

Verzögerte Fluoreszenz und
Phosphoreszenz
 π -konjugierter Polymere

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Anja Gerhard
aus Friedrichshafen.

Marburg (Lahn) 2002

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 6. Juni 2002 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. H. Bäßler

Zweitgutachter: Prof. Dr. F. Hensel

Tag der mündlichen Prüfung am 21. Juni 2002

The Proof of the Pudding is in the Eating. (English Proverb)

[1]

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	1
1 Einleitung	2
2 Grundlagen	5
2.1 Optische Anregungen π -konjugierter Polymere	6
2.2 Optische Anregungen in ungeordneten Systemen	12
3 Experimenteller Teil	15
3.1 Verwendete Materialien	15
3.1.1 Ph-PPV, ein lösliches PPV	15
3.1.2 Spiropolymer	16
3.2 Probenpräparation	17
3.3 Experimentelle Aufbauten	19
3.3.1 Absorptionsspektroskopie	19
3.3.2 Schichtdickenmessung	19
3.3.3 Aufbau zur Detektion verzögerter Lumineszenz	19
3.3.4 Aufbau zur Detektion stationärer Lumineszenz	23
3.3.5 Aufbau zur Detektion von Photolumineszenzanregungsspek- tren (PLE)	23
4 Verzögerte Fluoreszenz in Ph-PPV	25
4.1 Einleitung zur verzögerten Fluoreszenz	25

4.2	Photolumineszenz von Ph-PPV in verdünnter Lösung	27
4.3	Diskussion der Ph-PPV-Lösung	31
4.4	Dünne Filme von Ph-PPV	34
4.4.1	Lumineszenzeigenschaften ohne Einfluß eines elektrischen Feldes	34
4.4.2	Lumineszenzeigenschaften unter Einfluß eines elektrischen Feldes	36
4.5	Diskussion der DF in Ph-PPV Filmen	43
4.6	Zusammenfassung der Ph-PPV-Ergebnisse	47
5	Phosphoreszenz des Spiropolymers	49
5.1	Einleitung	49
5.2	Photolumineszenzergebnisse des Spiropolymers	51
5.2.1	Verdünnte Lösungen des Spiropolymers	51
5.2.2	Filme des Spiropolymers	56
5.3	Diskussion der Photolumineszenzergebnisse	65
5.4	PLE-Spektren des Spiropolymers	68
5.5	Diskussion	75
5.5.1	PLE-Spektren	75
5.5.2	Begleitende Strukturuntersuchungen	79
6	Zusammenfassung	81
A	Abkürzungsverzeichnis	84
	Literaturverzeichnis	86
	Danksagung	91

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zustandsdiagramm	7
2.2	Beispiel für Emissionsspektren	8
2.3	Schematische Darstellung der Zustandsdichte (DOS)	13
3.1	Strukturformel des Copolymers Ph-PPV	16
3.2	Strukturformel des Spiropolymers	16
3.3	Schematischer Aufbau der untersuchten Leuchtdiodenstruktur . .	18
3.4	Messaufbauten zur Detektion verzögerter Emissionen	20
3.5	Illustration der zeitlichen Abfolge der zeitaufgelösten Messung mit elektrischem Feldpuls	22
3.6	Aufbau zur Messung von Photolumineszenzspektren	24
4.1	Ph-PPV: Lösungsspektren	28
4.2	Ph-PPV: DF-Kinetik	28
4.3	Ph-PPV: Intensitätsabhängigkeit	29
4.4	Ph-PPV: Emission bei 10 K	30
4.5	Ph-PPV-Film: Übersichtsspektren	34
4.6	Ph-PPV-Film: DF-Kinetik	35
4.7	Ph-PPV-Film: Intensitätsabhängigkeit	36
4.8	Ph-PPV-Diode: DF-Feldabhängigkeit	37
4.9	Ph-PPV-Diode: DF bei konstantem Feld	39
4.10	Ph-PPV-Diode: DF bei verzögert eingeschaltetem Feld	40

4.11 Ph-PPV-Diode: DF bei verzögert ausgeschaltetem Feld	40
4.12 Ph-PPV-Diode: DF bei 80 K bei konstantem und verzögert eingeschaltetem Feld	42
4.13 Ph-PPV-Diode: DF bei 80 K bei verzögert ausgeschaltetem Feld	43
5.1 Spiro-P. in MTHF: Übersichtsspektren	52
5.2 Spiro-P. in MTHF: Kinetik	53
5.3 Spiro-P. in MTHF: Intensitätsabhängigkeit	54
5.4 Spiro-P. in TMC: Übersichtsspektren	55
5.5 Spiro-P. in TMC: Kinetik	56
5.6 Spiro-P. Film: Übersichtsspektren	57
5.7 Spiro-P. Film: Kinetik	58
5.8 Spiro-P. Film: Intensitätsabhängigkeit	58
5.9 Spiro-P. aufgetropfter Film: Übersichtsspektren	60
5.10 Spiro-P. aufgetropfter Film: Kinetik	60
5.11 Spiro-P. aufgetropfter Film: Intensitätsabhängigkeit	61
5.12 Spiro-P. dicker Film: Übersichtsspektren	62
5.13 Spiro-P. dicker Film: Kinetik	63
5.14 Spiro-P. dicker Film: Intensitätsabhängigkeit	63
5.15 Spiro-P. dicker Film: PLE-Spektrum mit Laser	69
5.16 Spiro-P.: Extinktionsspektren	71
5.17 Spiro-P. Filme: PLE-Spektren	72
5.18 Spiro-P. Filme: Intensitätsabhängigkeit der PLE-Spektren	73
5.19 Spiro-P. Lösungen: PLE-Spektren	73
5.20 Spiro-P.: Quantenausbeuten	74

Kapitel 1

Einleitung

Besondere Beachtung haben π -konjugierte Polymere innerhalb der letzten Dekade erfahren, nachdem die Elektrolumineszenz dieser Materialien von Friend und Mitarbeitern in Cambridge, GB, entdeckt worden war [2]. Allerdings gab es bereits in den 60er Jahren Veröffentlichungen über das Phänomen der Elektrolumineszenz organischer Substanzen, als Pope und Mitarbeiter [3] und Helfrich und Schneider [4] von elektrisch induzierter Lumineszenz in Anthrazenkristallen berichteten. Weitere Arbeiten von Tang und van Slyke zeigten 1987 [5], daß die Elektrolumineszenz sich in Form organischer Leuchtdioden nutzen läßt. Erst die Idee einer industriellen Vermarktung dieses Effektes rief eine rege Forschungstätigkeit an Forschungseinrichtungen und in der Industrie ins Leben, was auch zu vielen Firmengründungen, wie CDT, Covion, UniAx, Novaled und Platic Logics, führte. Heute denkt man nicht nur an den Bau von Leuchtdioden und davon abgeleitete Produkte bestehend aus organischen Molekülen und Polymeren, sondern auch an weitere Halbleiterbauelemente wie Feldeffekttransistoren [6, 7], Solarzellen [8], optisch [9] und elektrisch gepumpte Laser [10, 11].

Obwohl man heute schon als Konsument Produkte mit organischen Bauteilen kaufen kann, sind noch nicht alle photophysikalischen Prozesse, in diesen Materialien restlos verstanden.

In organischen Molekülen sind Prozesse, an denen Triplettzustände beteiligt sind, genau untersucht und gut charakterisiert [12]. In π -konjugierten Polymeren dagegen blieben die Triplettzustände und ihr strahlender Zerfall, die Phosphoreszenz, lange unentdeckt, obwohl zahlreiche Hinweise für Triplettzustände existierten. Erst vor Kurzem wurde die Phosphoreszenz π -konjugierter Polymere entdeckt [13] und wurde Gegenstand intensiver Untersuchungen. Dabei sind die Triplettzustände von besonderem Interesse, wenn man bei einfachen statistischen Überlegungen feststellt, daß in einer organischen Leuchtdiode dreimal so viele Triplettzustände wie Singulettzustände bevölkert werden. Neuere theoretischen und experimentelle Arbeiten haben allerdings gezeigt, daß viele Faktoren die Bildung von Zuständen mit Singulett- oder Triplettcharakter beeinflussen [14, 15, 16]. Allen Arbeiten ist gemeinsam, daß eher ein Singulett zu Triplett Bildungsverhältnis von ca. 1:1 als 1:3 vorgeschlagen wird. Da keinerlei strahlender Zerfall von Triplettzuständen π -konjugierter Polymere in der Elektrolumineszenz beobachtet wurde, wird versucht die Triplettzustände der Polymere mit Hilfe niedermolekularer Triplettmittern zu nutzen [17, 18], was, wie erwartet, zu einer Steigerung der Effizienz organischer Leuchtdioden führt.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit lag auf dem Gebiet der verzögerten Lumineszenz, Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz, an π -konjugierten Polymeren. Dabei wurden zwei Polymere unterschiedlicher chemischer Struktur untersucht: zum einen ein phenyl-substituiertes Copolymer aus der Gruppe der Poly-(*para*-phenylen vinylene) (Ph-PPV) und zum anderen ein sogenanntes Spiropolymer, ein Co-Polymer, aufgebaut aus zwei unterschiedlichen Spiro-9,9-difluoren-Einheiten, das zur Gruppe der Poly-(*para*-phenylene) (PPP) gehört.

Verzögerte Emissionen sind in der Gruppe der PPPs bekannt und gründlich untersucht worden [19, 20], wohingegen die Phosphoreszenz und die verzögerte Fluoreszenz in PPVs kaum untersucht worden ist [21].

Bei den Untersuchungen des Ph-PPVs steht die Frage nach dem Ursprung

der verzögerten Fluoreszenz im Vordergrund. Dieser Fragestellung wird mit Hilfe von Photolumineszenzuntersuchungen und Experimenten in einem externen elektrischen Feld nachgegangen. Dagegen werden beim Spiropolymer detaillierte Experimente vorgestellt, die den Einfluß der Umgebung auf die Phosphoreszenzeigenschaften des Polymers untersuchen.

Kapitel 2

Grundlagen

Polymere sind Makromoleküle, die aus einer Vielzahl (griech. poly) von Grundbausteinen (griech. meros) aufgebaut sind. Diese Polymere enthalten mindestens eine Kette, entlang der die Verknüpfung stattgefunden hat. Liegen zwei verschiedene Grundbausteine vor, die sich entweder regelmäßig wiederholen oder die in zufälliger Reihenfolge vorliegen, spricht man von *Co*-Polymeren. Am weitesten verbreitet sind Polymere, die über Kohlenstoffeinfachbindungen verknüpft sind, wie z.B. Polyethylen oder Polystyrol.

In der vorliegenden Arbeit wurden sogenannte π -konjugierte Polymere untersucht. Darunter versteht man Polymere, bei denen eine Verknüpfung von Kohlenstoffatomen über alternierende Einfach- und Doppelbindungen entlang des Grundgerüsts erfolgt ist. Die entsprechenden Kohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert und bilden σ -Bindungen mit benachbarten Atomen aus, während die verbleibenden p_z -Orbitale eine zusätzliche π -Bindung ausbilden. Die Überlappung benachbarter π -Bindungen führt zu einer elektronischen Konjugation, die sich dann idealerweise über das gesamte Grundgerüst erstreckt und zur Delokalisierung der π -Elektronen führt. In realen Polymerketten treten jedoch Knicke, Biegungen, Verzerrungen oder auch chemische Defekte auf, die die Delokalisation der π -Elektronen unterbrechen. Dadurch wird die Konjugationslänge, unter der

man die Länge einer Polymerkette versteht, in denen die Delokalisierung nicht unterbrochen ist, verkürzt. Diese Unterbrechungen der Konjugation unterliegen bei den in dieser Arbeit betrachteten Polymeren einer statistischen Verteilung, die als gaußförmig angenommen wird. Man spricht daher auch bei π -konjugierten Polymeren von einer effektiven Konjugationslänge. Diese und die Breite der Verteilung beeinflussen die optischen und elektrischen Eigenschaften der Polymere.

2.1 Optische Anregungen π -konjugierter Polymere

Die elektronischen Wechselwirkungen innerhalb einer Polymerkette dominieren die elektrooptischen Eigenschaften der Polymere, die daher einen quasi-eindimensionalen Charakter aufweisen. Allerdings sind die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ketten nicht vernachlässigbar, da sie ganz entscheidend die Lumineszenzeigenschaften der Polymere, wie z.B. die Spektrenform in verdünnter Lösung und in Filmen, beeinflussen können.

Optische Anregungen π -konjugierter Polymere können über ein molekulares Modell beschrieben werden. Die Absorption von Photonen findet nach dem Franck-Condon Prinzip [22, 23] statt. Die Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Es werden Photonen absorbiert, die das Molekül aus dem Singulett-Grundzustand S_0 in den S_1 -Zustand, dem ersten elektronisch angeregten Singulettzustand, anregen. Dabei wird häufig ein vibronisch angeregter S_1 -Zustand besetzt. Durch sogenannte interne Konversion (*internal conversion*, IC) erfolgt ein strahlungsloser Übergang in den vibronischen Grundzustand des elektronisch angeregten Zustandes. Durch die Emission von Photonen (Fluoreszenz) kann das Molekül entweder strahlend oder durch Abgabe von Wärme wieder in seinen vibronisch angeregten, elektronischen Grundzustand zurückkehren. Die Lebensdauer der Fluoreszenz liegt meist

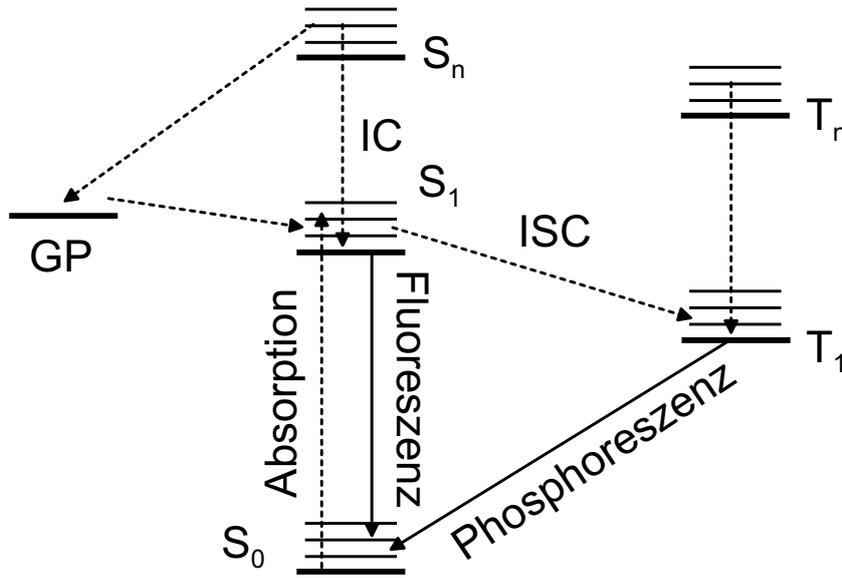


Abbildung 2.1: Veranschaulichung der verschiedenen Zustände, die an optischen Anregungen beteiligt sind, und ihre Übergänge. Abkürzungen siehe Text.

im Nanosekundenbereich. Die Übergänge in vibronisch angeregte Zustände bei der Absorption bzw. Emission von Photonen führen zu vibronischen Progressionen zusätzlich zu den jeweiligen Hauptübergängen. Die Spektren der Absorption und Fluoreszenz sind um den $S_1 \leftrightarrow S_0$ 0 – 0 Übergang (das ist der Übergang zwischen den Schwingungsgrundzuständen) symmetrisch angeordnet. Dabei beobachtet man, daß die Energie der maximalen Absorption meist größer ist als die Energie der intensivsten Fluoreszenz. Diese Verschiebung nennt man auch Stokes-Verschiebung, die aus der energetischen Relaxation der Umgebung bei der elektronischen Anregung resultiert, wie es in Abb. 2.2 dargestellt ist. Die Rategleichung für die Population und den Zerfall des Singulettzustandes läßt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = G_S - \alpha_0[S_1] - \gamma_{SSA}[S_1]^2, \quad (2.1)$$

mit der Generationsrate der Singulettzustände G_S , α_0 ist die Zerfallskonstante für den Singulettzustand und γ_{SSA} die Konstante der bimolekularen Singulett-

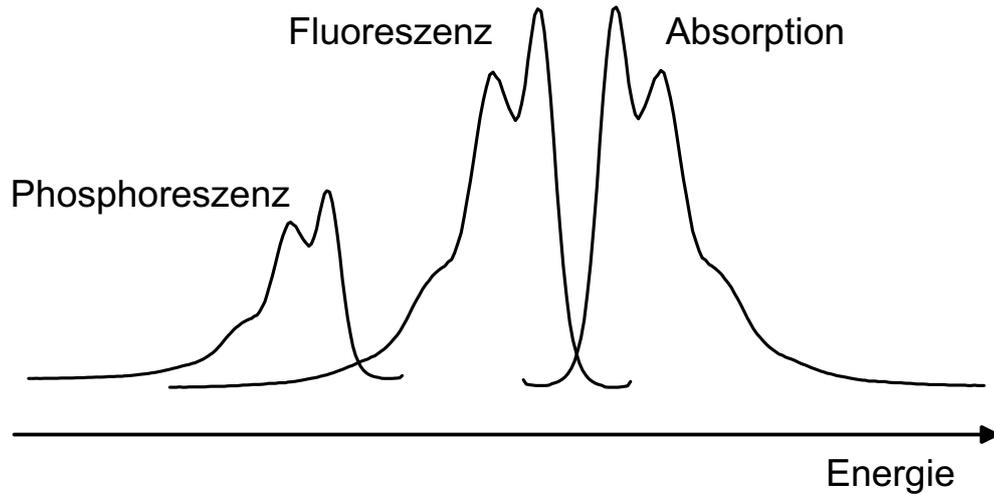


Abbildung 2.2: Die aus dem Franck–Condon Prinzip resultierenden Spektren der Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Singulett–Annihilation (SSA), wie es auch in [12, 24] beschrieben wurde.

