedrigeren Elektronenbeweglichkeit wird die Fluoreszenz des Gastmoleküls bereits im Bereich des unipolaren Stromtransports signifikant beeinflusst. Durch die Exziton-Polaron Wechselwirkung wird die Emission von Monomer M in Sperrichtung (reverse bias) verstärkt, wohingegen die Fluoreszenz in Durchlassrichtung (forward bias) gequenchet wird. Die Erhöhung der Intensität kann auf das von injizierten Elektronen verursachte Triplett-Quenching zurückgeführt werden, die Verringerung entsteht durch die Wechselwirkung von injizierten Löchern mit dem angeregten Singulett-Zustand. In diesem Bereich, vor Einsetzen des ambipolaren Stromflusses, kann die Intensität mit einem drift-diffusionsbasierten Transport-Modell konsistent beschrieben wer-

den, so dass in Übereinstimmung mit der Literatur eine Lochbeweglichkeit von $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ abgeschätzt werden kann. Bei ambipolarem Stromtransport konkurrieren unterschiedliche Prozesse, deren jeweiliger Einfluss auf die resultierende Fluoreszenz-Modulation durch die spezifische räumlich Lage des Moleküls innerhalb der aktiven OLED Schicht erklärt werden kann. Dadurch liefert das individuelle, spannungsabhängige Fluoreszenzverhalten der Gastmoleküle zusätzliche Informationen aus unterschiedlichen Tiefen der aktiven OLED-Bereiche.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Planck. Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. *Annalen der Physik*, 309(3):553–563, 1901.
- [2] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6):132–148, 1905.
- [3] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss. A Test of a New Type of Stellar Interferometer on Sirius. *Nature*, 178(4541):1046–1048, 1956.
- [4] J. F. Clauser. Experimental distinction between the quantum and classical field-theoretic predictions for the photoelectric effect. *Physical Review D*, 9(4):853–860, 1974.
- [5] W. E. Moerner and L. Kador. Optical Detection and Spectroscopy of Single Molecules in a Solid. *Physical Review Letters*, 62(21):2535–2538, 1989.
- [6] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, and H. Talon. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Physical Review Letters*, 69(10):1516–1519, 1992.
- [7] L. Birotheau, A. Izrael, J. Y. Marzin, R. Azoulay, V. Thierry-Mieg, and F. R. Ladan. Optical investigation of the one-dimensional confinement effects in narrow GaAs/GaAlAs quantum wires. *Applied Physics Letters*, 61(25):3023, 1992.
- [8] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski. Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers. *Science*, 276(5321):2012–2014, 1997.
- [9] J. F. Clauser and A. Shimony. Bell’s theorem. Experimental tests and implications. *Reports on Progress in Physics*, 41(12):1881–1927, 1978.
- [10] A. Aspect, P. Grangier, and G. Roger. Experimental Tests of Realistic Local Theories via Bell’s Theorem. *Physical Review Letters*, 47(7):460–463, 1981.
- [11] T. Fliessbach. *Quantenmechanik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik III*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 4. edition, 2005.
- [12] D. C. Burnham and D. L. Weinberg. Observation of Simultaneity in Parametric Production of Optical Photon Pairs. *Physical Review Letters*, 25(2):84–87, 1970.
- [13] S. Friberg, C. K. Hong, and L. Mandel. Measurement of Time Delays in the Parametric Production of Photon Pairs. *Physical Review Letters*, 54(18):2011–2013, 1985.
- [14] P. Grangier, G. Roger, and A. Aspect. Experimental Evidence for a Photon Anticorrelation Effect on a Beam Splitter : A New Light on Single-Photon Interferences . *Europhysics Letters*, 1(4):173–179, 1986.
- [15] C. H. Bennett and G. Brassard. Quantum Cryptography: Public key distribution and coin tossing. *Proceedings of IEEE International Conference on Computers, Systems and Signal Processing*, 175:8, 1984.

- [16] J. L. O'Brien, A. Furusawa, and J. Vuckovic. Photonic quantum technologies. *Nature Photon.*, 3(12):687–695, 2009.
- [17] S. Kocsis, G. Y. Xiang, T. C. Ralph, and G. J. Pryde. Heralded noiseless amplification of a photon polarization qubit. *Nature Physics*, 9(1):23–28, 2012.
- [18] J. L. O'Brien, G. J. Pryde, A. G. White, T. C. Ralph, and D. Branning. Demonstration of an all-optical quantum controlled-NOT gate. *Nature*, 426:264, 2003.
- [19] H. Häffner, W. Hänsel, C. F. Roos, J. Benhelm, D. Chek-al Kar, M. Chwalla, T. Körber, U. D. Rapol, M. Riebe, P. O. Schmidt, C. Becher, O. Gühne, W. Dür, and R. Blatt. Scalable multiparticle entanglement of trapped ions. *Nature*, 438(7068):643–6, 2005.
- [20] T. Monz, P. Schindler, J. T. Barreiro, M. Chwalla, D. Nigg, W. A. Coish, M. Harlander, W. Hänsel, M. Hennrich, and R. Blatt. 14-Qubit Entanglement: Creation and Coherence. *Physical Review Letters*, 106(13):130506, 2011.
- [21] S. Hell and J. Wichmann. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. *Optics Letters*, 19(11):780, 1994.
- [22] S. W. Hell and M. Kroug. Ground-state-depletion fluorescence microscopy: a concept for breaking the diffraction resolution limit. *Applied Physics B*, 497:495–497, 1995.
- [23] T. A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, and S. W. Hell. Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(15):8206–8210, 2000.
- [24] E. Betzig. Proposed method for molecular optical imaging. *Optics Letters*, 20(3):237, 1995.
- [25] R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien, and W. E. Moerner. On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein. *Nature*, 388:355–358, 1997.
- [26] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-schwartz, and H. F. Hess. Imaging Intracellular Fluorescent Proteins at Nanometer Resolution. *Science*, 313:1642–1646, 2006.
- [27] The Nobel Prize in Chemistry 2014 - Press Release, 2014.
- [28] W. E. Moerner. Fundamentals of single-molecule spectroscopy in solids. *Journal of Luminescence*, 60-61:997–1002, 1994.
- [29] T. Plakhotnik, E. A. Donley, and U. P. Wild. Single-molecule spectroscopy. *Annual review of physical chemistry*, 48:181–212, 1997.
- [30] Ph. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit. Ten Years of Single-Molecule Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(1):1–16, 2000.
- [31] E. Barkai, Y. J. Jung, and R. Silbey. Theory of single-molecule spectroscopy: beyond the ensemble average. *Annual review of physical chemistry*, 55:457–507, 2004.