Einem elektronisch angeregten Zustand steht noch ein weiterer Weg zur Energieabgabe offen, die Phosphoreszenz. Die Phosphoreszenz ergibt sich aus dem sogenannten *Intersystem Crossing* (ISC) vom S_1 -Zustand durch Spinumkehr eines Elektrons in den T_1 -Zustand, einem Triplettzustand, und dessen strahlendem Zerfall. Dieser Übergang ist nach den Auswahlregeln verboten, was sich in der sehr langen Lebensdauer der Phosphoreszenz, die Minuten bis Stunden betragen kann, äußert. Eine kinetische Beschreibung der Triplettzustände kann wie folgt formuliert werden:

$$\frac{d[T_1]}{dt} = G_T - \beta_0[T_1] - \gamma_{TTA}[T_1]^2, \quad (2.2)$$

mit der Generationsrate der Triplets G_T , $\beta_0 = k_r + k_{nr}$ ist die Summe der strahlenden und der nicht–strahlenden Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des Triplettzustandes und γ_{TTA} ist die Konstante der bimolekularen Triplett–Triplett–Annihilation (TTA).

In der Hartree–Fock–Näherung wird der Unterschied zwischen S_1 - und T_1 -Zustand durch das sogenannte Austauschintegral beschrieben. Durch den höher–

en Spinzustand ist es den Elektronen möglich, ihre Coulombabstoßung zu minimieren. Daraus folgt eine energetische Absenkung des Triplettzustandes relativ zum S_1 -Zustand, was sich in einer bathochromen Verschiebung der Phosphoreszenz relativ zur Fluoreszenz äußert. Diese Energiedifferenz wird auch Singulett-Triplett-Lücke (ΔE_{ST}) genannt. Das Phänomen der Phosphoreszenz ist für organische Moleküle und Molekülkristalle gut untersucht und verstanden [12, 24]. Hier beträgt ΔE_{ST} etwa 1 eV. Erst vor kurzem ist auch die Phosphoreszenz π -konjugierter Polymere beobachtet worden [19, 25, 26], wobei allerdings schon seit längerem die Existenz von Triplettzuständen durch photoinduzierte Absorption [27, 28, 29] und optisch detektierte magnetische Resonanz [30] nachgewiesen worden ist. Zuvor ist es auch durch Ausnutzung des Schweratomeffektes gelungen, die Spinbahnkopplung zu erhöhen, indem ein Platinatom in die Hauptkette eines Polyins eingebaut wurde [31, 32]. Damit konnte die Phosphoreszenzquantenausbeute deutlich vergrößert werden. ΔE_{ST} liegt bei π -konjugierten Polymeren zumeist bei $\sim 0,8$ eV.

Die geringe Intensität und daraus resultierend die späte Entdeckung der Phosphoreszenz π -konjugierter Polymere kann mehrere Ursachen haben: (i) eine geringe ISC-Rate; (ii) die lange Lebensdauer der Phosphoreszenz, die einen nicht-strahlenden Zerfall durch Einfangen in Fallenzuständen begünstigt; und (iii) die bimolekulare Fusion zweier Triplettanregungen durch Annihilation, die in verzögerter Fluoreszenz (*delayed fluorescence*, DF) resultiert, wie sie auch schon in der oben aufgeführten Ratengleichung, Gl. 2.2, für den Triplettzustand angedeutet wurde.

Die verzögerte Fluoreszenz entsteht aus der verzögerten Population des S_1 -Zustandes und dessen strahlendem Zerfall. Diese verzögerte Bevölkerung kann zweierlei Ursachen haben, zum einen die schon erwähnte Triplett-Triplett-Annihilation, zum anderen die Rekombination Coulombisch gebundener Elektron-Loch-Paare, auch Zwillingspaare (*geminate pairs*, GP) genannt.

Zunächst soll die Triplett-Triplett-Annihilation beschrieben werden. Bei der

TTA stoßen zwei Triplettzustände aufeinander und bilden einen angeregten Singulettzustand und ein Singulett im elektronischen Grundzustand. Dadurch wird die Konzentration der Triplettzustände erniedrigt, und gleichzeitig werden elektronisch angeregte Singulettzustände (S_1) gebildet. Diese Singulettzustände können in gewohnter Weise zerfallen. Die Emission der DF erfolgt nun auf einer der Phosphoreszenz ähnlichen Zeitskala. Eine kinetische Beschreibung der DF lautet

$$\frac{d[DF]}{dt} = G_S - \alpha_0[S_1] + \frac{1}{2}\gamma_{SSA}f[T_1]^2, \quad (2.3)$$

wobei G_S , α_0 und γ_{SSA} den obigen Definitionen entsprechen.

Bei der detaillierten Untersuchung der verzögerten Fluoreszenz wurde festgestellt, daß diese nicht immer aus der Triplettfusion resultiert, sondern daß sie eigene Charakteristiken hat, die nicht über die TTA beschrieben werden können. Pope und Mitarbeiter stellten 1963 fest, daß bei der optischen Anregung mit einem gepulsten Laser, Elektronen aus einem Molekülkristall emittiert werden, deren Ausbeute quadratisch mit der eingestrahlten Lichtintensität skaliert [12]. Dies ließ auf einen Vorläuferzustand mit einem Elektron–Loch–Paar Charakter schließen. Pope nahm an, daß diese Paare, GPs, durch Singulett–Singulett–Annihilation aus einem höher angeregten Singulettzustand S_n^* gebildet werden (vgl. Abb. 2.1). Dieser Mechanismus konnte kürzlich bestätigt werden [33]. In organischen Materialien ist die Effizienz der Photoleitung verlustbehaftet, da ein Teil der Coulombisch gebundenen Elektron–Loch–Paare nicht dem gegenseitigen Potential entfliehen kann. Diese Paare können dann wieder strahlend rekombinieren, indem sie den S_1 –Zustand bevölkern, was zur verzögerten Fluoreszenz führt. Die Bildung von GPs und von freien Ladungsträger, die zur Photoleitung führen, kann man sich folgendermaßen vorstellen. Vereinfachend wird angenommen, daß GPs aus Singulettanregungen gebildet werden. Zunächst wird durch die Absorption eines Photons ein lokalisiertes Loch und ein „heißes“ Elektron erzeugt, dies entspricht dem zuvor als vibronisch angeregte Singulettanregung beschriebenen Zustand [34, 35]. Das „heiße“ Elektron kann dann mit einem bestimmten An-

fangspaarabstand thermalisieren und in ein gebundenes GP übergehen. Es wird angenommen, daß dieser Prozeß unabhängig von einem externen elektrischem Feld ist. Die Onsager–Theorie [36, 37] ist die am meisten verwendete Beschreibung der Zwillingsspaar–Rekombination, die ursprünglich entwickelt wurde, um die Dissoziationswahrscheinlichkeit eines Ionenpaares im elektrischen Feld zu beschreiben. Das Modell berücksichtigt hier einen mehrstufigen Prozeß zur Bildung von freien Ladungsträger. Die Vorstufe der freien Ladungsträger, das gebundene Elektron–Loch–Paar, besitzt einen Anfangspaarabstand, dessen Coulombenergie vergleichbar mit seiner thermischen Energie bei Raumtemperatur ist. Für den Coulomb–Einfangradius des Paares r_C gilt

$$r_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad . \quad (2.4)$$

Die entsprechende Coulomb–Kraft zwischen Loch und Elektron kann bei Raumtemperatur und darunter durch die geringe Dielektrizitätskonstante ϵ des Polymers nur schwach abgeschirmt werden, was eine Paarbildung im Gegensatz zu einer Dissoziation begünstigt. Dieses GP kann entweder nichtstrahlend zerfallen, strahlend rekombinieren, was zur verzögerten Fluoreszenz führt, oder aber auch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit innerhalb eines thermisch- und feldunterstützten Diffusionsprozesses dissoziieren. Die Dissoziation des GPs führt zur Photoleitung. Da das GP kein Zustand mit einer definierten Lebensdauer ist, kann daher seine strahlende Rekombination nicht zu einer exponentielle Zeitabhängigkeit führen. Der aussagekräftigste Hinweis auf den Ursprung der verzögerten Fluoreszenz kann der Abhängigkeit der DF in einem externen elektrischen Feld entnommen werden, da die gebundenen Elektron–Loch–Paare empfindlich auf ein elektrisches Feld reagieren, wohingegen die TTA unabhängig von einem externen Feld sein sollte [38].

2.2 Optische Anregungen in ungeordneten Systemen

Die nichtkristalline Umgebung eines Moleküls unterliegt einer statistischen Verteilung, die die Entropie des Systems erhöht. Daraus resultiert für jedes identische Einzelmolekül eine unterschiedliche Beeinflussung der elektronischen Zustände über van der Waals–Wechselwirkungen. Bei Polymeren kommt als weiterer Unordnungsparameter die effektive Konjugationslänge der Chromophorsegmente hinzu. Beides führt zur Überlagerung der Absorptions- bzw. Emissionsspektren der Einzelmoleküle, d. h. einer inhomogenen Bandenverbreiterung, wie es für amorphe Systeme charakteristisch ist [39].

Die energetische Verteilung der Anregungszustände bzw. der Transportzustände der Moleküle und Polymere wird als Zustandsdichte (*density of states*, DOS) bezeichnet. Die Energie eines Moleküls oder Polymers entspricht dabei einem Zustand innerhalb dieser DOS und wird als *site* bezeichnet. Alle Beiträge zur statistischen Verteilung werden durch eine einzige gaußförmige Zustandsdichte der Breite σ beschrieben [40] wobei σ meist zwischen 100 und 200 meV liegt [41]. Diese Annahme wurde durch Tieftemperaturabsorptionsspektren von amorphem Tetrazen und Pentazen bestätigt [42]. Ebenso lassen sich Fluoreszenzspektren dieser Materialien in einem MTHF–Glas durch Gaußkurven anpassen [43]. Eine schematische Darstellung der DOS findet sich in Abb. 2.3.

Durch die energetische Verteilung der Zustände eröffnet sich allen oben erwähnten optischen Anregungen und Zuständen ein weiterer Relaxationsmechanismus. Bei Anregung eines sites im oberen Teil der DOS relaxiert diese innerhalb ihrer Lebensdauer zu energetisch tieferliegenden sites. Die Relaxation von optisch neutralen Anregungen, wie Singulett- und Triplettzuständen [44, 45], wird durch den Förster– und Dexter–Energietransfer beschrieben. Ladungsträger und GPs bewegen sich durch Phononen–assistiertes Tunneln (*hopping*) durch die

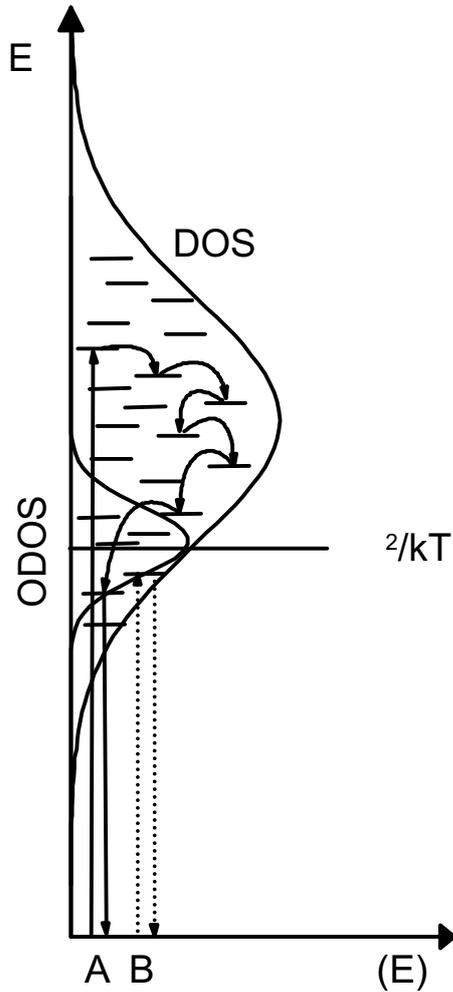


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Zustandsdichte (DOS). Die untere Gaußkurve (ODOS) stellt die besetzte Zustandsdichte nach der Relaxation von Ladungsträgern oder optischen Anregungen mit Zentrum $-\sigma^2/kT$ (E_{lok}) unterhalb der DOS dar. A kennzeichnet die optische Anregung, spektrale Relaxation und anschließende Emission. B zeigt eine energieselektive Anregung unter Ausschluß der Relaxation.

Probe. Eine mögliche Emission erfolgt damit in der Regel nicht von einem ursprünglich angeregten site, sondern von einer energetisch tieferliegenden Position, die nach der Relaxation erreicht wurde. Dadurch wird eine große Stokes-Verschiebung vorgetäuscht. Im niederenergetischen Ausläufer der DOS unterhalb einer gewissen Energie wird die Dichte der Zuständen so gering, daß innerhalb der Lebensdauer keine energetisch günstigeren Zustände mehr erreicht werden können. Diese Lokalisationsenergie E_{lok} liegt um den Betrag σ^2/kT unterhalb des Zentrums der DOS [40]¹, wobei σ ein Maß für die energetische Unordnung

¹Dies gilt nur für $\frac{\sigma}{kT} > 4 \dots 5$, da ansonsten der Gleichgewichtszustand innerhalb der Lebensdauer nicht erreicht werden kann, und somit eine Frustration des Transportes stattfindet.

der Zustände ist. Bei optischer Anregung oberhalb der Lokalisationsenergie kann eine zeitabhängige Diffusion der Emissionsspektren zu niedrigeren Energien beobachtet werden [46, 47, 48, 49]. Dies konnte auch in Monte Carlo-Simulationen reproduziert werden [50]. Aus der bathochromen Verschiebung der Emission ergibt sich auch je nach Detektionsenergie eine unterschiedliche Lebensdauer, die im roten Energiebereich des Spektrums maximal wird.

Die energiewahlige Fluoreszenzspektroskopie (*site selektive fluorescence*, SSF) nutzt den obigen Sachverhalt, um die spektrale Diffusion zu eliminieren. Hier wird mit einem spektral schmalbandigen Laser unterhalb der Lokalisationsenergie angeregt und die Emission erfolgt aus den resonant angeregten Zuständen. Dabei konnte an konjugierten Oligomeren und Polymeren gezeigt werden, daß die tatsächliche Stokes-Verschiebung bei etwa 10-20 meV liegt und damit eine Größenordnung kleiner ist als die entsprechende energetische Unordnung [41].

Kapitel 3

Experimenteller Teil

In diesem Abschnitt soll zunächst auf die verwendeten Materialien, insbesondere auf die verwendeten π -konjugierten Polymere, ihre Darstellungen und Eigenschaften eingegangen werden. Im zweiten Teil wird die Probenpräparation besprochen. Anschließend werden im dritten Teil die verwendeten Meßmethoden und Meßaufbauten vorgestellt.

3.1 Verwendete Materialien

Hinsichtlich ihrer verzögerten Lumineszenzeigenschaften wurde Ph-PPV, ein phenyl-substituiertes Poly-(*para*-phenylen vinylen), und ein Spiropolymer aus der Gruppe der Poly-(*para*-phenylene) untersucht.

3.1.1 Ph-PPV, ein lösliches PPV

Ph-PPV ist ein phenyl-substituiertes Co-Polymer aus der Gruppe der Poly-(*para*-phenylen vinylene), die seit langem in OLEDs erfolgreich eingesetzt werden [51]. Die chemische Struktur des Polymers kann Abb. 3.1 entnommen werden. Das Polymer wurde über die Gilch-Polymerisation dargestellt [52]. Es handelt sich dabei um eine Dehydrohalogenierung, die die einzelnen substituierten

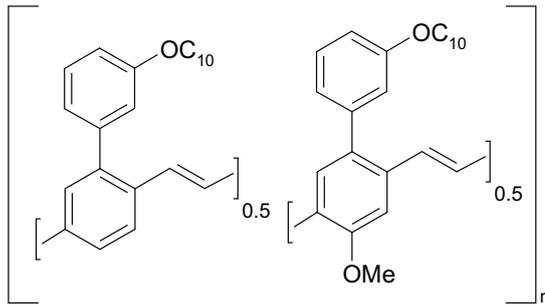


Abbildung 3.1: Strukturformel des Copoly-
mers Ph-PPV

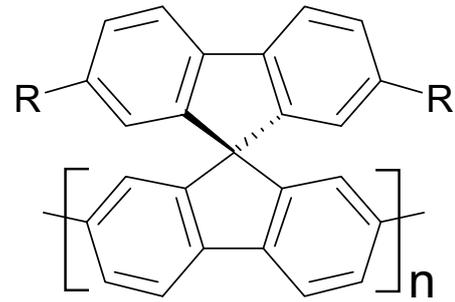


Abbildung 3.2: Strukturformel des
Spiropolymer

Phenylgruppen über die vinylichen Doppelbindungen verknüpft [53]. Ph-PPV wurde von Covion Organic Semiconductors GmbH zur Verfügung gestellt. Es ist in gängigen Lösungsmitteln wie Toluol, Chloroform und MTHF löslich und bildet Filme guter Qualität, was auf seinen hohen Polymerisationsgrad, mit einem Zahlenmittel von $M_n = 78\,300$ und einem Gewichtsmittel von $M_w = 40\,500$, zurückgeführt werden kann.

3.1.2 Spiropolymer

Das untersuchte Spiropolymer ist ebenso ein Co-Polymer, das aus zwei unterschiedlichen Spiro-9,9-difluorene-Einheiten aufgebaut ist [54]. Es gehört zur Gruppe der Poly-(*para*-phenylene). Die einzelnen Spiroeinheiten des Co-Polymer unterscheiden sich in den Substituenten R. Seine Struktur ist sterisch anspruchsvoll, wie man Abbildung 3.2 entnehmen kann. Spiropolymerere können über eine Yamamoto- oder Suzuki-Kupplung synthetisiert werden [55]. Dabei ist der Polymerisationsgrad geringer als der des Ph-PPV, das entsprechende Zahlenmittel M_n beträgt ca 13 500. Das Spiropolymer wurde von Covion Organic Semiconductors GmbH zur Verfügung gestellt. Es ist in gängigen Lösungsmitteln wie Toluol, Chloroform und MTHF löslich und bildet beim Aufschleudern gute Filme.