- [32] E. Rhoades, E. Gussakovsky, and G. Haran. Watching proteins fold one molecule at a time. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(6):3197–3202, 2003.
- [33] X. Zhuang and M. Rief. Single-molecule folding. *Current Opinion in Structural Biology*, 13:88–97, 2003.
- [34] A. Nicolet, M. A. Kol'chenko, B. Kozankiewicz, and M. Orrit. Intermolecular intersystem crossing in single-molecule spectroscopy: Terrylene in anthracene crystal. *The Journal of chemical physics*, 124(16):164711, 2006.
- [35] A. A. L. Nicolet, M. A. Kol'chenko, C. Hofmann, B. Kozankiewicz, and M. Orrit. Nanoscale probing of charge transport in an organic field-effect transistor at cryogenic temperatures. *Physical chemistry chemical physics*, 15(12):4415–21, 2013.
- [36] P. R. Hania and I. G. Scheblykin. Electric field induced quenching of the fluorescence of a conjugated polymer probed at the single molecule level. *Chemical Physics Letters*, 414(1-3):127–131, 2005.
- [37] M. Nothaft, S. Höhla, A. Nicolet, F. Jelezko, N. Frühauf, J. Pflaum, and J. Wrachtrup. Optical sensing of current dynamics in organic light-emitting devices at the nanometer scale. *ChemPhysChem*, 12(14):2590–5, 2011.
- [38] L. Fleury, B. Sick, G. Zumofen, B. Hecht, and U. P. Wild. High photo-stability of single molecules in an organic crystal at room temperature observed by scanning confocal optical microscopy. *Mol. Phys.*, 95:1333–1338, 1998.
- [39] M. Nothaft, S. Höhla, F. Jelezko, J. Pflaum, and J. Wrachtrup. The role of oxygen-induced processes on the emission characteristics of single molecule emitters. *Physica Status Solidi (B)*, 249(4):661–665, 2012.
- [40] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muires, M. A. Haase, D. E. Vogel, and S. D. Theiss. Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes. *Chemistry of Materials*, 16(23):4413–4422, 2004.
- [41] H. E. Katz and J. Huang. Thin-Film Organic Electronic Devices. *Annual Review of Materials Research*, 39(1):71–92, 2009.
- [42] S. Cataldo and B. Pignataro. Polymeric Thin Films for Organic Electronics: Properties and Adaptive Structures. *Materials*, 6(3):1159–1190, 2013.
- [43] S. Reineke. Complementary LED technologies. *Nature Materials*, 14(5):459–462, 2015.
- [44] B. Lounis and M. Orrit. Single-photon sources. *Reports on Progress in Physics*, 68(5):1129–1179, 2005.
- [45] T. Aoki, A. Parkins, D. Alton, C. Regal, B. Dayan, E. Ostby, K. Vahala, and H. Kimble. Efficient Routing of Single Photons by One Atom and a Microtoroidal Cavity. *Physical Review Letters*, 102(8):083601, 2009.

- [46] A. Kuhn, M. Hennrich, and G. Rempe. Deterministic Single-Photon Source for Distributed Quantum Networking. *Physical Review Letters*, 89(6):067901, 2002.
- [47] M. D. Eisaman, J. Fan, A. Migdall, and S. V. Polyakov. Invited review article: Single-photon sources and detectors. *The Review of scientific instruments*, 82(7):071101, 2011.
- [48] E. L. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu, and D. E. Pritchard. Trapping of Neutral Sodium Atoms with Radiation Pressure. *Physical Review Letters*, 59(23):2631–2634, 1987.
- [49] F. Schmidt-Kaler, H. Häffner, S. Gulde, M. Riebe, G. P. T. Lancaster, T. Deuschle, C. Becher, W. Hänsel, J. Eschner, C. F. Roos, and R. Blatt. How to realize a universal quantum gate with trapped ions. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 77(8):789–796, 2003.
- [50] L. S. Brown and G. Gabrielse. Geonium theory: Physics of a single electron or ion in a Penning trap. *Reviews of Modern Physics*, 58(1):233, 1986.
- [51] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff. Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces. *Applied Physics Letters*, 63(23):3203, 1993.
- [52] M. Benyoucef, M. Yacob, J. P. Reithmaier, J. Kettler, and P. Michler. Telecom-wavelength (1.5 micrometer) single-photon emission from InP-based quantum dots. *Applied Physics Letters*, 103(16):162101, 2013.
- [53] I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, C. H. Su, A. D. Greentree, and S. Praver. Diamond-based single-photon emitters. *Reports on Progress in Physics*, 74(7):076501, 2011.
- [54] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski. Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers. *Science*, 276(5321):2012–2014, 1997.
- [55] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter. Stable Solid-State Source of Single Photons. *Physical Review Letters*, 85(2):290–293, 2000.
- [56] F. Jelezko and J. Wrachtrup. Single defect centres in diamond: A review. *Physica Status Solidi (a)*, 203(13):3207–3225, 2006.
- [57] Y. Dumeige, F. Treussart, R. Alléaume, T. Gacoin, J.-F. Roch, and P. Grangier. Photo-induced creation of nitrogen-related color centers in diamond nanocrystals under femto-second illumination. *Journal of Luminescence*, 109(2):61–67, 2004.
- [58] B. Lounis and W. E. Moerner. Single photons on demand from a single molecule at room temperature. *Nature*, 407(6803):491–3, 2000.
- [59] F. Jelezko, Ph. Tamarat, B. Lounis, and M. Orrit. Dibenzoterrylene in Naphthalene: A New Crystalline System for Single Molecule Spectroscopy in the Near Infrared. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(33):13892–13894, 1996.
- [60] W. E. Moerner. Single-photon sources based on single molecules in solids. *New Journal of Physics*, 6:88, 2004.

- [61] B. Kozankiewicz, M. Banasiewicz, J. Dresner, and M. Orrit. Intersystem crossing of single pentacene molecules in Shpol' skii matrices. *Chemical Physics Letters*, 343:71–76, 2001.
- [62] I. Deperasinska, E. Karpiuk, M. Banasiewicz, and B. Kozankiewicz. On the photo-stability of single molecules. Dibenzoterrylene in 2,3-dimethylnaphthalene crystals. *Chemical Physics Letters*, 492(1-3):93–97, 2010.
- [63] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford Science Publication, 3. edition, 1973.
- [64] W. C. Chew. *Waves and Fields in Inhomogeneous Media*. Wiley IEEE Press, 1999.
- [65] J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, and M. Orrit. Photon bunching in the fluorescence from single molecules: A probe for intersystem crossing. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):850, 1992.
- [66] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [67] A. K. Nowak, M. D. Martín, H. P. van der Meulen, J. M. Ripalda, L. González, Y. González, L. Viña, and J. M. Calleja. Single photon emission dynamics of InP-InGaP quantum dots under p-shell excitation. *Europhysics Letters*, 108(1):17002, 2014.
- [68] M. Maragkou, A. K. Nowak, E. Gallardo, H. P. van der Meulen, I. Prieto, L. J. Martinez, P. A. Postigo, and J. M. Calleja. Controlling the properties of single photon emitters via the Purcell effect. *Physical Review B*, 86(8):085316, 2012.
- [69] D. P. Monticone, P. Traina, E. Moreva, J. Forneris, P. Olivero, I. P. Degiovanni, F. Taccetti, L. Giuntini, G. Brida, G. Amato, and M. Genovese. Native NIR-emitting single colour centres in CVD diamond. *New Journal of Physics*, 16:053005, 2014.
- [70] E. Wu, V. Jacques, H. Zeng, and P. Grangier. Narrow-band single-photon emission in the near infrared for quantum key distribution. *Optics Express*, 14(3):1296–1303, 2006.
- [71] F. Treussart, A. Clouqueur, C. Grossman, and J. F. Roch. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule embedded in a thin polymer film. *Optics letters*, 26(19):1504–6, 2001.
- [72] L. Fleury, J. Segura, G. Zumofen, B. Hecht, and U. P. Wild. Nonclassical photon statistics in single-molecule fluorescence at room temperature. *Physical review letters*, 84(6):1148–51, 2000.
- [73] M. Banasiewicz, O. Morawski, D. Wiacek, and B. Kozankiewicz. Triplet population and depopulation rates of single terrylene molecules in p-terphenyl crystal. *Chemical Physics Letters*, 414(4-6):374–377, 2005.
- [74] W. Becker. *Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Techniques*. Springer, 2005.
- [75] D. V. O'Connor. *Time correlated Single Photon Counting*. Academic Press, 1984.