3.2 Probenpräparation

Die Polymere wurden in verdünnten Lösungen und dünnen Filmen untersucht. Desweiteren wurden dünne Filme der Polymere hergestellt, um den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die Lumineszenzeigenschaften des Polymers zu untersuchen.

Zur Herstellung verdünnter Lösungen wurden die Polymere in einem Lösungsmittel verdünnt, um die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polymerketten so gering wie möglich zu halten und eine einzelne Polymerkette ohne Einfluß ihrer Nachbarn zu untersuchen. Dafür wurde das entsprechende Polymer entweder in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) oder in einem Gemisch aus Toluol:Methylcyclohexan (1:1) (TMC) in einer Konzentration von 10^{-5} - 10^{-6} g/L gelöst. Diese beiden Lösungsmittel bilden bei tiefen Temperaturen ($T < 80$ K) Gläser. Dabei wurde vor allem darauf geachtet, daß die optische Dichte der Lösung im Bereich von 0,1 bis 1 lag, um Reabsorptionseffekte zu minimieren. Toluol und Methylcyclohexan (beide Aldrich, p. a.) wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. MTHF (Aldrich, wasserfrei) wurde über KOH vorgetrocknet, bevor es durch mehrtägiges Sieden über Kalium/Natrium von Wasser befreit wurde. Anschließend wurde die Lösung unter Schutzgas destilliert, um den im sichtbaren Bereich absorbierenden Stabilisator zu entfernen. Das MTHF wurde dann sofort zur Lösung des Polymers eingesetzt. Da sich Ph-PPV nur langsam in MTHF löste, war ein mehrstündiges Rühren der Lösung bei leichtem Erwärmen erforderlich. Die Lösungen der Polymere wurden anschließend sofort in eine vakuumdichte Küvette mit Glasfenstern transferiert.

Dünne Polymerfilme wurden durch Aufschleudern (*spincoating*) hergestellt. Das entsprechende Polymer wurde dafür in Toluol oder Chloroform gelöst. Im Falle von Ph-PPV wurden Lösungen mit 0,6 Gew.-% und vom Spiropolymer von 1-3 Gew.-% hergestellt. Die Lösungen wurden durch PTFE-Filter (Porendurchmesser $0,2 \mu\text{m}$) filtriert, anschließend auf Spectrosil-B-Substrate aufgetropft und

sofort 30 s in Rotation (1000-3000 U/min) versetzt. Damit konnten Filmdicken von 100-1000 nm erhalten werden. Die Proben wurden unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Für die elektrischen Feldexperimente wurde die in Abb. 3.3 dargestellte Probengeometrie gewählt. Die entsprechende Polymerlösung wurde dafür auf ein zuvor gereinigtes, mit Indium-Zinn-Oxid (*indium tin oxide*, ITO) beschichtetes Glassubstrat aufgeschleudert. Die Proben wurden zunächst bei reduziertem Druck von $\sim 10^{-6}$ mbar über 12 h aufbewahrt, um restliches Lösungsmittel zu entfernen. Anschließend wurde Aluminium als Elektrode bei einem Druck von ca. 10^{-6} mbar aufgedampft. Kupferdrähte wurden an der ITO- und der Aluminiumelektrode mit einem Graphitkleber (Plannet GmbH) befestigt. Bei einigen Experimenten wurde, um die Ladungsträgerinjektion aus der Elektrode zu unterdrücken, Siliziumoxid (SiO_x) in einer Schichtdicke von 10-20 nm auf das ITO aufgedampft.

Die typische Diodenstruktur kann damit wie folgt zusammengefaßt werden: ITO/ SiO_x /Polymer/Al. Die aktive Diodenfläche betrug $0,07 \text{ cm}^2$ und die Kapazitäten dieser Dioden lagen typischerweise bei 1-3 nF.

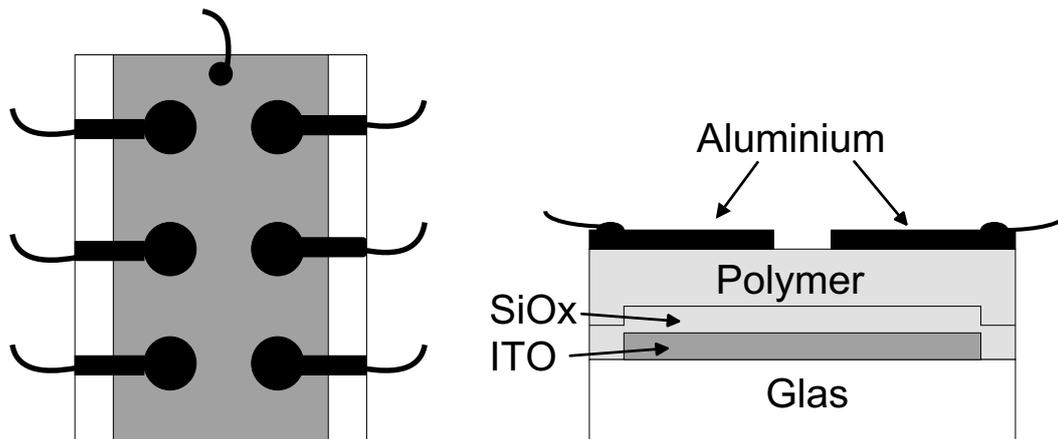


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der untersuchten Leuchtdiodenstruktur in Aufsicht und Seitenansicht.

3.3 Experimentelle Aufbauten

3.3.1 Absorptionsspektroskopie

Die verdünnten Lösungen und Polymerfilme wurden zunächst mit Hilfe eines UV-VIS Gerätes (Perkin Elmer, Lambda 9 UV/VIS/NIR Spectrophotometer) auf ihre optische Dichte (OD) untersucht. Das Gerät erlaubte auch die Aufnahme von Absorptionsspektren bei tiefen Temperaturen mit Hilfe eines Stickstoff-Durchflußkryostaten (Oxford Instruments) und eines entsprechenden Temperaturreglers.

3.3.2 Schichtdickenmessung

Die Schichtdicke der Polymerfilme wurde mit einem Schichtdickenmeßgerät (Sloan Technology, Dektak 3 ST, Surface Profile Measuring System) ermittelt. Dabei wurden typische Filmdicken von ca. 100 nm gemessen.

3.3.3 Aufbau zur Detektion verzögerter Lumineszenz

Der Aufbau zur spektral aufgelösten Detektion verzögerter Lumineszenz ist in Abb. 3.4 abgebildet. Die Anregung der Probe erfolgte entweder über einen frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laser (Spectra Physics, Quanta Ray GCR 100, Wellenlänge $\lambda = 355 \text{ nm}$), auf den ein optischer, parametrischer Oszillator (OPO; Spectra Physics, MOPO 710) zur Frequenzveränderung folgte, oder sie erfolgte durch einen Farbstofflaser (Lambda Physik, FL2002), der durch einen XeCl-Exzimerlaser gepumpt wurde. Auf diese Weise standen Wellenlängen im Bereich von $rm\lambda = 308 \text{ nm}$ bis $rm\lambda = 500 \text{ nm}$ zur Verfügung. Beide Laser lieferten Lichtpulse der Dauer 5-10 ns und hatten eine Repetitionsrate von 10 Hz. Die Laser selbst stellten ein elektrisches Triggersignal bis zu $1 \mu\text{s}$ vor dem Lichtpuls zur Synchronisation der Detektion zu Verfügung. Das Laserlicht beleuchtete durch eine Blende und einen Strahlteiler die Probe. Der abgeteilte Strahl wurde als Referenz auf ein Leistungsmeßgerät gegeben, um die Anregungsdichte der Lichtpulse

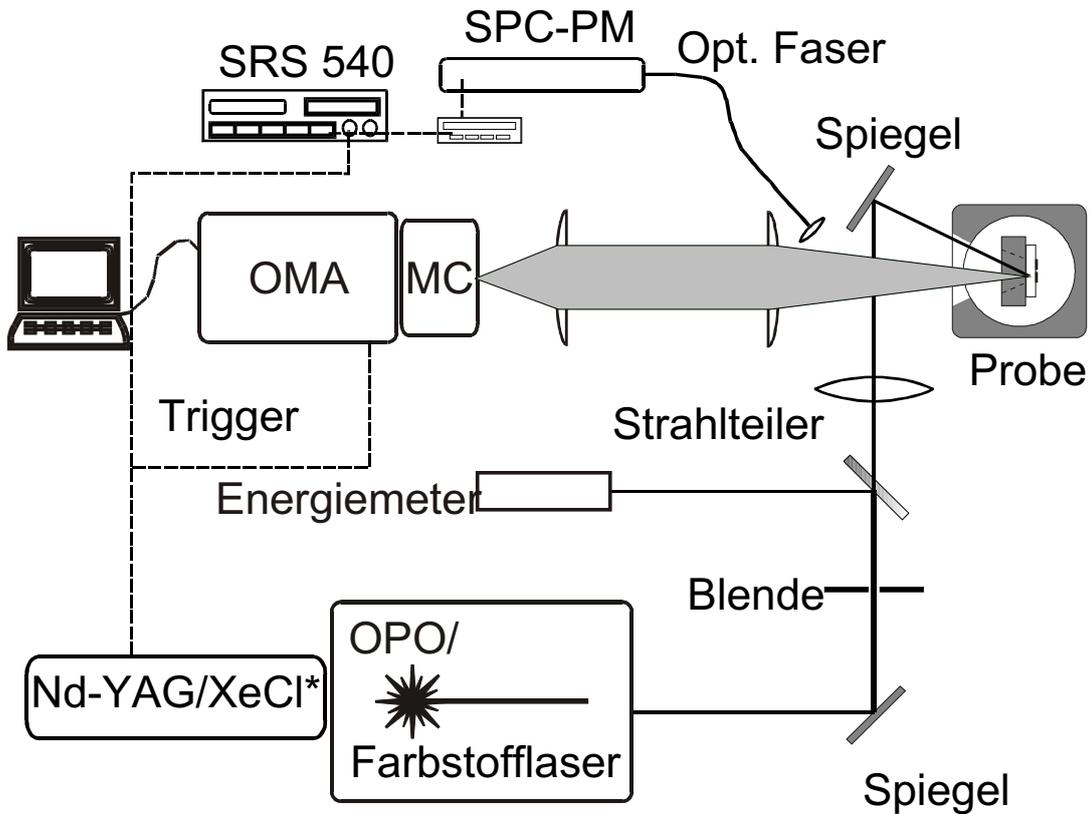


Abbildung 3.4: Versuchsaufbau zur Detektion der verzögerten Fluoreszenz mit dem anregenden Lasersystem, der Probe im Kryostaten und verschiedenen Detektionssystemen. Weitere Informationen sind dem Text zu entnehmen. (Abb. ist [56] entnommen.)

zu verfolgen.

Die Probe befand sich in einem evakuierten Kryostaten ($p \approx 10^{-5}$ mbar) an einem Kühlfinger aus Kupfer, an dem ein Reservoir für Flüssigstickstoff angebracht war. Die Polymerfilme wurden mit Hilfe zweier Klemmen auf den Kühlfinger geklemmt oder mit Silberleitkleber für einen besseren thermischen Kontakt aufgeklebt. Die Küvetten mit den Lösungen wurden an das Stickstoffreservoir geschraubt.

Verzögerte Lumineszenzen, wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz, konnten mit Hilfe zweier Aufbauten gemessen werden. Der eine Aufbau lieferte spektralau-

gelöste Informationen mit Hilfe eines gate-baren Vielkanal-Analysators (*Optical Multichannel Analyzer*, OMA), der andere lieferte genauere zeitliche Informationen der Lumineszenzintensität mit einer sehr hohen Lichtempfindlichkeit mit Hilfe der Einzelphotonen-Zähltechnik (*Single Photon Counting*, SPC), siehe auch Abb. 3.4.

Zunächst soll auf die spektral aufgelöste Messung mit dem OMA-System eingegangen werden. Das emittierte Licht wurde mit einer Sammellinse auf den Spalt des Monochromators (300 Linien, 500 nm Blaze) fokussiert. In diesem wird das Licht spektral durch ein Gitter zerlegt und über ein OMA-System (EG&G, OMA III EG&G PARC 1460) detektiert. Dieses besteht aus einer Photokathode mit zuschaltbarer Versorgungsspannung, einem Multichannel Plate und einem Zeilendetektor-Array (*charge coupled device*, CCD). Das Multichannel Plate stellt ein den Dynoden im Photomultiplier ähnliches, ortsauflösendes System zur Vervielfachung der von der Photokathode emittierten Elektronen dar. Für die zeitaufgelösten Messungen wurde ein vom Laser kommendes Triggersignal zur Synchronisation verwendet. Im Gate-Betriebsmodus des OMA-Systems, der schematisch in Abb. 3.5 dargestellt ist, konnte somit die Photokathode nach einer definierten Verzögerungszeit aktiviert werden. So war es möglich, die empfindliche Detektoreinheit erst nach einer bestimmten Zeitspanne zu aktivieren, was die Detektion der intensitätsschwachen verzögerten Fluoreszenz nach der intensiven Fluoreszenz erlaubte. Zeitaufgelöste Emissionspektren konnten durch Verschieben (bis zu 13 ms) und Wahl der zeitlichen Länge (100 ns bis 10 ms) des Detektionsfensters aufgenommen werden. Für Messungen, die größere Verzögerungszeiten benötigten, konnte die Repetitionsrate des Anregungslichtes mit Hilfe eines mechanischen Photoverschlusses von 10 Hz auf 0,1 Hz herabgesetzt werden. Dies ermöglichte die Aufnahme einer Serie von Spektren im zeitlichen Abstand von 100 ms über einen Zeitraum von max. 10 s nach einem einzelnen Laserpuls. Die Steuerung des OMA-Systems sowie der Datenaustausch erfolgten über einen Personal Computer (IBM, PS II) und ein von R. Richert erstelltes Auslesepro-

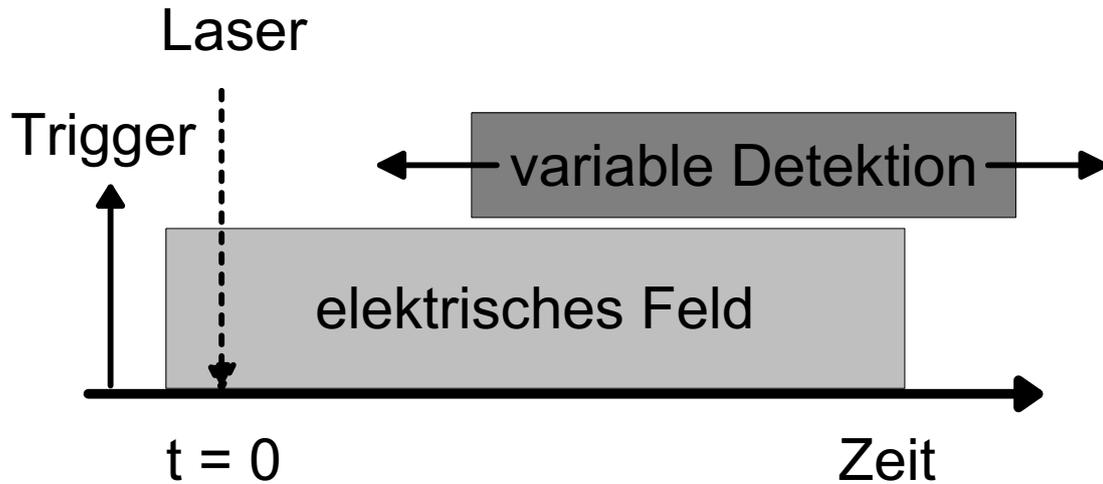


Abbildung 3.5: Illustration der zeitlichen Abfolge der zeitaufgelösten Messung mit elektrischem Feldpuls.

gramm. Das System hat eine spektrale Auflösung von 2 nm und wurde mit einer Quecksilberdampf-Niederdrucklampe spektral kalibriert.

Mit diesem Aufbau wurden auch zeitaufgelöste Messungen durchgeführt, bei denen ein elektrisches Feld an der Probe anlag. Das elektrische Feld wurde zum einen zeitlich konstant, zum anderen gepulst in Abstimmung auf den Laser angelegt. In beiden Fällen wurde das externe Feld an die Diode in Sperrichtung angelegt. Für die Messungen mit zeitlich konstantem Feld wurde eine Strom-Spannungsversorgung (Keithley, Source Measure Unit 236) verwendet, die es erlaubte, gleichzeitig den Probenstrom zu verfolgen. Die gepulsten Messungen erfolgten mit einem Pulsgenerator (Hewlett Packard, 214 B), der ebenfalls über den Lasertrigger synchronisiert wurde. Spannungspulse mit einer maximalen Amplitude von 50 V, einer Verzögerungszeit bis zu 1 ms und einer Breite von 10 ns bis 10 ms standen damit für die zu untersuchende Probe zur Verfügung. In Abb. 3.5 ist der zeitliche Ablauf der Messung illustriert.

Im Falle der Einzelphotonen-Zähltechnik wurde die Lumineszenz der Probe in eine Glasfaser eingekoppelt und auf einen speziellen Photomultiplier gegeben,

der einzelne Photonen detektieren konnte und pro Photon ein Spannungspuls aus sandte. Der Spannungspuls wurde über einen Vorverstärker (Stanford Research, 300 MHz, SRS 445) an eine Ausleseinheit (Stanford Research, SRS 430) weitergeben. Dies ergab eine zeitlich Auflösung von 80 ns bis zu 2,56 μ s mit einer Detektionsdauer bis zu 42 ms. Auch hier erfolgte die zeitliche Synchronisation über den elektrischen Trigger des Lasers. Die detektierte Lumineszenz konnte durch die Wahl entsprechender Bandpaßfilter (Interferenzfilter) eingeschränkt werden.

3.3.4 Aufbau zur Detektion stationärer Lumineszenz

Der Aufbau zur Detektion stationärer, d. h. zeitlich nicht aufgelöster Lumineszenz, unterschied sich nur gering vom Aufbau zur Messung zeitaufgelöster Lumineszenz. Es wurde hierfür der oben schon erwähnte Farbstofflaser zur optischen Anregung verwendet. Die Detektion der Lumineszenz erfolgte jedoch durch ein anderes OMA-System (Jobin Yvon), dessen Monochromator mit 2 verschiedenen Gittern ausgestattet war und eine maximale Auflösung von 0,2 nm zur Verfügung stellte. Da hierfür kein Lasertriggersignal zur Synchronisation verwendet wurde, erfolgte die Detektion somit völlig unsynchronisiert über ein Zeilendetektor-Array (CCD).

3.3.5 Aufbau zur Detektion von Photolumineszenzanregungsspektren (PLE)

Der in Abb. 3.6 schematisch dargestellte Aufbau wurde zur Messung von Photolumineszenzanregungsspektren verwendet. Als Anregungslicht diente eine 150 W Xenon-Hochdrucklampe (XBO; Elektronik-Optik Müller GmbH), aus deren Lampenspektrum mit Hilfe eines Monochromators (Acton Research Corporation, Spectra Pro-275) ein schmaler Wellenlängenbereich mit einer spektralen Auflösung von ca. 4 nm ausgewählt werden konnte. Der Monochromator konnte mit Hilfe eines Schrittmotors kontinuierlich durchgeföhren werden. Ein im Strahlengang befind-

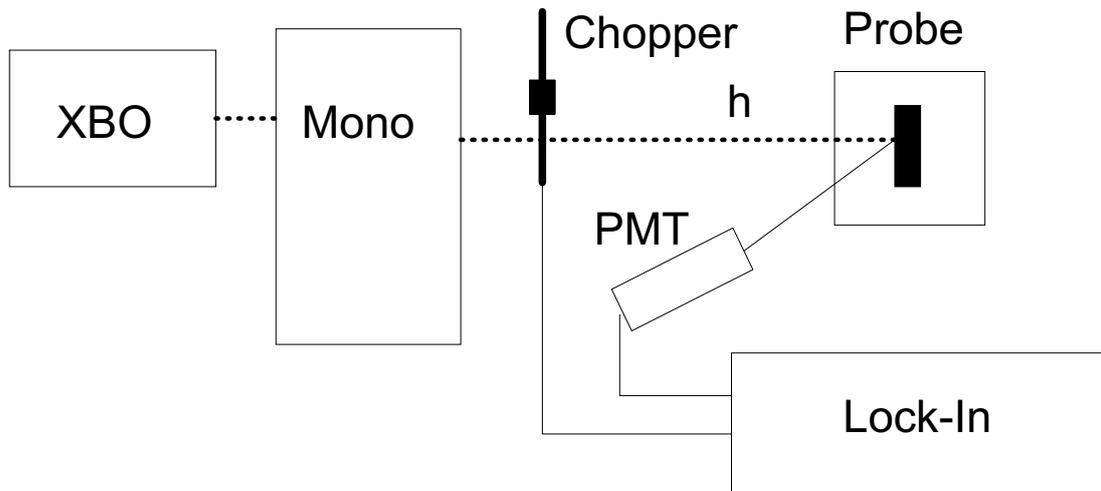


Abbildung 3.6: Aufbau zur Messung von Photolumineszenzspektren. XBO: Xenonhochdrucklampe, Mono: Monochromator, PMT: Photomultiplier und Lock-In: Lock-In Verstärker.

licher Chopper (Stanford Research, SR 541) mit einstellbarer Frequenz erlaubte die phasensensitive Detektion der Lumineszenz der Probe über einen Photomultiplier mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers (Stanford Research, SR 830 DSP). Die Lumineszenz der Probe wurde in Reflektion detektiert. Das Lampenspektrum sowie die Absorption der Proben wurden in Transmission durch ein Suprasil-B-Plättchen bzw. durch die entsprechende Probe bestimmt.

Kapitel 4

Verzögerte Fluoreszenz in Ph-PPV: GP-Rekombination gegenüber TTA

4.1 Einleitung zur verzögerten Fluoreszenz

Die verzögerte Fluoreszenz in organischen Molekülkristallen resultiert aus der Fusion zweier langlebiger Triplettanregungen (T_1), wobei der Fusionsprozeß daraufhin einen angeregten Singulettzustand (S_1) und einen Singulett-Grundzustand (S_0) liefert [12, 24]. Dafür kann die folgende Gleichung aufgestellt werden: $T_1 + T_1 \longrightarrow S_1 + S_0$. Diesen Prozeß nennt man Triplett-Triplett-Annihilation (TTA). Man geht davon aus, daß der Triplettzustand selbst durch sogenanntes *inter-system crossing* (ISC) aus einem angeregten Singulettzustand bevölkert wird. Zerfällt der Triplettzustand strahlend, kann man eine langlebige Phosphoreszenz beobachten, die einem monomolekularen Zerfallsgesetz folgt. Ist nun aber TTA am Zerfall des T_1 -Zustandes aktiv beteiligt, werden angeregte Singulettzustände über einen bimolekularen Prozeß gebildet, deren Lebensdauer nun durch den Triplettzustand bestimmt ist.

Es gibt jedoch noch einen zweiten Weg, über den Singulettzustände mit Zeitverzögerung gegenüber der Anregung gebildet werden können. Dies ist die monomolekulare Rekombination von coulombisch gebundenen, metastabilen Elektron–Loch–Paaren, auch *geminate pairs* (GP) genannt. Sie können durch die Dissoziation von vibronisch „heißen“ Singulettanregungen aus der Fusion zweier Singulettzustände unter hohen optischen Anregungsdichten [12, 33] erzeugt werden. Danach kann das GP das gegenseitigen Coulombpotential über einen thermisch aktivierten, diffusiven Prozeß überwinden. Ein externes elektrisches Feld unterstützt dabei die vollständige Dissoziation der GPs. In Photoleitungsexperimenten detektiert man nur den Anteil der Ladungsträger, die vollständig dissoziiert worden sind. Eine beträchtliche Anzahl der Primäranregungen kann jedoch das gegenseitige Coulombpotential nicht überwinden und bildet gebundene Elektron–Loch–Paare, die ihrerseits rekombinieren können, und dabei Singulett– oder Triplettzustände bilden, oder auch nicht–strahlend zerfallen können [57].

Es ist bekannt, daß die verzögerte Fluoreszenz in π -konjugierten Polymeren sowohl aus der Rekombination von gebundenen Elektron–Loch–Paaren als auch aus der Triplett–Triplett–Annihilation stammen kann. Es wurde durch detaillierte Untersuchungen an Filmen des konjugierten Leiterpolymers MeLPPP festgestellt, daß die Rekombination von Elektron–Loch–Paaren die Ursache der verzögerten Fluoreszenz ist [38, 58]. Hingegen ist in verdünnten Lösungen dieses Polymers die Triplett–Triplett–Annihilation verantwortlich für die verzögerte Fluoreszenz [25]. Betrachtet man nun aber Polyfluoren, ein dem MeLPPP verwandtes Polymer, so stellt man fest, daß die verzögerte Fluoreszenz ausschließlich aus TTA resultiert, unabhängig davon, ob man Filme oder verdünnte Lösungen untersucht [26]. Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß sowohl die Rekombination von GPs als auch TTA zur verzögerten Fluoreszenz in Polyvinylkarbazol beiträgt [59].

Die Unterscheidung, was nun genau die Ursache der verzögerten Fluoreszenz ist, kann schwierig sein, da insbesondere in ungeordneten Systemen die Zeitabhängigkeiten der DF–Intensitäten resultierend aus TTA und GP–Rekombi-

nation in der Regel sehr ähnlich sind. Da einem dispersiven Anregungstransport nicht nur gebundene Elektron–Loch–Paare sondern auch Tripletanregungen unterliegen können. Das Anlegen eines elektrischen Feldes an die Probe ist eine Möglichkeit herauszufinden, welche Vorläuferspezies (T oder GP) für die DF verantwortlich ist, da man ein sich stark unterscheidendes Verhalten der beiden Spezies im elektrischen Feld erwartet. Abgesehen von einem Löschverhalten der Singulettzustände [60, 61] sollte ein Triplettzustand nicht auf ein externes elektrisches Feld reagieren, wohingegen ein coulombisch gebundenes Elektron–Loch–Paar sehr wohl auf ein elektrisches Feld reagieren sollte [38, 62, 63], da es sich bei ihnen um elektrisch geladene Teilchen handelt. Am Beispiel eines phenylsubstituierten Poly-*para*-Phenylenvinylen-Copolymers soll die verzögerte Fluoreszenz auf ihre Ursache hin untersucht werden.

4.2 Photolumineszenz von Ph-PPV in verdünnter Lösung

In Abb. 4.1 sind das Absorptions-, Fluoreszenz- und verzögerte Fluoreszenzspektrum von Ph-PPV verdünnt in MTHF bei einer Temperatur von 80 K dargestellt. Bei einer Anregungsenergie von 2,6 eV erhält man eine vibronisch gut aufgelöste Fluoreszenz mit einem 0-0 Übergang bei 2,43 eV und einer Bandenaufspaltung von 180 meV. Diese Energiedifferenz kann der C=C–Streckschwingung des Phenylringes zugeordnet werden [64]. Das im Vergleich zur Fluoreszenz stärker veräuschte Spektrum, das der verzögerten Fluoreszenz (*delayed fluorescence*, DF) zugeordnet werden kann, wurde mit einer Verzögerungszeit von 1 μ s aufgenommen. Die verzögerte Fluoreszenz kann bis zu 10 ms nach der optischen Anregung detektiert werden (vgl. Abb. 4.2).

Innerhalb der ersten Millisekunde nach der Anregung kann ein rasches Abklingen der DF-Intensität beobachtet werden. Bei längeren Verzögerungszeiten

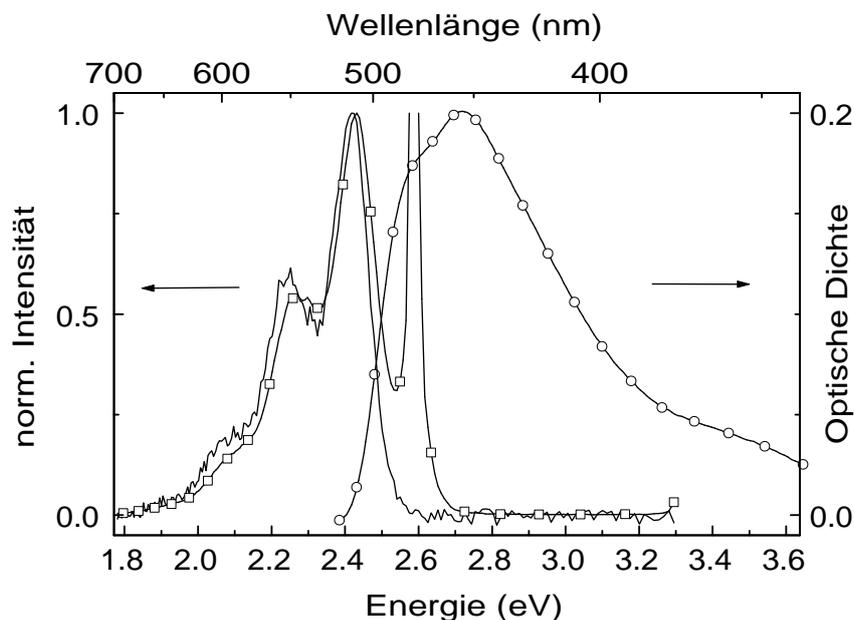


Abbildung 4.1: Ph-PPV Lösungsspektren: Absorption (\circ), Fluoreszenz (\square) und verzögerte Fluoreszenz ($-$) in MTHF bei 80 K. Das Signal im prompten Fluoreszenzspektrum bei 2.6 eV ist auf Laserstreulicht zurückzuführen.

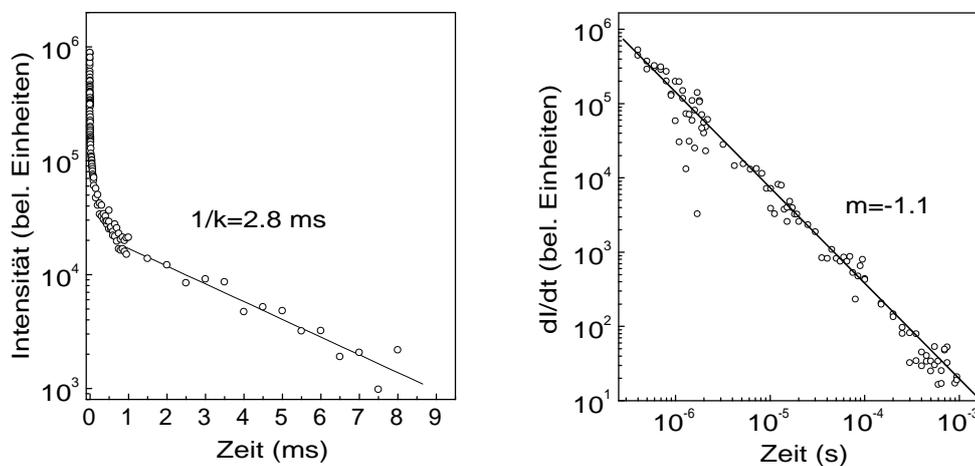


Abbildung 4.2: Links: Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz in MTHF bei 80 K in halblogarithmischer Darstellung. Rechts: Ableitung der integralen Zeitabhängigkeit (dI/dt) der verzögerten Fluoreszenz bis zu 1 ms in doppeltlogarithmischer Auftragung.

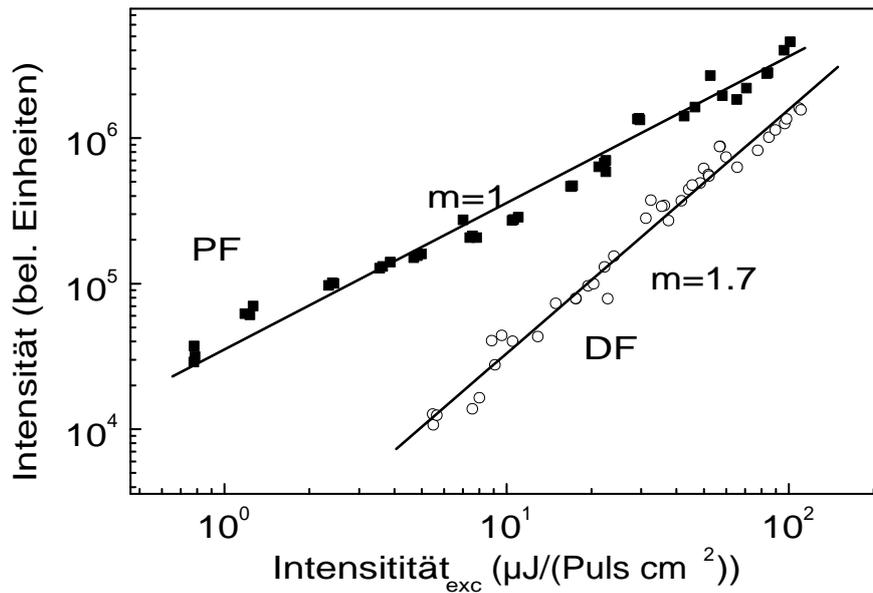


Abbildung 4.3: Fluoreszenz- (PF) und verzögerte Fluoreszenzintensität (DF) von Ph-PPV in MTHF bei 80 K in Abhängigkeit von der Anregungsdichte des Lasers. Für die verzögerte Fluoreszenz wurde eine Verzögerungszeit von $1 \mu\text{s}$ und eine Integrationszeit von 10 ms gewählt.

geht das Abklingen in ein exponentielles Verhalten mit einer Lebensdauer $\tau = 1/k$ von $2,8 \text{ ms}$ über. Diese Zeitabhängigkeit der DF-Intensität wurde zeitlich integral mit einer Integrationszeit von 10 ms gemessen. Die wahre Zeitabhängigkeit der DF-Intensität ($I(t)$) innerhalb der ersten Millisekunde kann durch Ableitung der gemessenen Daten nach der Zeit erhalten werden. Trägt man nun diese Ableitung doppeltlogarithmisch auf (vgl. rechte Hälfte der Abb. 4.2), erhält man ein nicht-exponentielles Abklingverhalten, das einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von $-1,1$ folgt.

In Abb. 4.3 ist die Intensitätsabhängigkeit der Fluoreszenz- und der DF-Signalintensität in Abhängigkeit von der Anregungsleistung I_{exc} des Lasers in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt. Die Fluoreszenzintensität wächst linear mit der Anregungsleistung an, wohingegen die DF superlinear, fast qua-

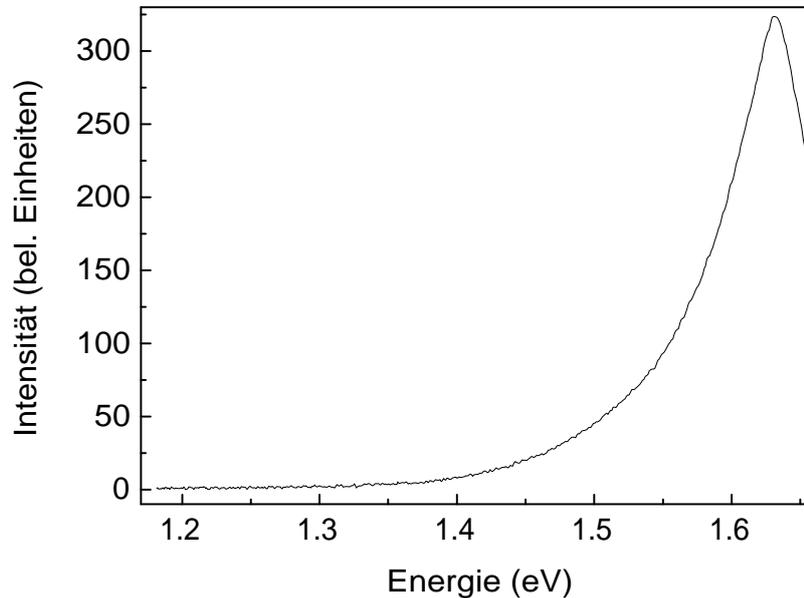


Abbildung 4.4: Spektrum von Ph-PPV in einer MTHF-Lösung bei 10 K, gemessen mit einem Kantenfilter und zeitlich nicht getriggert.

dratisch mit der Anregungsleistung der Lasers ($I_{DF} \sim I_{exc}^{1,7}$) zunimmt.