- [76] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss. Interferometry of the Intensity Fluctuations in Light. I. Basic Theory: The Correlation between Photons in Coherent Beams of Radiation. *Proceedings of the Royal Society A*, 242(1230):300–324, 1957.
- [77] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss. Interferometry of the intensity fluctuations in light . II An experimental test of the theory for partially coherent light. *Proceedings of the Royal Society A*, 243(1234):291–319, 1958.
- [78] J. Azoulay, A. Débarre, R. Jaffiol, and P. Tchénio. Original Tools for Single-Molecule Spectroscopy. *Single Molecules*, 2(4):241–249, 2001.
- [79] E. Betzig and R. J. Chichester. Single Molecules Observed by Near-Field Scanning Optical Microscopy. *Science*, 262(5138):1422–1425, 1993.
- [80] W. E. Moerner and D. P. Fromm. Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 74(8):3597, 2003.
- [81] W. E. Moerner and L Kador. Optical Detection and Spectroscopy of Single Molecules in a Solid. *Physical review letters*, 62(21):2535–2538, 1989.
- [82] M. Orrit and J. Bernard. Single Pentacene Molecules Detected by Fluorescence Excitation in a p-Terphenyl Crystal. *Physical Review Letters*, 65(21):2716–2719, 1990.
- [83] R. H. Webb. Confocal optical microscopy. *Reports on Progress in Physics*, 59:427–471, 1996.
- [84] E. Betzig and J. K. Trautman. Near-Field Optics : Microscopy, Spectroscopy, and Surface Modification Beyond the Diffraction. *Science*, 257(5067):189–195, 1992.
- [85] N. L. Thompson, T. P. Burghardt, and D. Axelrod. Measuring surface dynamics of biomolecules by total internal reflection fluorescence with photobleaching recovery or correlation spectroscopy. *Biophysical journal*, 33:435–54, 1981.
- [86] M. Minsky. Microscopy Apparatus. *U.S. Patent 3013467*, 1961.
- [87] M. Minsky. Memoir on inventing the confocal scanning microscope. *Scanning*, 10:128–138, 1988.
- [88] C. Gell, D. Brockwell, and A. Smith. *Handbook of Single Molecule Fluorescence Spectroscopy*. Oxford University Press Inc., 2006.
- [89] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 6 edition, 1993.
- [90] J. Enderlein. Theoretical study of detection of a dipole emitter through an objective with high numerical aperture. *Optics Letters*, 25(9):634–636, 2000.
- [91] W. P. Ambrose, Th. Basché, and W. E. Moerner. Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in a p-terphenyl crystal by means of fluorescence excitation. *The Journal of Chemical Physics*, 95(10):7150, 1991.
- [92] C. Eggeling, J. Widengren, R. Rigler, and C. A. M. Seidel. Photobleaching of Fluorescent Dyes under Conditions Used for Single-Molecule Detection : Evidence of Two-Step Photolysis. *Analytical Chemistry*, 70(13):2651–2659, 1998.

- [93] A. Miller and E. Abrahams. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Physical Review*, 120(3):745, 1960.
- [94] H. Bässler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors. *Physica Status Solidi (B)*, 175(1):15–56, 1993.
- [95] W. Brütting, S. Berleb, and G. M. Anton. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. *Organic Electronics*, 2:1–36, 2001.
- [96] D. Y. Kondakov, J. R. Sandifer, C. W. Tang, and R. H. Young. Nonradiative recombination centers and electrical aging of organic light-emitting diodes: Direct connection between accumulation of trapped charge and luminance loss. *Journal of Applied Physics*, 93(2):1108–1119, 2003.
- [97] L. G. Kaake, P. F. Barbara, and X. Y. Zhu. Intrinsic Charge Trapping in Organic and Polymeric Semiconductors: A Physical Chemistry Perspective. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(3):628–635, 2010.
- [98] R. Schmechel and H. von Seggern. Electronic traps in organic transport layers. *Physica Status Solidi (a)*, 201(6):1215–1235, 2004.
- [99] H. Bässler. Injection, Transport and Recombination of Charge Carriers in Organic Light-emitting Diodes. *Polymer for Advanced Technologies*, 9(7):402–418, 1998.
- [100] I. H. Campbell, T. W. Hagler, and D. L. Smith. Direct Measurement of Conjugated Polymer Electronic Excitation Energies Using Metal-Polymer-Metal Structures. *Physical Review Letters*, 76(11):3–6, 1996.
- [101] I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, N. N. Barashkov, and J. P. Ferraris. The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 72(15):1863, 1998.
- [102] G. Malliaras, J. Salem, P. Brock, and C. Scott. Electrical characteristics and efficiency of single-layer organic light-emitting diodes. *Physical Review B*, 58(20):R13411–R13414, 1998.
- [103] D. Braun and A. J. Heeger. Visible light emission from semiconducting polymer diodes. *Applied Physics Letters*, 58(18):1982, 1991.
- [104] P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith. Device model for single carrier organic diodes. *Journal of Applied Physics*, 82(12):6319, 1997.
- [105] J. C. Scott and G. G. Malliaras. Charge injection and recombination at the metal-organic interface. *Chemical Physics Letters*, 299:115–119, 1999.
- [106] I. D. Parker. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 75(3):1656, 1994.
- [107] R. H. Fowler and L. Nordheim. Electron Emission in Intense Electric Fields. *Proceedings of the Royal Society of London*, 119(781):173–181, 1928.

- [108] Slawomir Braun, William R. Salaneck, and Mats Fahlman. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials*, 21(14-15):1450–1472, 2009.
- [109] M.A. Lampert and P. Mark. *Current Injection in Solids*. Academic Press Inc, New York, 1970.
- [110] N. F. Mott and R. W. Gurney. *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Dover Publications Inc, 2. edition, 1964.
- [111] S. V. Rakhmanova and E. M. Conwell. Electric-field dependence of mobility in conjugated polymer films. *Applied Physics Letters*, 76(25):3822, 2000.
- [112] P. N. Murgatroyd. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 3(2):151–156, 1970.
- [113] P. Mark and W. Helfrich. Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals. *Journal of Applied Physics*, 33(1):205, 1962.
- [114] P. Langevin. Sur la loi de recombinaison des ions. *Ann. Chim. Phys.*, 28:433–530, 1903.
- [115] M. Pope and C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, New York, 2. edition, 1999.
- [116] J. J. M. van der Holst, F. W. A. van Oost, R. Coehoorn, and P. A. Bobbert. Electron-hole recombination in disordered organic semiconductors: Validity of the Langevin formula. *Physical Review B*, 80(23):235202, 2009.
- [117] A. Pivrikas, G. Juška, R. Österbacka, M. Westerling, M. Viliunas, K. Arlauskas, and H. Stubb. Langevin recombination and space-charge-perturbed current transients in regiorandom poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B*, 71(12):125205, 2005.
- [118] J. C. Scott. Charge transport processes in organic light-emitting devices. *Synthetic Metals*, 66:3618–293, 2000.
- [119] T. Förster. Transfer Mechanisms of Electronic Excitation. *Discuss. Faraday Soc.*, 27(10):7–17, 1959.
- [120] D. L. Dexter. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5):836, 1953.
- [121] H. Yersin and W. J. Finkenzeller. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [122] H. Yersin. Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. *Topics in Current Chemistry*, 241:1–26, 2004.
- [123] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieńiec, T. Hofbeck, and T. Fischer. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(21-22):2622–2652, 2011.