Mit dem OMA-Aufbau, der für die zeitaufgelösten Messungen verwendet wurde, konnte keinerlei Phosphoreszenz beobachtet werden, weil die spektrale Empfindlichkeit des OMA-Systems auf Photonenenergien $\geq 1,4$ eV begrenzt ist. Auch mit einem weiteren OMA-Aufbau konnte bei einer Temperatur von 10 K keinerlei stationäre Phosphoreszenz beobachtet werden.¹ Der Aufbau zur Detektion stationärer Lumineszenz erlaubte keine zeitliche Auflösung der Detektion und stellt immer eine zeitliche Integration des aufgenommenen Spektrums dar. Dabei wurde die Detektion auf den spektralen Bereich eingestellt, in dem die Phosphoreszenz vermutet wurde. Zusätzlich wurde ein Kantenfilter verwendet, um die starke Fluoreszenz zu unterdrücken und somit eine höhere Empfindlichkeit zu ge-

¹Die beiden hier erwähnten OMA-Systeme wurden in den Abschnitten 3.3.3 und 3.3.4 erläutert.

winnen. In Abb. 4.4 ist die Intensität der Lumineszenz dargestellt. Man erkennt eine strukturlose Flanke der Fluoreszenz, die durch die Charakteristik des Filters verzerrt ist.

4.3 Diskussion der Ph-PPV-Lösung

Bevor die einzelnen Ergebnisse der Ph-PPV Lösung diskutiert werden, sollen noch einmal die kinetischen Aspekte der verzögerten Fluoreszenz, die aus einer Triplett-Triplett-Annihilation resultieren, vertieft werden. Triplettzustände, die durch sogenanntes *intersystem crossing* populiert werden, können entweder monomolekular oder bimolekular zerfallen, wie es schon in Gleichung 2.2 auf Seite 8 erwähnt wurde:

$$\frac{d[T]}{dt} = G_T - \beta_0[T] - \gamma_{TTA}[T]^2 \quad .$$

Daraus ergibt sich die Zeitabhängigkeit der Phosphoreszenzintensität $I_{Ph}(t)$, bei geringen Anregungsdichten zu

$$I_{Ph}(t) = k_r[T_0]e^{-\beta_0 t} \quad \text{für} \quad \gamma_{TTA}[T_1]^2 \ll \beta_0[T_1] \quad (4.1)$$

und zu

$$I_{Ph}(t) = \frac{k_r[T_0]}{1 + \gamma_{TTA}[T_0]t} \quad \text{für} \quad \gamma_{TTA}[T_1]^2 \gg \beta_0[T_1] \quad (4.2)$$

bei hohen Anregungsdichten, mit $[T_0] = [T_1](t = 0)$. Nach Ende des Laserpulses sollte nun $I_{DF}(t)$ gemäß

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2}f\gamma_{TTA}[T(t)]^2, \quad (4.3)$$

abklingen, wobei f der Anteil der Stöße ist, der zur Bildung eines Singulettzustandes führt. Wenn man diese Zeitabhängigkeit mit der der Phosphoreszenz kombiniert, erhält man

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2}f\gamma_{TTA}[T_0]^2e^{-2\beta_0 t} \quad \text{für} \quad \gamma_{TTA}[T_1]^2 \ll \beta_0[T_1] \quad (4.4)$$

und

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} f \gamma_{TTA}[T_0]^2 \frac{1}{(1 + \gamma_{TTA}[T_0]t)^2} \quad \text{für} \quad \gamma_{TTA}[T_1]^2 \gg \beta_0[T_1]. \quad (4.5)$$

Zusammenfassend lassen sich aus diesen Gleichungen über die verzögerte Fluoreszenz folgende Aussagen treffen: Stammt die verzögerte Fluoreszenz aus Triplet–Triplet–Annihilation, zerfällt sie entweder exponentiell mit der halben Phosphoreszenzlebensdauer (Gl. 4.4), oder sie folgt einem algebraischem Gesetz (t^{-2}) wenn die bimolekulare Annihilation den Zerfall der Tripletzustände dominiert (Gl. 4.5).

Die Beobachtungen an Ph-PPV isoliert in MTHF sind (i) eine fast quadratische Intensitätsabhängigkeit der DF von der Anregungsintensität (Abb. 4.3) und (ii) ein exponentielles Abklingverhalten $I_{DF}(t)$ bei langen Verzögerungszeiten t (Abb. 4.2, links.) Das läßt den Schluß zu, daß der metastabile Vorläuferzustand der DF eine wohldefinierte Lebensdauer besitzt und vorrangig über einen Zerfallsprozess erster Ordnung zerfällt. Die Lebensdauer von 2,8 ms des matrixisolierten Ph-PPV deutet auf eine intrinsische Lebensdauer eines Tripletzustandes von 5,6 ms nach Gleichung 4.4, also der doppelten Lebensdauer der DF. Diese Tripletlebensdauer von Ph-PPV ist deutlich kürzer als die von MeLPPP und verwandter Polymere, wo Lebensdauern von ~ 1 s beobachtet wurden [19, 25]. Bedenkt man, daß diese Lebensdauer die Summe der strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallskonstanten ist, dann ist tatsächlich eine relativ kurze Lebensdauer zu erwarten, da die abgeschätzte Lage des Tripletenergieniveaus eines ähnlichen PPV-Derivates, Me-HPPV, indirekt zu 1,29 eV bestimmt wurde [21]. Das sind ca 0,8 eV unterhalb der Position in MeLPPP ($E_T = 2,1$ eV). Dieses Ergebnis läßt sich leicht mit Hilfe des *energy gap law* verstehen [31, 32, 65]. Dieses Gesetz besagt, daß mit abnehmender Energie des Tripletzustandes relativ zum S_0 -Grundzustand (i.e. *energy gap*) der nichtstrahlende Zerfall exponentiell zunimmt. Aufgrund des verstärkten nichtstrahlenden Zerfallskanals wird allerdings nicht nur die Lebensdauer des Tripletzustandes verkürzt, sondern es wird auch

die Intensität der Phosphoreszenz selbst stark verringert. Dies ist eine plausible Erklärung, warum selbst bei tiefen Temperaturen (10 K) keine Phosphoreszenz beobachtet wurde.

Allerdings kann im Rahmen des erwähnten Mechanismus der TTA das sehr schnelle, nicht-exponentielle Abklingverhalten der DF innerhalb der ersten Millisekunde nicht erklärt werden (s. Abb. 4.2, rechts). Diese einfache Beschreibung der TTA ist aus der Beschreibung der Phänomene organischer Molekülkristalle entstanden [12]. Die Situation ist für die Untersuchung π -konjugierter Polymere jedoch komplizierter und komplexer. Die Beschreibung berücksichtigt weder die inhomogene Verbreiterung der optisch aktiven Zustände noch die spektrale Diffusion, die sich in der Rotverschiebung der Emissionsspektren mit zunehmender Zeit und einem dispersiven Anregungstransport [46] äußert. Ein typisches Anzeichen für einen dispersiven Transport ist eine Zeitabhängigkeit, die einem Potenzgesetz der Form $R(t) \propto t^{-m}$ mit $m \approx 1$ folgt. Monte Carlo-Simulationen haben gezeigt, daß in einem ungeordneten System die Geschwindigkeitskonstante γ_{TTA} keine Konstante mehr ist, sondern zeitabhängig wird und sich durch $\gamma_{TTA}(t) \propto t^{-n}$ mit $n \approx 1$ beschreiben läßt [50, 66]. Damit läßt sich erklären, warum bei geringern Anregungsdichten (Gl. 4.4) und bei Zeiten $t \ll \beta_0^{-1}$, wenn die Konzentration der Triplets immer noch nahezu konstant ist, der Zerfall von $I_{DF}(t)$ einem Potenzgesetz folgt. Es ist also eher ein Anzeichen dafür, daß die γ_{TTA} zeitabhängig ist, als dafür, daß die Triplettkonzentration abnimmt. Bei langen Verzögerungszeiten geht $I_{DF}(t)$ in ein exponentielles Abklingverhalten über, wenn der intrinsische Zerfall der Triplettzustände geschwindigkeitsbestimmend wird.

4.4 Dünne Filme von Ph-PPV

4.4.1 Lumineszenzeigenschaften ohne Einfluß eines elektrischen Feldes

Ph-PPV wurde in Form dünner Filme untersucht, in denen das Polymer in kondensierter Form vorliegt und in denen Wechselwirkungen die Lumineszenzeigenschaften beeinflussen können. In Abb. 4.5 sind das Absorptions-, Fluoreszenz- und verzögerte Fluoreszenzspektrum, aufgenommen bei 80 K, dargestellt. Im Vergleich mit den entsprechenden Spektren der verdünnten Lösung zeigen die Spektren des Filmes nahezu keinerlei Struktur. Die Emissionsspektren sind um ca. 100 meV bathochrom verschoben. Dies ist ein typisches Phänomen, wenn man Spektren verdünnter Lösungen mit denen dünner Filme vergleicht [67]. Auch im

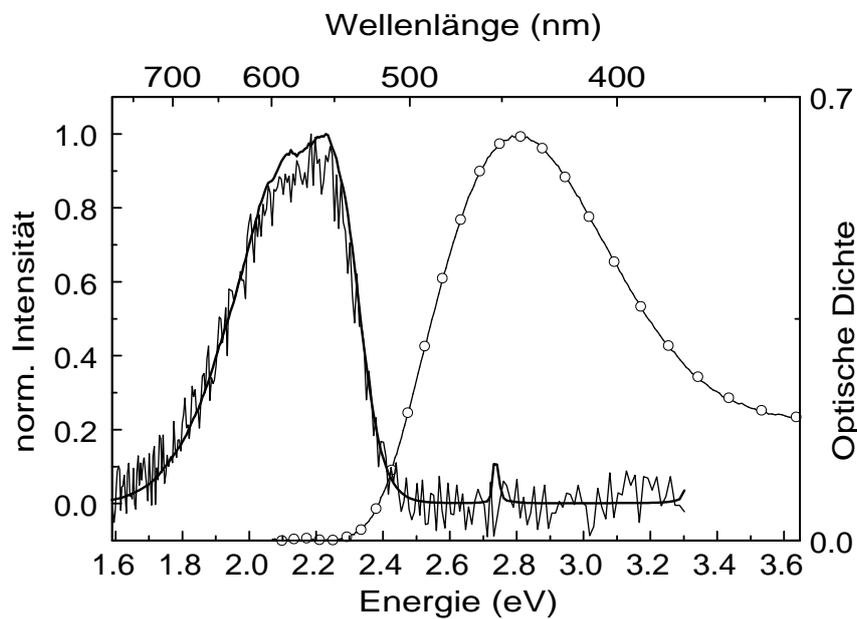


Abbildung 4.5: Spektren eines dünnen Ph-PPV-Filmes: Absorption (\circ), Fluoreszenz ($-$) und verzögerte Fluoreszenz ($-$) bei 80 K. Die Anregung des Filmes erfolgte bei 2,75 eV.

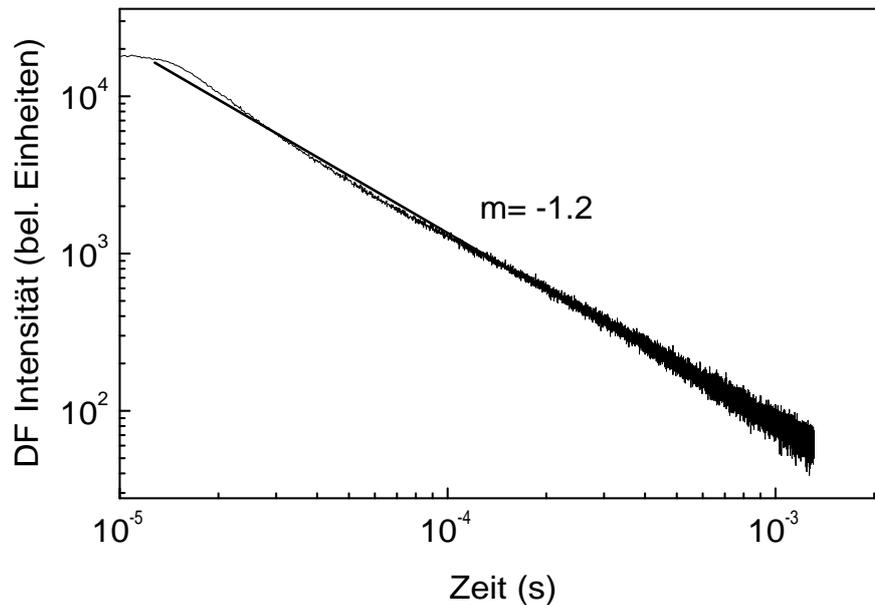


Abbildung 4.6: Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenzintensität eines dünnen Filmes, aufgenommen mit der Einzelphotonen-Zähltechnik bei Raumtemperatur.

Falle des dünnen Filmes wurde keine Phosphoreszenz beobachtet.

Die Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz im Film bei RT wurde mit Hilfe der Einzelphotonen-Zähltechnik gemessen (vgl. Abb. 4.6). Die DF im Film klingt schneller ab als in der verdünnten Lösung und folgt einem algebraischen Potenzgesetz mit einem Exponenten von -1,2. Qualitativ ändert sich die Kinetik nicht signifikant bei Absenkung der Temperatur.

Im Vergleich mit der verdünnten Lösung ist die Intensitätsabhängigkeit des dünnen Filmes (Abb. 4.7) jedoch komplexer. Bis zu einer Anregungsdichte von $\sim 10 \mu\text{J}/(\text{Puls} \times \text{cm}^2)$ folgt die Intensität der prompten Fluoreszenz linear der Anregungsdichte des Lasers, wohingegen bei höheren Anregungsdichten die Intensitätsabhängigkeit der prompten Fluoreszenz durch ein Gesetz der Form $I_{\text{DF}} \sim I_{\text{exc}}^{0.5}$ beschrieben werden kann. Im Gegensatz dazu folgt die verzögerte Fluoreszenz einer quadratischen Abhängigkeit für $I_{\text{DF}} \leq 10 \mu\text{J}/(\text{Puls} \times \text{cm}^2)$, während sie oberhalb der genannten Anregungsdichte ein lineares Verhalten zeigt. Die

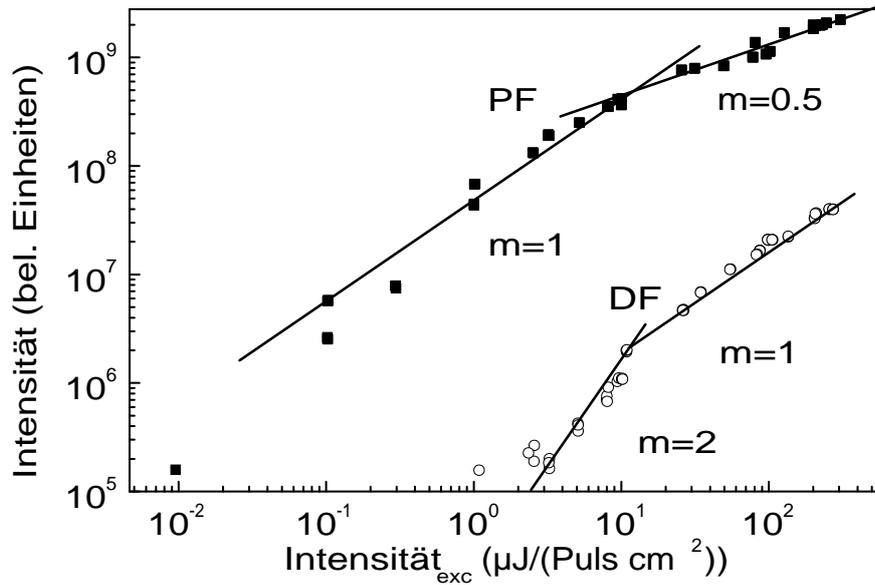


Abbildung 4.7: Intensitätsabhängigkeit der Fluoreszenz- und verzögerten Fluoreszenzintensität von Ph-PPV im Film bei 80 K in Abhängigkeit von der Anregungsdichte des Lasers. Für die verzögerte Fluoreszenz wurde eine Verzögerungszeit von $1 \mu\text{s}$ und eine Integrationszeit von 10 ms gewählt.

durchgezogenen Linien in der Abbildung sind keine Ausgleichsgeraden durch die Datenpunkte, sondern stellen Führungslinien dar.

4.4.2 Lumineszenzeigenschaften unter Einfluß eines elektrischen Feldes

Um zu klären, ob TTA oder Zwillingspaar-Rekombination der Ursprung der verzögerten Fluoreszenz ist, wurde die verzögerte Fluoreszenz unter Einfluß eines elektrischen Feldes untersucht. Abb. 4.8 zeigt die Fluoreszenz und verzögerte Fluoreszenz in Abhängigkeit der Stärke eines zeitlich konstanten elektrischen Feldes in einer Diodenstruktur. Das elektrische Feld wurde in Sperrichtung angelegt. In dieser Abbildung ist die normierte Intensitätsänderung ΔI der entsprechenden Emissionsintensität mit ($I(E)$) und ohne ($I_0 = I(E = 0)$) Anliegen eines

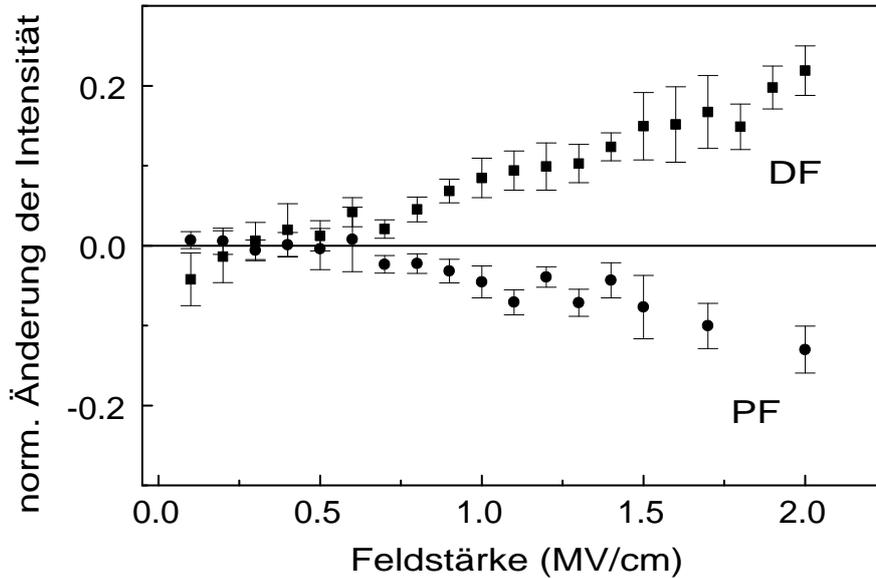


Abbildung 4.8: Feldabhängigkeiten der Fluoreszenz- (PF) und der verzögerten Fluoreszenzintensitäten (DF) von Ph-PPV in einer Diodenstruktur bei 295 K. Aufgetragen wurde $\Delta I = \frac{I(E)-I_0}{I_0}$. Für die verzögerte Fluoreszenz wurde eine Verzögerungszeit von 200 ns und eine Integrationszeit von 1 μ s gewählt.

elektrischen Feldes aufgetragen, wobei $\Delta I = \frac{I(E)-I_0}{I_0}$ ist. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [62] kann man eine Löschung der prompten Fluoreszenz beobachten. Bei einer Feldstärke von etwa 2 MV/cm wird die prompte Fluoreszenzintensität um etwa 15 % verringert. Die verzögerte Fluoreszenz, aufgenommen mit einer Verzögerungszeit von etwa 200 ns, wird bei derselben Feldstärke um 20 % verstärkt. Es wurde mehrfach überprüft, daß diese Intensitätszunahme nicht aus einer Elektrolumineszenz stammt.

In den folgenden Abbildungen sind verschiedene Zeitabhängigkeiten der verzögerten Fluoreszenz bei Raumtemperatur bei einem an eine Diodenstruktur angelegten Feld aufgeführt. In allen Fällen betrug das elektrische Feld eine Stärke von etwa 2 MV/cm. Sie unterscheiden sich ausschließlich darin, wann und wie lange das elektrische Feld anlag.

Vorab sollte folgendes erwähnt werden: (i) In allen Abbildungen stellt \circ den feldfreien Fall dar, wenn kein elektrisches Feld an die Diode angelegt wurde. Diese Darstellung geschieht als Referenz, um die Daten mit den Feld-Messungen direkt vergleichen zu können. Ebenso stellt \blacksquare die Datenpunkte unter Einfluß eines elektrischen Feldes dar. Die Messungen ohne und mit Anlegen eines elektrischen Feldes, die im Vergleich zueinander dargestellt sind, wurden direkt aufeinanderfolgend aufgenommen. (ii) Es wurde in allen Fällen eine Integrationszeit von 500 ns gewählt. Gewöhnlich werden bei kinetischen Messungen Integrationszeiten gewählt, die gegenüber dem abgedeckten Zeitrahmen vernachlässigbar kurz sind, in dem die Zeitabhängigkeit des Signals aufgenommen wurde. Damit erhält man direkt das wahre Zeitverhalten, wie es in der Einzelphotonen-Zähltechnik genutzt wird. Alternativ dazu kann man die gesamte Emission für Zeiten bis $t \rightarrow \infty$ integrieren. Dies erfordert eine anschließende Ableitung der gemessenen Daten, um die Zeitabhängigkeit zu ermitteln. Diese Methode wurde bei der Messung der Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz von Ph-PPV in verdünnter Lösung angewandt. Beide Methoden waren aber im vorliegenden Fall nicht anwendbar, da einerseits das Signal zu schwach war, um eine vernachlässigbar kurze Integrationszeit zu wählen, und andererseits, bei Integrationszeiten von 10 μ s und mehr, eine langlebige Emission bei 1,77 eV mit aufgenommen wurde, die spektral das verzögerte Fluoreszenzspektrum von Ph-PPV überlagerte. Diese langlebige Emission stammt vermutlich vom ITO.

In Abb. 4.9 ist in doppelt-logarithmischer Auftragung die Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz ohne (\circ) und mit (\blacksquare) Anlegen eines kontinuierlichen elektrischen Feldes von 2 MV/cm dargestellt. Ohne elektrisches Feld beobachtet man ein Abklingen der verzögerten Fluoreszenz, das einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von ≈ -1 folgt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Zeitabhängigkeit im Film (s. Abb. 4.6) für Zeiten $\geq 10^{-5}$ s. Wird nun ein zeitlich konstantes elektrisches Feld an die Probe angelegt, ändert sich das Verhalten der verzögerten Fluoreszenz. Innerhalb der ersten 200 ns Verzögerungszeit nimmt die

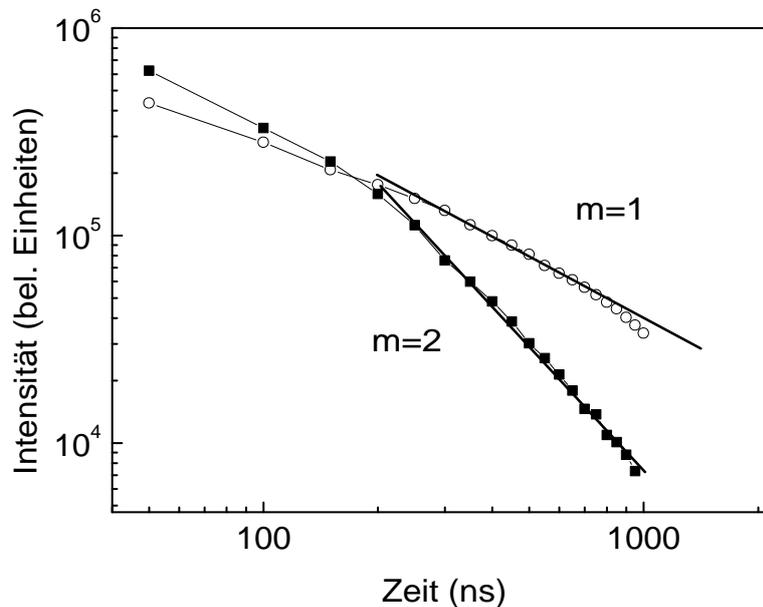


Abbildung 4.9: Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz bei Raumtemperatur. Eine Integrationszeit von 500 ns wurde gewählt. Mit ○ sind die Messpunkte ohne und mit ■ mit einem zeitlich kontinuierlichen elektrischen Feld von 2 MV/cm markiert.

Intensität der DF leicht zu. Anschließend beobachtet man eine Beschleunigung der Kinetik und ein Kreuzen der feldfreien Intensitäten. Für $t > 200$ ns nähert sich I_{DF} einem empirischen t^{-n} -Gesetz an, mit $n \geq 2$. Das Signal geht für Zeiten $t > 1 \mu\text{s}$ in das Untergrundrauschen über und ist nicht länger beobachtbar. Eine signifikante Intensitätsabhängigkeit der Kinetik in Abhängigkeit von der Anregungsdichte des Lasers unter Einfluß eines elektrischen Feldes konnte nicht beobachtet werden.

Schaltet man ein elektrisches Feld mit einer Verzögerung relativ zur optischen Anregung ein, reagiert die DF sofort auf das anliegende Feld, und man beobachtet ein Löschverhalten der DF, bzw. ihre Kinetik beschleunigt sich, wie in Abb. 4.10 gezeigt. Hier wurde das elektrische Feld mit einer Verzögerung von 200 ns, 400 ns und 600 ns eingeschaltet. Dieses Verhalten ist dem Fall des kontinuierlich eingeschalteten Feldes (Abb. 4.9) bei ähnlich langen Verzögerungszeiten

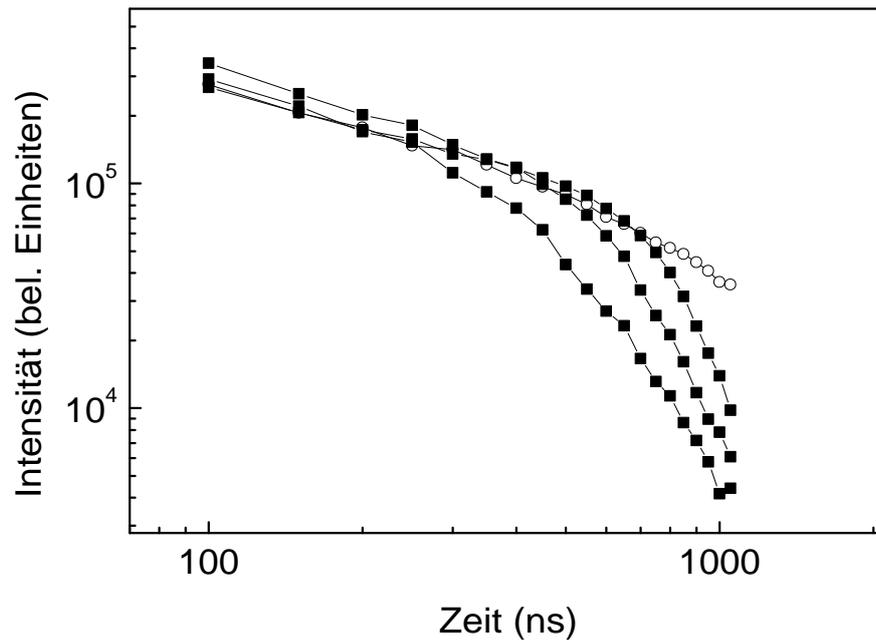


Abbildung 4.10: Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz bei Raumtemperatur bei Einschalten eines elektrischen Feldes (2 MV/cm) mit Verzögerungszeiten von 200 ns , 400 ns und 600 ns . Die Integrationszeit war stets 500 ns .

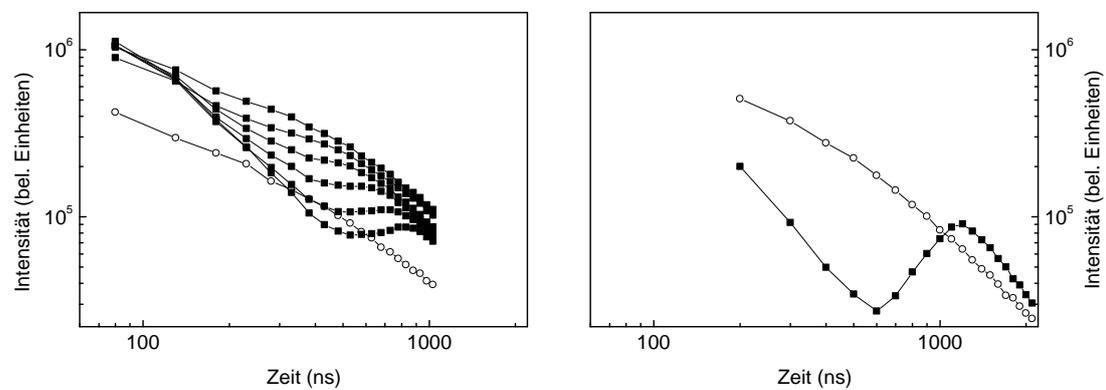


Abbildung 4.11: Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz bei Raumtemperatur bei Ausschalten eines elektrischen Feldes (2 MV/cm) mit Verzögerungszeiten von 200 ns , 300 ns , 400 ns , 500 ns , 600 ns und 700 ns (links) und $1 \mu\text{s}$ (rechts). Eine Integrationszeit von 500 ns wurde gewählt.

sehr ähnlich.

In Abb. 4.11 war das Feld während der optischen Anregung eingeschaltet und wurde dann mit verschiedenen Verzögerungszeiten ausgeschaltet. In der linken Hälfte der Abbildung wurde das Feld nach relativ kurzen Zeiten ausgeschaltet (200 ns–700 ns). In diesen Fällen war die DF-Intensität noch nicht vollständig durch das Feld gelöscht worden, bevor es ausgeschaltet wurde. Man erkennt ähnlich wie in Abb. 4.9 eine Erhöhung der DF-Intensität bei kurzen Verzögerungszeiten. Nach Abschalten des elektrischen Feldes steigt die DF-Intensität wieder an. Dieser Effekt ist um so stärker, je länger man mit dem Abschalten wartet. Aus diesen Gründen wurde in der rechten Hälfte der Abbildung mit dem Abschalten gewartet, bis die DF-Intensität durch das Feld nahezu vollständig gelöscht worden war. Hier erkennt man nun einen Anstieg der DF um fast eine Größenordnung nach Abschalten des Feldes. Die DF-Intensität steigt wieder auf fast den gleichen Wert wie im feldfreien Fall an, wohingegen beim Abschalten nach kürzeren Verzögerungen die Intensität der verzögerten Fluoreszenz fast gar nicht unter die Intensität im feldfreien Fall fällt.

Dieselben Feldexperimente wurden unter gleichen Bedingungen (Feldstärke und Integrationszeit) auch bei 80 K durchgeführt und zeigen andere Ergebnisse als die bei Raumtemperatur.

Bei diesen Experimenten wurde auch wieder als Referenz der feldfreie Fall gemessen. Abbildung 4.12 (links) kann man entnehmen, daß die Steigung der Zeitabhängigkeit bei 80 K in doppeltlogarithmischer Auftragung ohne Anliegen eines elektrischen Feldes mit einer etwas geringeren Steigung von $-0,8$ abfällt als bei Raumtemperatur (≈ -1). Kommt nun das elektrische Feld hinzu, beobachtet man eine Beschleunigung der Kinetik bei längeren Zeiten auf einen Exponenten von $-1,2$. Dies ist allerdings eine geringere Beschleunigung als bei Raumtemperatur. Für kurze Verzögerungszeiten steigt die verzögerte Fluoreszenz ebenso wie bei Raumtemperatur im Gegensatz zum feldfreien Fall an und kreuzt die feldfreie Kinetik bei längeren Verzögerungszeiten. Wird nun ein elektrisches Feld mit

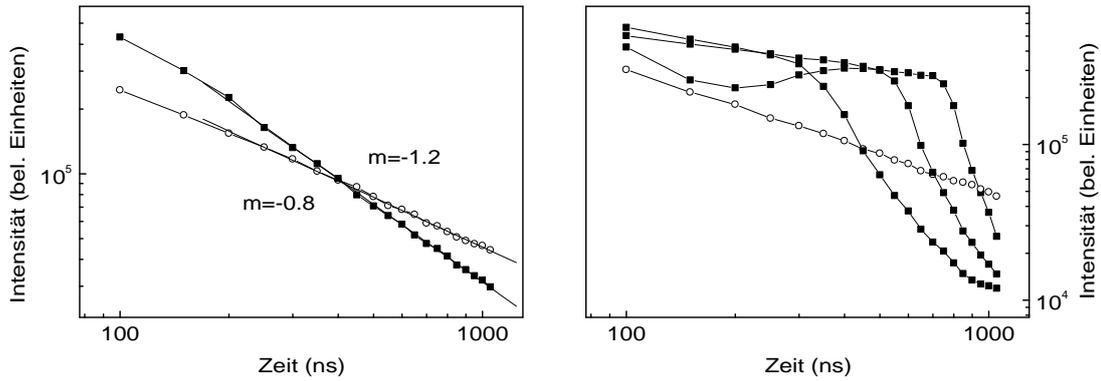


Abbildung 4.12: Links: Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz bei 80 K. Mit \circ sind die Messpunkte ohne und mit \blacksquare , mit einem elektrischen Feld von 2 MV/cm markiert. Rechts: Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz bei Einschalten eines Feldes mit Verzögerungszeiten von 200 ns, 400 ns und 600 ns bei 80 K.

einer Verzögerungszeit eingeschaltet (s. Abb. 4.12, rechts), wird die DF sofort bei Einschalten des Feldes gelöscht, ähnlich wie bei Raumtemperatur. Allerdings ist auffällig, daß bei kurzen Verzögerungszeiten eine Zunahme der DF-Intensität zu beobachten ist, obwohl zu diesen Zeiten noch kein elektrisches Feld angelegt wurde. Dieser Effekt ist nicht so ausgeprägt, wenn das Feld erst nach 600 ns eingeschaltet wurde, hier ist die Zunahme der Intensität zu Beginn am schwächsten. Daraufhin sinkt die DF-Intensität und nähert sich der feldfreien Kinetik an, bis sie kurz vor Einschalten des Feldes wieder ansteigt, durch das sie dann schließlich gelöscht wird.

Wird das elektrische Feld mit einer Verzögerungszeit von 600 ns entfernt (s. Abb. 4.13) kann nur eine schwache Modulation der Kinetik bei 80 K beobachtet werden. Die DF-Intensität ist in allen Fällen deutlich gegenüber dem feldfreien Fall erhöht und steigt leicht an, wenn das elektrische Feld entfernt wird. Ein Kreuzen unter die Kinetik des feldfreien Falles konnte nicht beobachtet werden.

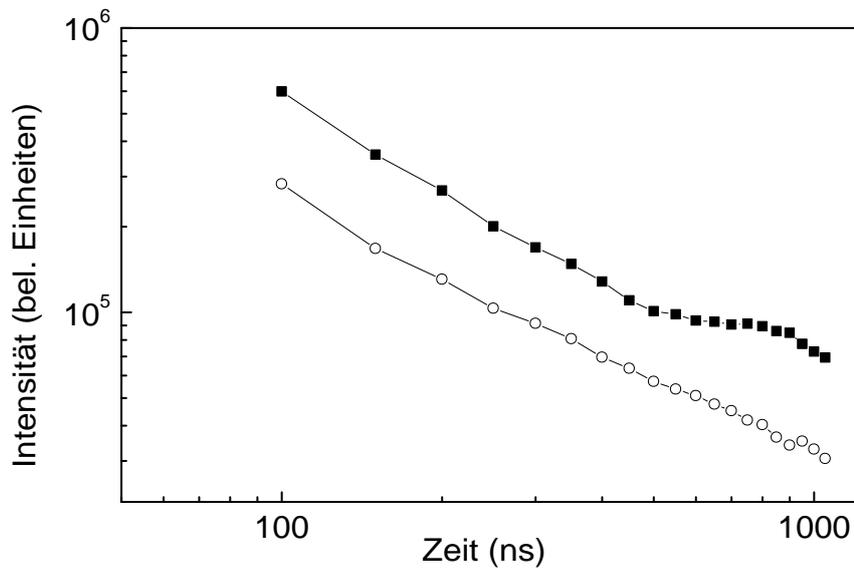


Abbildung 4.13: Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz bei 80 K bei Ausschalten eines elektrischen Feldes (2 MV/cm) mit Verzögerungszeiten von 600 ns. Eine Integrationszeit von 500 ns wurde gewählt.