- [124] L. S. Forster. Intersystem crossing in transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(15-16):2023–2033, 2006.
- [125] M. Nothaft, S. Höhla, F. Jelezko, N. Frühauf, J. Pflaum, and J. Wrachtrup. Electrically driven photon antibunching from a single molecule at room temperature. *Nature communications*, 3:628, 2012.
- [126] Y. Sekiguchi, S. Habuchi, and M. Vacha. Single-molecule electroluminescence of a phosphorescent organometallic complex. *ChemPhysChem*, 10(8):1195–8, 2009.
- [127] F. Ritort. Single-molecule experiments in biological physics: methods and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(32):R531–83, 2006.
- [128] A. A. L. Nicolet, P. Bordat, C. Hofmann, M. A. Kol’chenko, B. Kozankiewicz, R. Brown, and M. Orrit. Single dibenzoterrylene molecules in an anthracene crystal: main insertion sites. *ChemPhysChem*, 8(13):1929–36, 2007.
- [129] M. Matsushita, A. Bloëß, Y. Durand, J. Y. P. Butter, J. Schmidt, and E. J. J. Groenen. Single molecules as nanoprobess. A study of the Shpol’skii effect. *The Journal of Chemical Physics*, 117(7):3383, 2002.
- [130] M. Hwang, H. S. Lee, Y. Jang, J. H. Cho, S. Lee, D. H. Kim, and K. Cho. Effect of curing conditions of a poly(4-vinylphenol)gate dielectric on the performance of a pentacene-based thin film transistor. *Macromolecular Research*, 17(6):436–440, 2009.
- [131] G. Wetzelaer, M. Kuik, H. Nicolai, and P. Blom. Trap-assisted and Langevin-type recombination in organic light-emitting diodes. *Physical Review B*, 83(16):1–5, 2011.
- [132] M. Kuik, H. T. Nicolai, M. Lenes, G. J. A. H. Wetzelaer, M. Lu, and P. W. M. Blom. Determination of the trap-assisted recombination strength in polymer light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 98(9):093301, 2011.
- [133] B. Stender, S. F. Völker, C. Lambert, and J. Pflaum. Optoelectronic Processes in Squaraine Dye-Doped OLEDs for Emission in the Near-Infrared. *Advanced Materials*, 25:2943–2947, 2013.
- [134] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and J. J. M. Vlegaar. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. *Applied Physics Letters*, 68(23):3308–3310, 1996.
- [135] I. H. Campbell, D. L. Smith, C. J. Neef, and J. P. Ferraris. Consistent time-of-flight mobility measurements and polymer light-emitting diode current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 74(19):2809, 1999.
- [136] C. Tanase, J. Wildeman, P. W. M. Blom, M. E. Mena Benito, D. M. de Leeuw, A. J. J. M. van Breemen, P. T. Herwig, C. H. T. Chlon, J. Sweelssen, and H. F. M. Schoo. Optimization of the charge transport in poly(phenylene vinylene) derivatives by processing and chemical modification. *Journal of Applied Physics*, 97(12):123703, 2005.
- [137] S. Gambino, A. K. Bansal, and I. D. W. Samuel. Comparison of hole mobility in thick and thin films of a conjugated polymer. *Organic Electronics*, 11(3):467–471, 2010.

- [138] M. Bajpai, K. Kumari, R. Srivastava, M. N. Kamalasanan, R. S. Tiwari, and S. Chand. Electric field and temperature dependence of hole mobility in electroluminescent PDY 132 polymer thin films. *Solid State Communications*, 150(13-14):581–584, 2010.
- [139] L. Bozano, S. A. Carter, J. C. Scott, G. G. Malliaras, and P. J. Brock. Temperature- and field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 74(8):1132, 1999.
- [140] H. C. F. Martens, J. N. Huiberts, and P. W. M. Blom. Simultaneous measurement of electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 77(12):1852, 2000.
- [141] H. S. Kang, K. H. Kim, M. S. Kim, K. T. Park, K. M. Kim, T. H. Lee, C. Y. Lee, J. Joo, D. W. Lee, Y. R. Hong, K. Kim, G. J. Lee, and J. I. Jin. Electrical characteristics of light-emitting diode based on poly(p-phenylenevinylene) derivatives: Czeh-PPV and Oxdeh-PPV. *Synthetic Metals*, 130(3):279–283, 2002.
- [142] S. Tang, A. Sandström, J. Fang, and L. Edman. A Solution-Processed Trilayer Electrochemical Device: Localizing the Light Emission for Optimized Performance. *Journal of the American Chemical Society*, 134(34):14050–5, 2012.
- [143] F. Laquai, G. Wegner, C. Im, H. Bässler, and S. Heun. Comparative study of hole transport in polyspirobifluorene polymers measured by the charge-generation layer time-of-flight technique. *Journal of Applied Physics*, 99(2):023712, 2006.
- [144] M. A. Parshin, J. Ollevier, M. Van der Auweraer, M. M. de Kok, H. T. Nicolai, A. J. Hof, and P. W. M. Blom. Hole transport in blue and white emitting polymers. *Journal of Applied Physics*, 103(11):113711, 2008.
- [145] H. T. Nicolai, A. Hof, J. L. M. Oosthoek, and P. W. M. Blom. Charge Transport and Recombination in Polyspirobifluorene Blue Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*, 21:1505–1510, 2011.
- [146] V. M. Acosta, A. Jarmola, E. Bauch, and D. Budker. Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond. *Physical Review B*, 82(20):201202, 2010.
- [147] S. Choi, M. Jain, and S. Louie. Mechanism for optical initialization of spin in NV center in diamond. *Physical Review B*, 86:041202, 2012.
- [148] N. Manson, J. Harrison, and M. Sellars. Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics. *Physical Review B*, 74(10):104303, 2006.
- [149] W. Y. Ching, Y. N. Xu, P. Rulis, and L. Ouyang. The electronic structure and spectroscopic properties of 3C, 2H, 4H, 6H, 15R and 21R polymorphs of SiC. *Materials Science and Engineering: A*, 422(1-2):147–156, 2006.
- [150] E. Sörman, N. T. Son, W. M. Chen, O. Kordina, C. Hallin, and E. Janzén. Silicon vacancy related defect in 4H and 6H SiC. *Physical Review B*, 61(4):2613–2620, 2000.

- [151] Mt. Wagner, B. Magnusson, W. M. Chen, E. Janzén, E. Sörman, C. Hallin, and J. L. Lindström. Electronic structure of the neutral silicon vacancy in 4 H and 6 H SiC. *Physical Review B*, 62(24):555–560, 2000.
- [152] P. G. Baranov, A. P. Bundakova, Al. A. Soltamova, S. B. Orlinskii, I. V. Borovykh, R. Zondervan, R. Verberk, and J. Schmidt. Silicon vacancy in SiC as a promising quantum system for single-defect and single-photon spectroscopy. *Physical Review B*, 83(12):125203, 2011.
- [153] T. C. Hain, F. Fuchs, V. A. Soltamov, P. G. Baranov, G. V. Astakhov, T. Hertel, and V. Dyakonov. Excitation and recombination dynamics of vacancy-related spin centers in silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 115(13):133508, 2014.
- [154] F. Fuchs, B. Stender, M. Trupke, J. Pflaum, V. Dyakonov, and G. V. Astakhov. Engineering near infrared single photon emitters in ultrapure silicon carbide. *Nature Communications*, 6:7578, 2015.
- [155] S. F. Völker and C. Lambert. Exciton Coupling Effects in Polymeric cis-Indolenine Squaraine Dyes. *Chem. Mater.*, 24:2541–2553, 2012.
- [156] C. F. Chang, Y. M. Cheng, Y. Chi, Y. C. Chiu, C. C. Lin, G. H. Lee, P. T. Chou, C. C. Chen, C. H. Chang, and C. C. Wu. Highly efficient blue-emitting iridium(III) carbene complexes and phosphorescent OLEDs. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 47(24):4542–5, 2008.
- [157] C. Fan, L. Zhu, B. Jiang, Yi. Li, F. Zhao, J. Qin, and C. Yang. High Power Efficiency Yellow Phosphorescent OLEDs by Using New Iridium Complexes with Halogen-Substituted 2-Phenylbenzo[d]thiazole Ligands. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:19134–19141, 2013.
- [158] J. Zhuang, W. Li, W. Su, Y. Liu, Q. Shen, L. Liao, and M. Zhou. Highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes using a homoleptic iridium(III) complex as a sky-blue dopant. *Organic Electronics*, 14(10):2596–2601, 2013.
- [159] M. Vacha, Y. Koide, M. Kotani, and H. Sato. Single molecule detection and photobleaching study of a phosphorescent dye: organometallic iridium(III) complex. *Chemical Physics Letters*, 388(4-6):263–268, 2004.
- [160] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson. Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. *Polymer Engineering and Science*, 38(12):2039–2045, 1998.
- [161] J. Hyun, H. Ma, Z. Zhang, T. P. Beebe Jr., and A. Chilkoti. Universal Route to Cell Micropatterning Using an Amphiphilic Comb Polymer. *Advanced Materials*, 15(78):576–579, 2003.
- [162] C. Mack. *Fundamental Principle of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*. Wiley, 2007.
- [163] S. Möller and S. R. Forrest. Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays. *Journal of Applied Physics*, 91(5):3324, 2002.