4.5 Diskussion der DF in Ph-PPV Filmen

Die Beobachtungen zeigen, daß sich die verzögerte Fluoreszenz in dünnen Filmen deutlich von der in verdünnten Lösungen unterscheidet. Außer einer geringfügigen Löschung der Singulettzustände sollte daher die verzögerte Fluoreszenz, die aus einer Triplett-Triplett-Annihilation stammt, durch ein elektrisches Feld nahezu unbeeinflusst bleiben. Wenn man also eine Modulation der DF-Intensität von Ph-PPV von einer Größenordnung bei Anlegen oder Entfernen eines elektrischen Feldes beobachtet, ist dies ein zwingender Beweis dafür, daß geladene Spezies, z.B. coulombisch gebundene Elektron-Loch-Paare, eine tragende Rolle dabei spielen. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in Filmen von MeLPPP beobachtet [38].

Ein weiterer Hinweis in Bezug auf den Generationsmechanismus der DF kann der Intensitätsabhängigkeit (s. Abb. 4.7) entnommen werden. Die Intensitätsabhängigkeit der Fluoreszenz im dünnen Film zeigt bei hohen Anregungsdichten

die typischen Anzeichen der Singulett–Singulett Annihilation. SSA ist ein analoger Fusionsprozeß zur TTA bei hohen Singulettkonzentrationen. Bei hohen Anregungsdichten können zwei Singulettanregungen fusionieren und sowohl einen hochangeregten Singulettzustand S_n^* bilden, der genügend Überschußenergie hat, um zu ionisieren, als auch einen weiteren Singulettzustand im Grundzustand S_0 . Es ist bekannt, daß dieser bimolekulare Annihilationsprozeß zur Bildung coulombisch gebundene Elektron–Loch Paare (GPs) führen kann [12, 33].

Die diesem Prozeß entsprechende Geschwindigkeitsgleichung lautet

$$\frac{d[S_1]}{dt} = G_S - \alpha_0[S_1] - \gamma_{SSA}[S_1]^2,$$

wie sich auch schon in Gleichung 2.1 auf Seite 7 erwähnt wurde. Nimmt man nun eine Photonenenergie von 2,75 eV, eine optische Dichte von 0,6 und eine Lebensdauer von 350 ps [68] an, kann man γ_{SSA} zu $1,7 \times 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$ abschätzen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit früheren Arbeiten an einem PPV–Derivat und MeLPPP [69, 70].

Nimmt man nun an, daß die verzögerte Fluoreszenz aus der Rekombination von Elektron–Loch–Paaren stammt, deren Generationsrate proportional zu $\gamma_{SSA}[S_1]^2$ ist, dann sollte die Intensitätsabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz proportional zum Quadrat der Intensitätsabhängigkeit der prompten Fluoreszenz sein. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Experiment. Abbildung 4.7 zeigt, daß ab einer Schwellintensität von $10 \mu\text{J}/(\text{Pulscm}^2)$ die Intensitätsabhängigkeit der prompten Fluoreszenz von einem linearen Verhalten in eine wurzelförmige Abhängigkeit übergeht. Gleichzeitig ist die Intensitätsabhängigkeit über den gesamten Meßbereich quadratisch in Bezug auf die Intensitätsabhängigkeit der prompten Fluoreszenz. Obwohl bei niedrigen Anregungsdichten der monomolekulare Zerfall der Singulettanregungen dominant ist, ist dennoch SSA der Hauptkanal für die Bildung der gebundenen Elektron–Loch Paare (GP).

Das Anlegen eines elektrischen Feldes kann mehrere Auswirkungen auf optisch generierte Anregungen haben:

1. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein extrem hoch angeregter S_n^* -Zustand, der durch SSA erzeugt wurde, in ein GP dissoziiert, nimmt relativ zur Relaxation in einen S_1 -Zustand und seinen strahlenden Zerfall zu;
2. relaxierte S_1 -Zustände können dissoziieren;
3. die räumliche Verteilung der GPs wird durch die Verzerrung des Coulomb-Topfes entlang der Feldrichtung verändert; und
4. die Wahrscheinlichkeit, daß ein GP vollständig dissoziiert, nimmt zu.

Die Intensität der prompten Fluoreszenz muß demnach mit zunehmender Feldstärke abnehmen, da ein wachsender Anteil der ursprünglichen S_1 -Anregungen in GPs übergeht. Andererseits muß die verzögerte Fluoreszenz aus der Rekombination von GPs zunehmen, genauso wie sich ihre Zeitabhängigkeit verändern muß, da der Elektron-Loch-Abstand durch das Feld umverteilt wird. Tatsächlich sind die Abnahme der prompten Fluoreszenz und die Zunahme der verzögerten Fluoreszenz spiegelbildlich zur Abszisse ausgerichtet, und es sind sogar die absoluten Größen vergleichbar (s. Abb. 4.8). Auf den ersten Eindruck scheint es so, als ob alle Singulettzustände, die durch das Feld gelöscht werden, in der DF wieder hergestellt werden, unter der Annahme, daß keinerlei Spinrandomisierung während der Lebensdauer des GPs stattfindet. Diese Schlußfolgerung ist jedoch ungerechtfertigt, da die DF im elektrischen Feld zwei Ursprünge hat: die SSA und die feld-induzierte Singulettdissoziation. Dagegen wird das Löschverhalten der prompten Fluoreszenz nur aus der übriggebliebenen S_1 -Konzentration bestimmt.

Die aus TTA stammend DF sollte nicht unter Einfluß eines elektrischen Feldes ansteigen. Sie sollte sogar gelöscht werden, da jetzt weniger Singulettzustände für ein intersystem crossing zur Verfügung stehen, die einen Triplettzustand bevölkern könnten.

Schließlich sollte noch die Kinetik der verzögerten Fluoreszenz betrachtet werden, wenn man ein zeitlich konstantes (Abb. 4.9), ein verzögert eingeschaltetes (Abb. 4.10) oder ein verzögert entferntes (Abb. 4.11) elektrisches Feld an eine Probe anlegt. Es ist einleuchtend, daß die DF nach Anlegen eines elektrischen Feldes abnimmt, da das externe elektrische Feld die GPs gegen ihre Coulombanziehung auseinanderzieht und so eine Rekombination der GPs verhindert. Dies ist die Ursache für die Löschung der DF in Abb. 4.10. Es ist jedoch auffällig, daß die DF bei Anlegen eines kontinuierlichen Feldes erst nach einer Verzögerungszeit von mehr als 200 ns gelöscht wird (Abb. 4.9). Der Grund dafür liegt vermutlich in der Tatsache, daß in kurzen Verzögerungszeiten die DF aus GPs in der Nähe des Zentrums des Coulomb-Topfes stammt, die kaum von einem äußeren Feld beeinflusst werden. Ein ähnliches Löschverhalten wurde an MeLPPP beobachtet, allerdings war die Reaktion der DF auf das externe Feld schneller [63]. Dies ist vermutlich auf die um zwei Größenordnungen geringere Ladungsträgerbeweglichkeit in Ph-PPV im Gegensatz zum MeLPPP zurückzuführen [71, 72]. Sobald das elektrische Feld ausgeschaltet ist (Abb. 4.11), werden die GPs durch die sich verringende Feldstärke befreit und man beobachtet eine verstärkte Rekombination. Nach einiger Zeit sind alle Paare befreit und die GPs können, wie auch zuvor ohne Feld beobachtet wurde, wieder strahlend zerfallen. Dabei fällt auf, daß die DF Intensität nach Ausschalten des stabilisierenden elektrischen Feldes nahezu gleich der ohne elektrisches Feld ist. Das deutet an, daß der Anteil der GPs, die dem Coulomb-Topf entkommen, klein ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der geringen Effizienz der Photoleitung in Ph-PPV [73].

In einem ungeordneten System ist die Bildung von GPs über einen mono- oder bimolekularen Zerfall von Singulettanregungen ein zufälliger Prozeß und liefert eine breite Verteilung von Intra-Paar-Abständen. Daraufhin schließt sich ein diffusiver *random walk* im gegenseitigen Coulomb-Potential der GPs an. Diese Bewegung kann durch einen diffusiven Hüpfprozeß innerhalb einer Zufallsverteilung von Energie und Ort der Zustände (*sites*) eines ungeordneten Festkörpers

beschrieben werden, der letztlich dispersive Eigenschaften annehmen muß. Monte Carlo-Simulationen [66, 74, 75] haben gezeigt, daß dies in einem algebraischen Zerfallsgesetz der Form $R(t) \propto t^{-n}$ mit $n = 1 \dots 1,3$ mündet. Dies ist in Übereinstimmung mit der gemessenen Zeitabhängigkeit des Ph-PPV-Filmes, die einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von -1,2 folgt.

Bei tiefen Temperaturen kommt ein weiterer Effekt zum Tragen: Die Ladungsträger besitzen eine geringere thermische Aktivierung und somit ist ihre Beweglichkeit stärker durch das Tunneln dominiert. Dies äußert sich in den Kinetiken unter Einfluß der elektrischen Felder bei 80 K (s. Abb. 4.12 und 4.13). Bei Anlegen des konstanten Feldes ist eine Beschleunigung durch das Feld weniger ausgeprägt, da für die Ladungsträger die Aktivierungsenergie für einen Sprung zur Rekombination schon im feldfreien Fall gering ist, und nur wenige Ladungsträger zur Verfügung stehen, die durch das Feld effektiv getrennt werden können. Die kumulative Meßmethode, das mehrmalige Anlegen des Feldes und die ebenso häufige optische Anregung während einer Meßreihe, führt zu einer Ladungsträger-Akkumulation beim verzögerten Einschalten des Feldes. Diese erzeugten Ladungsträger werden immer wieder durch das Feld auseinander gezogen, wobei die Depopulation durch eine nichtstrahlende Rekombination so gering ist, daß mehr GPs für eine strahlende Rekombination zur Verfügung stehen. Dieser Prozeß ist wiederum durch das Tunneln dominiert, da die thermische Aktivierung nicht ausreicht.

4.6 Zusammenfassung der Ph-PPV-Ergebnisse

Im vorliegenden Kapitel wurde die verzögerte Fluoreszenz von Ph-PPV in verdünnten Lösungen, dünnen Filmen und in einer Diodenstruktur untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die verzögerte Fluoreszenz unterschiedliche Ursprünge hat je nach untersuchtem Probenotyp. In verdünnten Lösungen des Polymers, in denen die Polymerketten isoliert vorliegen und die Wechselwirkungen mit Nach-

barketten vernachlässigbar klein sind, resultiert die verzögerte Fluoreszenz aus der Triplett–Triplett–Annihilation. Dies konnte anhand der Zeitabhängigkeit der Intensitäten und der Intensitätsabhängigkeiten von der Anregungsintensität des Lasers abgeleitet werden. Die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz wurde zu 2,8 ms bestimmt. Die Phosphoreszenzlebensdauer müßte demnach bei 5,6 ms liegen. Die Phosphoreszenz konnte dagegen nicht direkt beobachtet werden, was vermutlich dem geringen Singulett–Triplett–Abstand ΔE_{ST} und dem starken nichtstrahlenden Zerfall zuzuschreiben ist.

In dünnen Filmen des Ph–PPV stammt dagegen die verzögerte Fluoreszenz aus der strahlenden Rekombination gebundener Elektron–Loch–Paare, was durch Feldlösch–Experimente an einer Diodenstruktur bestätigt werden konnte. Die unterschiedliche Ursache der verzögerten Fluoreszenz kann auf die strukturelle Unordnung der Probe zurückgeführt werden. In verdünnten Lösungen, bei denen Wechselwirkungen benachbarter Ketten kaum eine Rolle spielen, hängt die verzögerte Fluoreszenz von der Diffusivität der Triplettzustände ab, was wiederum durch die Größe der Unordnung beeinflußt werden kann. Im Gegensatz dazu bietet ein Film mehr Konfigurationen innerhalb einer Kette, die günstig für die Bildung von langlebigen Elektron–Loch–Paaren sind. Diese müssen schließlich monomolekular rekombinieren und den Singulettzustand bevölkern, wobei die Unordnung der Probe keinen Einfluß auf die Rekombination hat.

Kapitel 5

Phosphoreszenz des Spiropolymers: Chromophore und ihre Umgebungen

5.1 Einleitung

Im vorherigen Kapitel wurde die Photolumineszenz des Ph-PPVs untersucht. Es ergaben sich Unterschiede zwischen den Ergebnissen eines Matrix-isolierten Moleküls zu den Ergebnissen des Ph-PPVs in einem dünnen Film, was auf die Einflüsse der Umgebung auf das einzelne Chromophor zurückzuführen ist.

Betrachtet man ein Polymer, so kann es mit seinen Nachbarn und seiner Umgebung wechselwirken. Dabei können Dimere, die dann als ein gemeinsames Chromophor fungieren, gebildet werden. Es können wohldefinierte Zustände entstehen, die auch im Grundzustand als eine Chromophoreinheit existieren, wie z. B. J- und H-Aggregate [24]. Bilden die einzelnen Chromophore nur im angeregten Zustand eine Einheit, werden Exzimer und Exziplexe beobachtet [76]. Desweiteren werden in verdünnten Lösungen und Filmen Aggregate gebildet [12]. Die Aggregatbildung ist ein schlecht definierter Begriff, der vielfach unterschiedlich verwen-

det wird. Zumeist wird darunter bei Molekülen und Polymeren die Anlagerung zweier verschiedener Chromophore, die bei Polymeren aus einer oder zwei Ketten bestehen können, verstanden [77, 78]. Aggregate äußern sich meist in der Emission als eine relative Intensitätszunahme der Emission im niederenergetischen Bereich des Spektrums im Vergleich zu den höherenergetischen Anteilen. Diese Aggregatbildung ist auch in Absorptionsspektren zu beobachten, was auf die Existenz von Aggregaten im Grundzustand schließen läßt. In π -konjugierten Polymeren wird die Bildung von Aggregaten durch intermolekulare Wechselwirkung hervorgerufen [79].

Ein der Polymerstruktur zugeordnetes Bild von Aggregaten hat L. Rothberg entworfen [80]. Er versteht unter der Bildung von Aggregaten die Anlagerung von Polymerketten, die durch Einschränkung der Schwingungsfreiheitsgrade, wie z. B. der Ringtorsion, zur Verlängerung der Konjugationslänge führt. Dies äußert sich wie oben schon erwähnt in einer Intensitätszunahme der niederenergetischen Anteile im Emissionsspektrum. Diese Aggregatbildung kann nicht direkt in Absorptionsspektren beobachtet werden.

Diesen beiden Begriffen der Aggregatbildung, die in den vorhergehenden Abschnitten angesprochen wurden, werden desweiteren folgende Beobachtungen zugeschrieben: (i) Eine mit der Aggregatbildung einhergehende Abnahme der Quantenausbeute [81, 82], (ii) die Beeinflussung der Aggregatbildung durch die Herstellungsbedingungen des Filmes, und (iii) das Auftreten der Aggregatbildung schon bei wenigen Wiederholungseinheiten eines Oligomers, was somit nicht ausschließlich eine Eigenschaft der langen Polymerketten ist [83].

Um eine Aggregatbildung in Polymeren zu vermindern und die Quantenausbeute zu Erhöhen wurden mehrere Maßnahmen ergriffen, deren gemeinsames Ziel die Unterdrückung der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Chromophoren ist. Es wurden voluminöse Substituenten und cis-Bindungen in PPV-Derivaten eingeführt [84], desweiteren wurden Block-Copolymere synthetisiert [52, 85].

Die Aggregatbildung ist meist ein negativer Aspekt intermolekularer Wech-

selwirkungen. Häufig sind diese aber auch erwünscht, wie sie z. B. in Molekülkristallen auftreten. Dabei werden in geordneten Strukturen beispielsweise erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeiten [12, 86] oder auch polarisierte Emissionen [87] beobachtet.

In diesem Kapitel werden die Lumineszenzeigenschaften eines Spiropolymer untersucht. Das Spiropolymer besteht aus einer Spiro-9,9-difluoren-Einheit, die sterisch anspruchsvoll ist. Die Lumineszenzeigenschaften sollen mit der Morphologie der Polymerkette im Film und in verdünnten Lösungen in Verbindung gebracht werden. Zunächst werden die Lumineszenzergebnisse der verschiedenen Spiroproben vorgestellt und anschließend in weiteren Abschnitten Strukturuntersuchungen wie Rasterkraft- und Röntgenbeugungsmessungen an diesen Polymeren kurz diskutiert.

5.2 Photolumineszenzergebnisse des Spiropolymer

Das Spiropolymer wurde in mehreren Proben untersucht, dabei wurden das Polymer in zwei verschiedenen Lösungsmitteln verdünnt und es wurden verschiedene Filme des Polymers hergestellt. In den nächsten beiden Abschnitten werden zunächst die Photolumineszenzergebnisse der verdünnten Lösungen vorgestellt und diskutiert, bevor auf die Filme eingegangen wird.