- [164] C. R. Jaeger. *Introduction to Microelectronic Fabrication*. Prentice Hall, 2. edition, 2001.
- [165] A. N. Broers, A. C. F. Hoole, and J. M. Ryan. Electron beam lithography-Resolution limits. *Microelectronic Engineering*, 32(1-4):131–142, 1996.
- [166] S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Optics Letters*, 22(2):132–134, 1997.
- [167] S. Y Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom. Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution. *Science*, 272(5258):85–87, 1996.
- [168] S. A. Ruiz and C. S. Chen. Microcontact printing: A tool to pattern. *Soft Matter*, 3(2):168–177, 2007.
- [169] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389:827–829, 1997.
- [170] I. A. Grimaldi, A. De Girolamo Del Mauro, G. Nenna, F. Loffredo, C. Minarini, and F. Villani. Microstructuring of Polymer Films by Inkjet Etching. *Journal of Applied Polymer Science*, 122:3637–3643, 2011.
- [171] D. Kwak, J. A. Lim, B. Kang, W. H. Lee, and K. Cho. Self-Organization of Inkjet-Printed Organic Semiconductor Films Prepared in Inkjet-Etched Microwells. *Advanced Functional Materials*, 23(42):5224–5231, 2013.
- [172] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 81 edition, 2000.
- [173] G. D. Martin, S. D. Hoath, and I. M. Hutchings. Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops. *Journal of Physics: Conference Series*, 105:012001, 2008.
- [174] H. Dong, W. W. Carr, and J. F. Morris. Visualization of drop-on-demand inkjet: Drop formation and deposition. *Review of Scientific Instruments*, 77(8):085101, 2006.
- [175] S. A. Rutledge and A. S. Helmy. Carrier mobility enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) having undergone rapid thermal annealing. *Journal of Applied Physics*, 114(13):133708, 2013.
- [176] N. C. Greenham, R. H. Friend, and D. D. C. Bradley. Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for Efficiency Calculations. *Advanced Materials*, 6(6):491–494, 1994.
- [177] M. Widmann, S. Y. Lee, T. Rendler, N. T. Son, H. Fedder, S. Paik, L. P. Yang, N. Zhao, S. Yang, I. Booker, A. Denisenko, M. Jamali, S. A. Momenzadeh, I. Gerhardt, T. Ohshima, A. Gali, E. Janzén, and J. Wrachtrup. Coherent control of single spins in silicon carbide at room temperature. *Nature Materials*, 14:164–168, 2014.
- [178] T. Gaebel, M. Domhan, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, A. Greentree, S. Praver, E. Trajkov, P.R. Hemmer, and J. Wrachtrup. Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond. *Applied Physics B*, 82(2):243–246, 2006.

- [179] K.-M. C. Fu, C. Santori, P. E. Barclay, and R. G. Beausoleil. Conversion of neutral nitrogen-vacancy centers to negatively charged nitrogen-vacancy centers through selective oxidation. *Applied Physics Letters*, 96(12):121907, 2010.
- [180] M. Berthel, O. Mollet, G. Dantelle, T. Gacoin, S. Huant, and A. Drezet. Photophysics of single nitrogen-vacancy centers in diamond nanocrystals. *Physical Review B*, 91(3):035308, 2015.
- [181] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, and C. Becher. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium. *New Journal of Physics*, 13(2):025012, 2011.
- [182] Y. Lill and B. Hecht. Single dye molecules in an oxygen-depleted environment as photostable organic triggered single-photon sources. *Applied Physics Letters*, 84(10):1665, 2004.
- [183] C. G. Hübner, A. Renn, I. Renge, and U. P. Wild. Direct observation of the triplet lifetime quenching of single dye molecules by molecular oxygen. *The Journal of Chemical Physics*, 115(21):9619, 2001.
- [184] C. Hofmann, A. Nicolet, M. Kolchenko, and M. Orrit. Towards nanoprobe for conduction in molecular crystals: Dibenzoterrylene in anthracene crystals. *Chemical Physics*, 318(1-2):1–6, 2005.
- [185] B. Kozankiewicz and M. Orrit. Single-molecule photophysics, from cryogenic to ambient conditions. *Chemical Society reviews*, 43(4):1029–43, 2014.
- [186] W. T. Yip, D. Hu, J. Yu, D. A. Vanden Bout, and P. F. Barbara. Classifying the Photo-physical Dynamics of Single- and Multiple-Chromophoric Molecules by Single Molecule Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(39):7564–7575, 1998.
- [187] K. D. Weston, P. J. Carson, J. A. Dearo, and S. K. Buratto. Single-molecule detection fluorescence of surface-bound species in vacuum. *Chemical Physics Letters*, 308:58–64, 1999.
- [188] T. Ha, T. Enderle, D. S. Chelma, P. R. Selvin, and S. Weiss. Quantum jumps of single molecules at room temperature. *Chemical Physics Letters*, 271(1-3):1–5, 1997.
- [189] S. F. Völker, M. Renz, M. Kaupp, and C. Lambert. Squaraine dyes as efficient coupling bridges between triarylamine redox centres. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 17(50):14147–63, 2011.
- [190] A. B. Tamayo, S. Garon, T. Sajoto, P. I. Djurovich, I. M. Tsyba, R. Bau, and M. E. Thompson. Cationic Bis-cyclometalated Iridium (III) Diimine Complexes and Their Use in Efficient Blue , Green , and Red Electroluminescent Devices. *Inorg. Chem.*, 44(24):8723–8732, 2005.
- [191] M. Pelton, C. Santori, J. Vuckovic, B. Zhang, G. Solomon, J. Plant, and Y. Yamamoto. Efficient Source of Single Photons: A Single Quantum Dot in a Micropost Microcavity. *Physical Review Letters*, 89(23):233602, 2002.

- [192] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12):913, 1987.
- [193] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347:539–541, 1990.
- [194] B. Geffroy, P. le Roy, and C. Prat. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International*, 55(6):572–582, 2006.
- [195] H. Kubota, S. Miyaguchi, S. Ishizuka, J. Funaki, Y. Fukuda, T. Watanabe, T. Sakamoto, T. Miyake, M. Tsuchida, and T. Tohma. Organic LED full color passive-matrix display. *Journal of Luminescence*, 87-89:56–60, 2000.
- [196] H. T. Nicolai, A. Hof, and P. W. M. Blom. Device Physics of White Polymer Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*, 22(10):2040–2047, 2012.
- [197] J. Bharathan and Y. Yang. Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. Polymer light-emitting logo. *Applied Physics Letters*, 72(21):2660, 1998.
- [198] S. Lilliu, M. Böberl, M. Sramek, S. F. Tedde, J. E. Macdonald, and O. Hayden. Inkjet-printed organic photodiodes. *Thin Solid Films*, 520(1):610–615, 2011.
- [199] E. Fisslthaler, S. Sax, U. Scherf, G. Mauthner, E. Moderegger, K. Landfester, and E. J. W. List. Inkjet printed polymer light-emitting devices fabricated by thermal embedding of semiconducting polymer nanospheres in an inert matrix. *Applied Physics Letters*, 92(18):183305, 2008.
- [200] S. C. Chang, J. Liu, J. Bharathan, Y. Yang, J. Onohara, and J. Kido. Multicolor Organic Light-Emitting Diodes Processed by Hybrid Inkjet Printing. *Advanced Materials*, 11(9):734–737, 1999.
- [201] L. Basiricò, P. Cosseddu, B. Fraboni, and A. Bonfiglio. Inkjet printing of transparent, flexible, organic transistors. *Thin Solid Films*, 520(4):1291–1294, 2011.
- [202] H. Sirringhaus. High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science*, 290(5499):2123–2126, 2000.
- [203] B. J. de Gans, S. Hoepfner, and U. S. Schubert. Polymer-Relief Microstructures by Inkjet Etching. *Advanced Materials*, 18(7):910–914, 2006.
- [204] Y. Zhang, C. Liu, and D. C. Whalley. The penetration limit of poly(4-vinyl phenol) thin films for etching via holes by inkjet printing. *Applied Physics Letters*, 101(25):253302, 2012.
- [205] Y. Xia and R. H. Friend. Nonlithographic patterning through inkjet printing via holes. *Applied Physics Letters*, 90(25):253513, 2007.
- [206] T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend, and T. Shimoda. Inkjet Printed Via-Hole Interconnections and Resistors for All-Polymer Transistor Circuits. *Advanced Materials*, 13(21):1601–1605, 2001.

- [207] R. Pericet-Camara, A. Best, S. K. Nett, J. S. Gutmann, and E. Bonaccorso. Arrays of microlenses with variable focal lengths fabricated by restructuring polymer surfaces with an ink-jet device. *Optics express*, 15(15):9877–82, 2007.
- [208] T. Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, and B. J. Schwartz. Controlling Interchain Interactions in Conjugated Polymers : The Effects of Chain Morphology on Exciton-Exciton Annihilation and Aggregation in MEH-PPV Films. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(2):237–255, 2000.
- [209] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and S. Breedijk. Temperature dependent electron-hole recombination in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 71(7):930, 1997.
- [210] S. R. Tseng, Y. S. Chen, H. F. Meng, H. C. Lai, C. H. Yeh, S. F. Horng, H. H. Liao, and C. S. Hsu. Electron transport and electroluminescent efficiency of conjugated polymers. *Synthetic Metals*, 159(1-2):137–141, 2009.
- [211] N. Giebink and S. Forrest. Quantum efficiency roll-off at high brightness in fluorescent and phosphorescent organic light emitting diodes. *Physical Review B*, 77(23):235215, 2008.
- [212] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, and U. Banin. Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes. *Science (New York, N.Y.)*, 295(5559):1506–8, 2002.
- [213] Z. Guo, W. Zhu, and H. Tian. Dicyanomethylene-4H-pyran chromophores for OLED emitters, logic gates and optical chemosensors. *Chemical communications*, 48(49):6073–84, 2012.
- [214] Y. Chen, F. Zhao, Y. Zhao, J. Chen, and D. Ma. Ultra-simple hybrid white organic light-emitting diodes with high efficiency and CRI trade-off: Fabrication and emission-mechanism analysis. *Organic Electronics*, 13(12):2807–2815, 2012.
- [215] K. R. Choudhury, D. W. Song, and F. So. Efficient solution-processed hybrid polymer-nanocrystal near infrared light-emitting devices. *Organic Electronics*, 11(1):23–28, 2010.
- [216] C. Borek, K. Hanson, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, K. Aznavour, R. Bau, Y. Sun, S. R. Forrest, J. Brooks, L. Michalski, and J. Brown. Highly efficient, near-infrared electrophosphorescence from a Pt-metalloporphyrin complex. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(7):1109–12, 2007.
- [217] M. Chen, E. Perzon, M. R. Andersson, S. Marcinkevicius, S. K. M. Jönsson, M. Fahlman, and M. Berggren. 1 Micron Wavelength Photo- and Electroluminescence From a Conjugated Polymer. *Applied Physics Letters*, 84(18):3570, 2004.
- [218] O. Fenwick, J. K. Sprafke, J. Binas, D. V. Kondratuk, F. Di Stasio, H. L. Anderson, and F. Cacialli. Linear and cyclic porphyrin hexamers as near-infrared emitters in organic light-emitting diodes. *Nano Letters*, 11(6):2451–6, 2011.
- [219] R. C. Powell and Z. Soos. REVIEW ARTICLE SINGLET EXCITON ENERGY TRANSFER IN ORGANIC SOLIDS. *Journal of Luminescence*, 11:1–45, 1975.

- [220] K. Brunner, J. A. E. H. van Haare, B. M. W. Langeveld-voss, H. F. M. Schoo, J. W. Hofstraat, and A. van Dijken. Mechanistic Study of Excitation Energy Transfer in Dye-Doped PPV Polymers. *The journal of physical chemistry B*, 106:6834–6841, 2002.
- [221] T. E. Dykstra, E. Hennebicq, D. Beljonne, J. Gierschner, G. Claudio, E. R. Bittner, J. Knoester, and G. D. Scholes. Conformational disorder and ultrafast exciton relaxation in PPV-family conjugated polymers. *The journal of physical chemistry. B*, 113(3):656–67, 2009.
- [222] O. V. Mikhnenko, F. Cordella, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and M. A. Loi. Temperature dependence of exciton diffusion in conjugated polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(37):11601–4, 2008.
- [223] Y. Luo, H. Aziz, G. Xu, and Z. D. Popovic. Electron-Induced Quenching of Excitons in Luminescent Materials. *Chem. Mater.*, 19:2288–2291, 2007.
- [224] M. A. Kol’chenko, A. A. L. Nicolet, M. D. Galouzis, C. Hofmann, B. Kozankiewicz, and M. Orrit. Single molecules detect ultra-slow oscillators in a molecular crystal excited by ac voltages. *New Journal of Physics*, 11(2):023037, 2009.
- [225] Y. Tian, P. Navarro, and M. Orrit. Single Molecule as a Local Acoustic Detector for Mechanical Oscillators. *Physical Review Letters*, 113(13):135505, 2014.
- [226] A. Intaniwet, C. A. Mills, M. Shkunov, H. Thiem, J. L. Keddie, and P. J. Sellin. Characterization of thick film poly(triarylamine) semiconductor diodes for direct x-ray detection. *Journal of Applied Physics*, 106(6):064513, 2009.
- [227] W. Zhang, J. Smith, R. Hamilton, M. Heeney, J. Kirkpatrick, K. Song, S. E. Watkins, T. Anthopoulos, and I. McCulloch. Systematic improvement in charge carrier mobility of air stable triarylamine copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, 131(31):10814–5, 2009.
- [228] J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, and S. Mohialdin Khaffaf. Low- k Insulators as the Choice of Dielectrics in Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials*, 13(3):199–204, 2003.
- [229] S. Schols, S. Verlaak, C. Rolin, D. Cheyns, J. Genoe, and P. Heremans. An Organic Light-Emitting Diode with Field-Effect Electron Transport. *Advanced Functional Materials*, 18(1):136–144, 2008.
- [230] R. Coehoorn and S. van Mensfoort. Effects of disorder on the current density and recombination profile in organic light-emitting diodes. *Physical Review B*, 80(8):1–11, 2009.
- [231] G. G. Malliaras and J. C. Scott. The roles of injection and mobility in organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 83(10):5399, 1998.
- [232] A. L. Burin and M. A. Ratner. Exciton Migration and Cathode Quenching in Organic Light Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(20):4704–4710, 2000.

- [233] Y. Wu, Y. C. Zhou, H. R. Wu, Y. Q. Zhan, J. Zhou, S. T. Zhang, J. M. Zhao, Z. J. Wang, X. M. Ding, and X. Y. Hou. Metal-induced photoluminescence quenching of tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum. *Applied Physics Letters*, 87(4):044104, 2005.
- [234] J. Kalinowski, W. Stampor, J. Mezyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, and P. Di Marco. Quenching effects in organic electrophosphorescence. *Physical Review B*, 66(23):1–15, 2002.
- [235] V. Gulbinas, Y. Zaushitsyn, V. Sundström, . Hertel, H. Bässler, and A. Yartsev. Dynamics of the Electric Field-Assisted Charge Carrier Photogeneration in Ladder-Type Poly(Para-Phenylene) at a Low Excitation Intensity. *Physical Review Letters*, 89(10):107401, 2002.
- [236] J. Szmytkowski, W. Stampor, J. Kalinowski, and Z. H. Kafafi. Electric field-assisted dissociation of singlet excitons in tris-(8-hydroxyquinolinato) aluminum (III). *Applied Physics Letters*, 80(8):1465, 2002.
- [237] C. Rothe, S. M. King, and A. P. Monkman. Electric-field-induced singlet and triplet exciton quenching in films of the conjugated polymer polyspirobifluorene. *Physical Review B*, 72(8):085220, 2005.
- [238] H. Jin, Y. B. Hou, X. G. Meng, and F. Teng. Electric field-induced quenching of photoluminescence in the MEH-PPV:C60 composite thin film. *Chemical Physics Letters*, 443(4-6):374–377, 2007.
- [239] Ch. Brunel, Ph. Tamarat, B. Lounis, J. C. Woehl, and M. Orrit. Stark Effect on Single Molecules of Dibenzanthanthrene in a Naphthalene Crystal and in a n -Hexadecane Shpol'skii Matrix. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(14):2429–2434, 1999.
- [240] F. Schindler, J. M. Lupton, J. Müller, J. Feldmann, and U. Scherf. How single conjugated polymer molecules respond to electric fields. *Nature materials*, 5(2):141–6, 2006.
- [241] K. Park, Z. Deutsch, J. Jack Li, D. Oron, and S. Weiss. Single Molecule Quantum-Confined Stark Effect Measurements of Semiconductor Nanoparticles at Room. *ACS Nano*, 6(11):10013–10023, 2012.
- [242] A. J. Gesquiere, S. J. Park, and P. F. Barbara. F-V/SMS : A New Technique for Studying the Structure and Dynamics of Single Molecules. *Journal of Physical Chemistry B*, 108:10301–10308, 2004.
- [243] A. J. Gesquiere, S. J. Park, and P. F. Barbara. Hole-Induced Quenching of Triplet and Singlet Excitons in Conjugated Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 127(26):9556–9560, 2005.
- [244] V. Gulbinas, R. Karpicz, I. Muzikante, and L. Valkunas. Fluorescence quenching by trapped charge carriers in N,N-dimethylaminobenzylidene 1,3-indandione films. *Thin Solid Films*, 518(12):3299–3304, 2010.

- [245] Z. Hu and A. J. Gesquiere. Charge Trapping and Storage by Composite P3HT / PC 60 BM Nanoparticles Investigated by Fluorescence-Voltage / Single Particle Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 133:20850–20856, 2011.
- [246] J. Kalinowski, W. Stampor, M. Cocchi, D. Virgili, and V. Fattori. Electric-field-induced quenching of photoluminescence in photoconductive organic thin film structures based on Eu[3+] complexes. *Journal of Applied Physics*, 100(3):034318, 2006.
- [247] P. R. Hania, D. Thomsson, and I. G. Scheblykin. Host matrix dependent fluorescence intensity modulation by an electric field in single conjugated polymer chains. *The journal of physical chemistry. B*, 110(51):25895–900, 2006.
- [248] S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo. Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters. *Physical Review B*, 75(12):125328, 2007.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Erzeugung einzelner Photonen	21
2.2	Korrelationsfunktion für unterschiedliche Lichtquellen	25
2.3	Drei-Energie-Niveau	26
2.4	Abhängigkeit der Korrelationsfunktion von der Anregungsrate k_{12}	28
2.5	Hanbury-Brown-Twiss Konfiguration	30
2.6	Prinzip eines Konfokalmikroskops	33
2.7	Besselfunktion	34
2.8	Prinzip einer organischen Leuchtdiode	38
2.9	Anregung einer Dotierung innerhalb einer OLED	41
2.10	Optoelektronische Prozesse eines Singulett- und Triplett-Emitters	44
3.1	Poly(4-vinylphenol)	46
3.2	Poly-methylmethacrylat	47
3.3	SY-PPV	47
3.4	SPB-02T	48
3.5	Kristallstruktur und Energiediagramm eines NV-Zentrums	49
3.6	4H-SiC: Kristallstruktur und energetische Struktur der Defekte	51
3.7	Kontrollierte Erzeugung der Defektdichte in 4H-SiC	51
3.8	Monomer M	52
3.9	Iridium Emitter	53
3.10	Schichtdicken von PVP und PMMA	55
3.11	Prinzip des Lösemittel-Ätzens	57
3.12	Verdrucken von Lösungsmittel	59
3.13	OLED-Herstellung	60
3.14	Energieniveaus der Materialien einer OLED und repräsentative OLED Strukturen	61
3.15	Aufbau eines Konfokalmikroskops	62
3.16	Korrelationsmessungen mit der DPC-230 Korrelatorkarte	65
3.17	Transmissionskurven und Detektionseffizienz der APDs und des konfokalen Mikroskops	67
3.18	Laterales und axiales Auflösungsvermögen des konfokalen Mikroskops	68
4.1	Emissionscharakteristik eines einzelnen NV-Zentrums	70
4.2	Intensitätsabhängige und zeitliche Emission eines einzelnen NV-Zentrums	71
4.3	Drei-Niveau-System mit einem Deshelving-Zustand	71
4.4	Aus der Korrelationsfunktion extrapolierte Fitparameter	73
4.5	Emissionscharakteristik eines einzelnen V_{Si} -Defekts	75
4.6	Korrelationsmessungen an einem einzelnen V_{Si} -Defekt	76
4.7	Intensitätsabhängige und zeitliche Emission eines V_{Si} -Defekts	78
4.8	Intensitätsabhängigkeit der Korrelationsparameter	79
4.9	Photostabilität in Abhängigkeit von der Probenprozessierung	82

4.10	Vergleich der Photostabilität zweier unterschiedlicher Proben	83
4.11	Vergleich der Photostabilität von Monomer M in den unterschiedlichen Matrizen	84
4.12	Monomer M: Intensitätsbild und Korrelationsfunktion	85
4.13	Monomer M: Spektrale Emission und Sättigungsverlauf	86
4.14	Monomer M: Extrapolation und Statistik der Fluoreszenz-Lebensdauer und des molekularen Wechselwirkungsquerschnitts	87
4.15	Monomer M: Korrelation im μs -Bereich und Zunahme der Triplett-Rate	88
4.16	Monomer M: Intensitätsabhängigkeit der Triplett-Depopulation	89
4.17	Monomer M: Verteilung der Intersystem-Crossing-Rate k_{23}	90
4.18	pDir-Komplex: Intensitätsbild	92
4.19	pDir-Komplex: Sättigungs- und zeitlicher Verlauf der Emission	93
4.20	pDir-Komplex: Korrelationsmessungen und Verteilung der Zerfallszeit	94
4.21	pDir-Komplex: spektrale Emission in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration	95
5.1	Elektrolumineszenz von SY-PPV- und SPB-02T-OLEDs	98
5.2	j(U)- und L(U)-Kennlinien von SY-PPV- und SPB-02T-OLEDs	99
5.3	Quanteneffizienz von SY-PPV- und SPB-02T-OLEDs	100
5.4	Emissionscharakteristik von SPB-02-OLEDs dotiert mit SY-PPV	100
5.5	Parameterraum bei der Herstellung organischer Schichten mittels Inkjet-Printings	101
5.6	EL-Spektren und j(U)- bzw. L(V)-Kennlinie gedruckter SY-PPV OLEDs	102
5.7	PL-Spektren von SY-PPV in Lösung und in Dünnschichten	103
5.8	EL-Spektren und j(U)- bzw. L(U)-Kennlinie gedruckter SY-PPV OLEDs mit Postro- tation	103
5.9	Mikroskopaufnahmen geätzter PVP Oberflächen	105
5.10	Tiefenprofile strukturierter PVP-Oberflächen	106
5.11	Transportiertes Volumen während des Ätzens	107
5.12	Mikroskopie-Aufnahmen geätzter OLED-Strukturen	108
5.13	Intensitätsprofile einzelner geätzter OLED-Pixel	109
5.14	j(U)- und L(U)-Kennlinien strukturierter OLEDs	110
6.1	Monomer M in Polymer-Matrizen: spektraler Überlapp	114
6.2	Konzentrationsabhängige Emission: PL und EL	116
6.3	Spannungsabhängige Transfer Effizienz bei elektrischem und optischem Betrieb	117
6.4	Geometrisches Modell zur experimentellen Bestimmung des Förster-Radius . . .	117
6.5	Spannungsabhängige EL von SY-PPV bzw. SPB-02T OLEDs mit 0,05 wt% Mono- mer M Anteil	118
6.6	Spannungsabhängiges Peakverhältnis von Monomer M in SY-PPV bzw. SPB-02T OLEDs	119
6.7	j(U)-Kennlinie dotierter OLEDs	120
6.8	Quanteneffizienz und Lichtausbeute im NIR-Bereich	121
7.1	Spektrale Darstellung der Fluoreszenz der verwendeten Materialien	124

7.2	Experimentelle Messanordnung und Fluoreszenzmodulation von Monomer M in OLEDs	125
7.3	Spannungsabhängige Korrelation von Monomer M in SPB-02T	128
7.4	Übergangsraten eines einzelnen Moleküls bei simultaner optischer und elektrischer Anregung.	130
7.5	Modelliertes und experimentelles Fluoreszenzquenching	131
7.6	Optisch ermittelter Rekombinationskoeffizient B_L und Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu(E)$	133
7.7	Abhängigkeit der Intensität und Triplett-Depopulation für Monomer M in einer PTAA-OLED	135
7.8	Zeitlicher Intensitätsverlauf in Abhängigkeit der angelegten Spannung und statistische Verteilung des Modulationsgrads M bei $U=-5$ V	136
7.9	Spannungsabhängigkeit der k_{31}^{eff} -Rate und der korrelierten Intensität	138
7.10	Anregungsabhängige Intensitätserhöhung und deren Modulationsgrad	139
7.11	Fluoreszenzmodulation bei reinem Lochtransport	140
7.12	Simulation des diffusionsgesteuerten Quenchings für unterschiedliche Beweglichkeiten	142
7.13	Fluoreszenz-Charakteristik eines Moleküls nahe der ITO-Elektrode	144

Tabellenverzeichnis

3.1	Herstellungparameter polymerer Dünnschichten.	56
3.2	Physikalische Eigenschaften von Ethanol bei $T = 30^{\circ}\text{C}$, nach ¹⁷²	58
4.1	Photophysikalische Parameter eines NV^{-} -Zentrums	74
4.2	Photophysikalische Parameter eines V_{Si} Defekts	80
4.3	Probenreihen zur Charakterisierung der Photostabilität von Monomer M	81
4.4	Photobleichrate Φ_0 von Monomer M Molekülen in den unterschiedlichen amorphen Matrizen	84
4.5	Photophysikalische Parameter von Monomer M	91
5.1	Optoelektronische Parameter prozessierter OLEDs	112
7.1	Optisch ermittelte, effektive Nullfeld-Ladungsträger-Beweglichkeiten und Feldkoeffizienten von SY-PPV und SPB-02T	133

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

1. *Optoelectronic Processes in Squaraine Dye-Doped OLEDs for Emission in the Near-Infrared*, *Advanced Materials* (2013), 25: 2943-2947, doi:10.1002/adma.201204938
2. *Engineering near-infrared single-photon emitters with optically active spins in ultrapure silicon carbide*, *Nature Communications* (2015), 6:7578, doi:10.1038/ncomms8578
3. *Polaron induced Fluorescence Quenching and Enhancement of a Single Molecule: Sensing the Charge Carrier Dynamics in an OLED at the Molecular Length Scale*, kurz vor dem Einreichen

Konferenzbeiträge

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG):

1. *Comparing the device performance of organic light-emitting diodes processed from solution*, Berlin 2012
2. *Optoelectronic Processes in Squaraine Dye-Doped OLED for Emission in the Near-Infrared*, Regensburg 2013
3. *Triplet-Triplet-Relaxation Induced Enhancement of Saturation Emission of a Molecular Single Photon Emitter*, Berlin 2014

SPIE Photonics and Electronics, San Diego (USA):

4. *Investigation of the optoelectronic processes in a near-infrared OLED based on a squaraine dye-doped polymeric matrix*, August 2013

MRS Spring Meeting and Exhibition, San Francisco (USA):

5. *Non-invasive, optical read-out of charge carrier dynamics during OLED operation by means of single molecule fluorescence probes*, April 2015

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die mich während meiner Arbeit tatkräftig unterstützt und so zu einem erfolgreichen Gelingen der Promotion beigetragen haben. Ich bedanke mich bei:

- Prof. Dr. Jens Pflaum für die Möglichkeit diese Doktorarbeit am Lehrstuhl der EP 6 anzufertigen, für die sehr gute Betreuung in dieser Zeit sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen, das Forschungsgebiet „Nicht-klassische Lichtquellen“ am Lehrstuhl der EP 6 zu etablieren und den Aufbau und Betrieb des Konfokalmikroskops in meine Hände zu legen. Zudem möchte ich mich für die hilfreichen Kommentare und Diskussionen bezüglich meiner wissenschaftlichen Arbeit, Veröffentlichungen und Kongressbeiträge bedanken.
- Prof. Dr. Bert Hecht für die Bereitschaft, meiner Arbeit als Zweitgutachter zur Verfügung zu stehen.
- Prof. Dr. Christoph Lambert und Dr. Sebastian Völker aus dem Lehrstuhl für Physikalische Organische Chemie der Uni Würzburg für die Bereitstellung des squarainen Farbstoffs Monomer M, an dem ich viele für diese Arbeit wichtige Messungen durchführen konnte, für lange Diskussionen der Messdaten und die Erkenntnis, dass Physiker und Chemiker oft eine unterschiedliche Sprache sprechen.
- Prof. Dr. Vladimir Dyakonov für die Erlaubnis, das Glovebox-Labor zur Herstellung von OLEDs benutzen zu dürfen.
- Julia Kern und der ganzen Bauteil-Gruppe der AG Dyakonov für die Einweisung in das Glovebox-System und Hinweise zur Probenpräparation.
- Johannes Kern und Heiko Groß aus der EP 5 für Hinweise und Hilfestellungen während des Aufbaus des Konfokalmikroskops.
- meinem ehemaligen Masteranden Falk Werner für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau des Konfokalmikroskops und Messungen an Farbzentren in Diamanten.
- den Mitgliedern der AG Pflaum - insbesondere der alten Garde Andi, Axel, Flo, Kathi, Michi, Nis Hauke, Teresa und Verena - für die großartige Zeit während meiner Promotion. Eure Unterstützung, die vielen - zum Glück nicht immer wissenschaftlich geprägten - Diskussionen und die leidenschaftlich geführten Kicker-Spiele haben diese Zeit zu einer Erinnerung gemacht, an die ich immer gerne zurückdenken werde.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen guten Freunden in Würzburg bedanken, die mich glücklicherweise den großen Teil meines Studiums und meiner Doktorarbeit begleitet haben und Würzburg für mich mit Leben gefüllt haben:

Sebi, Steffen & Katja, Robert, Joe, Matze, Jörg, Chrissi, Schraube, Gunnar und Dennis.

Ein dickes Dankeschön möchte ich an Diana richten. Mit Dir an meiner Seite habe ich viel

Neues kennen und lieben gelernt. Du hast meinen Monologen über wissenschaftliche Problemstellungen zugehört und mich an Tagen, an denen es mir mal nicht so gut ging wieder aufgebaut.

Ein ganz besonderer Dank gebührt an dieser Stelle meinen wundervollen Eltern Amrei und Roland, die mich nicht nur während meines gesamten Studiums finanziell unterstützt haben, sondern auch stets ein unersetzlicher Rückhalt für mich gewesen sind. Ich verdanke Euch viel!