5.2.1 Verdünnte Lösungen des Spiropolymer

In Abbildung 5.1 sind das Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum bei 80 K des in einem MTHF-Glas verdünnten Spiropolymer dargestellt, sowie ein weiteres Fluoreszenzspektrum, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. Bei 80 K erhält man bei einer Anregungsenergie von 3,49 eV eine im Vergleich zu Ph-PPV weniger gut vibronisch aufgelöste prompte Fluoreszenz mit

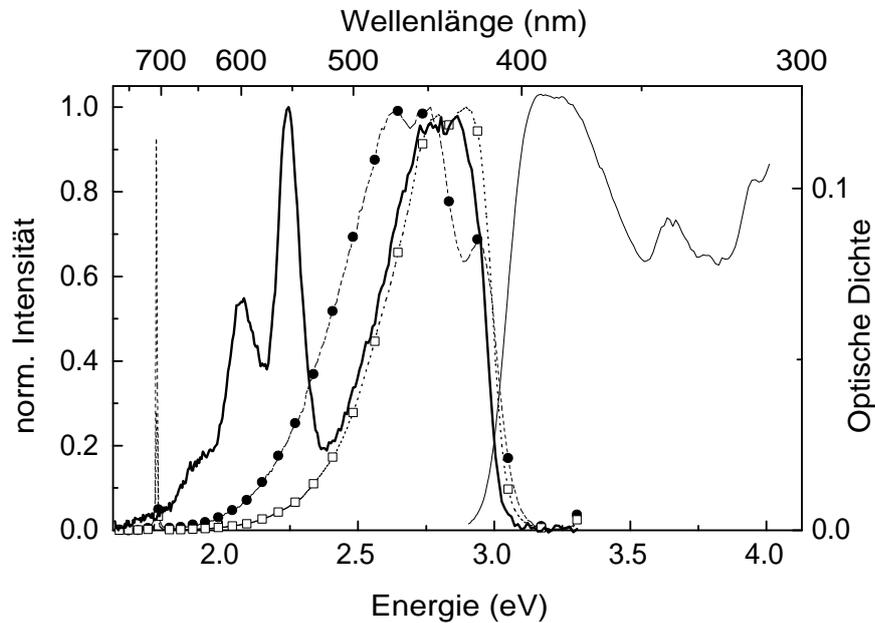


Abbildung 5.1: Spiropolymer-Lösungsspektren in MTHF: Fluoreszenz (\bullet) bei Raumtemperatur), Fluoreszenz (\square), verzögerte Emission ($-$) und Absorption ($-$) bei 80 K. Das Signal in den prompten Fluoreszenzspektren bei 1,76 eV ist auf Laserstreulicht zurückzuführen.

einem 0-0-Übergang bei 2,90 eV. Bei Raumtemperatur beobachtet man ein Fluoreszenzspektrum, das bei 2,91 eV einen Übergang mit geringer Intensität aufweist, auf den zwei weitere Schwingungsbanden mit einem Abstand von etwa 180 meV folgen. Diese Bandenstruktur kann nicht in Einklang mit dem Tieftemperaturspektrum gebracht werden. In beiden Fluoreszenzspektren ist Laserstreulicht bei 1,76 eV zu erkennen. Mit einer Verzögerungszeit von $1 \mu\text{s}$ und einer Integrationszeit von 10 ms kann bei 80 K eine verzögerte Emission beobachtet werden, die aus zwei Komponenten besteht. Die erste Komponente ist nahezu deckungsgleich mit der Fluoreszenz bei 80 K und wird der verzögerten Fluoreszenz zugeordnet. Etwa 0,7 eV dazu bathochrom verschoben beobachtet man bei einer Energie von 2,2 eV die zweite Komponente, die eine ausgeprägte vibronische Progression mit einer Bandenaufspaltung von 180 meV zeigt. Diese Komponente kann der Phospho-

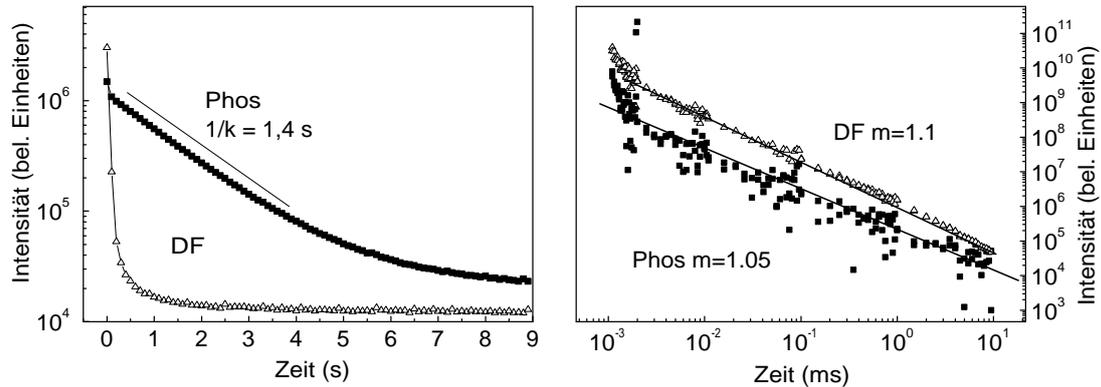


Abbildung 5.2: Zeitabhängigkeit der Phosphoreszenz- (■) und verzögerten Fluoreszenz-Intensitäten (Δ) in MTHF. Links: Zeitabhängigkeit bis zu 9 s in semilogarithmischer Auftragung. Rechts: Zeitabhängigkeit innerhalb der ersten 10 ms in doppeltlogarithmischer Auftragung nach Ableitung der Messwerte nach der Zeit (dI/dt).

reszenz zugeordnet werden. Die Bandenaufspaltung von 180 meV resultiert, wie auch schon beim Ph-PPV, aus der C=C-Streckschwingung des Phenylringes [64].

Die verzögerten Emissionen können bis zu einer Verzögerungszeit von 9 s verfolgt werden, wobei sich die Phosphoreszenz als deutlich intensitätsstärker erweist (Abb. 5.2, links). Diese Messung wurde mit einem Photoverschluß durchgeführt, der die Frequenz des Anregungslasers auf 0,1 Hz herabsetzte. Die verzögerte Fluoreszenz geht langsam nach etwa 3 s in das Rauschen über, wobei die DF sich nach 9 s als gerade noch detektierbar zeigt. In semilogarithmischer Auftragung der Intensitäten läßt sich eine Phosphoreszenzlebensdauer $\tau = 1/k$ von etwa 1,4 s bestimmen. Die verzögerte Fluoreszenz klingt hier wesentlich schneller als mit der halben Lebensdauer der Phosphoreszenz ab. Sie nimmt kein exponentielles Abklingverhalten an. Eine Lebensdauer läßt sich für die DF daher nicht bestimmen. Es kann auch kein t^{-2} -Gesetz angenommen werden. Bei kurzen Verzögerungszeiten unter 10 ms (Abb. 5.2, rechts) konnte mit der zeitlich integrativen Meßmethode für beide Komponenten der verzögerten Emission ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von ca. -1 beobachtet werden.

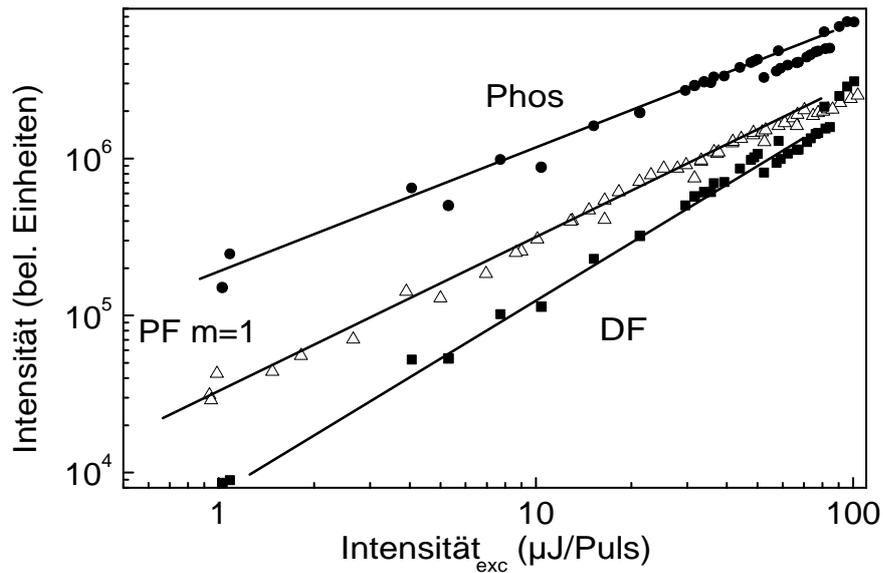


Abbildung 5.3: Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und DF-Intensitäten bei 80 K in MTHF in Abhängigkeit von der Anregungsdichte des Lasers.

Die Intensität der drei Emissionen in MTHF in Abhängigkeit von der Anregungsintensität des Lasers bei 80 K sind in doppeltlogarithmischer Auftragung in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Fluoreszenz wächst linear mit der Anregungsintensität des Lasers an. Man erkennt leicht, daß die Phosphoreszenzintensität dabei etwas langsamer als die Fluoreszenz ansteigt mit einer Steigung von $m \approx 0,75$, wohingegen die DF deutlich stärker ansteigt mit einer Steigung von $m \approx 1,2$. Dies ist eine nahezu quadratische Abhängigkeit der DF-Intensitäten von den Phosphoreszenzintensitäten. Die Intensitätsabhängigkeiten der verzögerten Emissionen wurden mit einer Verzögerungszeit von $1 \mu\text{s}$ aufgenommen.

Das Spiropolymer wurde in einer weiteren glasbildenden Lösungsmittelmatrix untersucht, da die Emissionsspektren des Spiropolymers im MTHF-Glas nur schwach vibronisch aufgelöst waren und auch das Raumtemperaturfluoreszenzspektrum auf eine Aggregation schließen ließ. Als Lösungsmittelmatrix wurde Toluol:Me-Cyclohexan (TMC) in einem Verhältnis von 1:1 gewählt.

In Abbildung 5.4 sind die entsprechenden Emissionsspektren des Spiropoly-

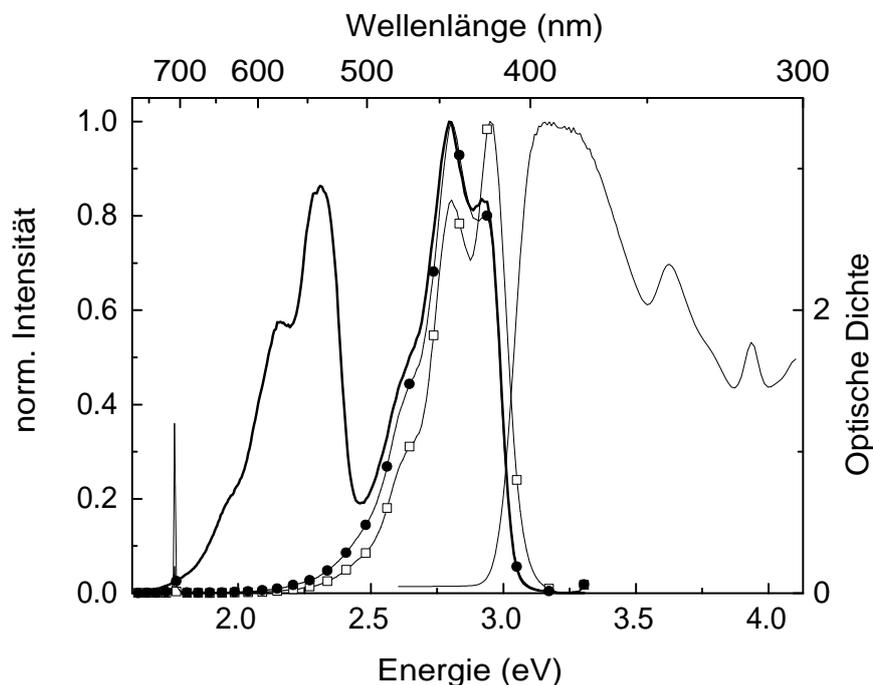


Abbildung 5.4: Spiropolymer-Lösungsspektren in TMC: Fluoreszenz (●) bei Raumtemperatur, Fluoreszenz (□), verzögerte Emission (—) und Absorption (---) bei 80 K. Das Signal in den prompten Fluoreszenzspektren bei 1,76 eV ist auf Laserstreulicht zurückzuführen.

mers in TMC-Matrix dargestellt. Man beobachtet eine gute Übereinstimmung des Fluoreszenzspektrums bei Raumtemperatur und 80 K, abgesehen von einer Reabsorption des 0-0-Übergangs bei 80 K. Dies ist auf die hohe Konzentration der Lösung zurückzuführen. Der 0-0-Übergang liegt bei 2,95 eV und ist damit um 0,05 eV zu höheren Energien gegenüber dem des MTHF-Glases verschoben. Alle Emissionen zeigen eine deutliche vibronische Schwingungsstruktur. Wie auch schon in der MTHF-Matrix kann mit einer Verzögerungszeit von 1 μ s eine intensive verzögerte Fluoreszenz und Phosphoreszenz beobachtet werden. Die Phosphoreszenz befindet sich bei einer Energie von 2,3 eV.

Die Zeitabhängigkeiten der Phosphoreszenz- und verzögerten Fluoreszenzintensitäten verhalten sich in der TMC-Matrix sehr ähnlich wie in der MTHF-

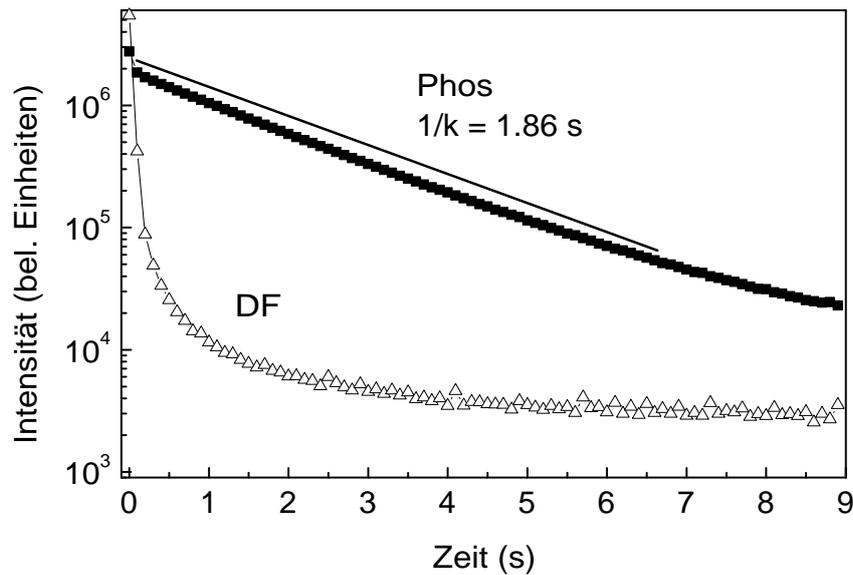


Abbildung 5.5: Zeitabhängigkeit der Phosphoreszenz- und verzögerten Fluoreszenz-Intensitäten in TMC bis zu 9 s nach Anregung in semilogarithmischer Auftragung.

Matrix (vgl. Abb. 5.5). Die Phosphoreszenz klingt exponentiell mit einer Lebensdauer $\tau = 1/k$ von 1,86 s ab, die um ca. $1/3$ länger ist als in MTHF. Die DF klingt auch hier nicht exponentiell ab und geht langsam nach etwa 4 s in das Rauschen über.

5.2.2 Filme des Spiropolymer

Neben den schon erwähnten verdünnten Lösungen wurde das Spiropolymer auch in Form dünner Filme untersucht. Die Filme wurden aus einer Chloroform- oder einer Toluollösung aufgeschleudert, wobei hier nur die Ergebnisse der Filme aus der Chloroformlösung exemplarisch vorgestellt werden sollen. Zu den Ergebnissen der Filme, die aus einer Toluollösung hergestellt wurden, ergaben sich keinerlei signifikante Unterschiede.

In Abbildung 5.6 sind die Absorptions- und Emissionsspektren des dünnen Filmes bei 80 K aufgetragen. Man beobachtet bei einer Anregungsenergie von

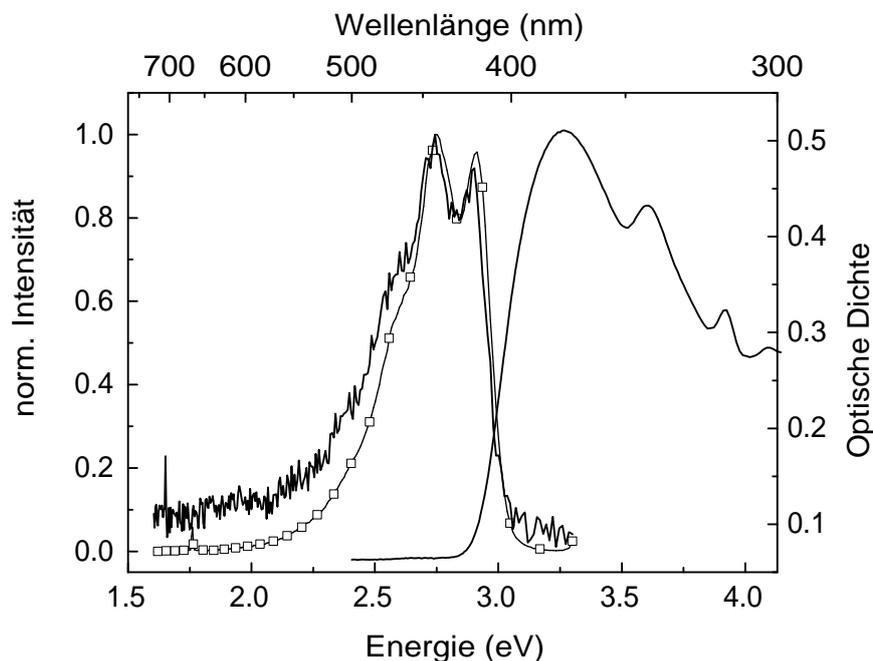


Abbildung 5.6: Spiropolymer-Filmspektren: Fluoreszenz (\square), verzögerte Fluoreszenz ($-$) und Absorption ($-$) bei 80 K.

3,49 eV eine vibronisch gut aufgelöste Fluoreszenz mit einem 0-0-Übergang bei 2,9 eV, der isoenergetisch zum 0-0-Übergang der Fluoreszenz in MTHF ist. Allerdings ist auffällig, daß die Fluoreszenz des Filmes eine besser aufgelöste Schwingungsstruktur zeigt als die Fluoreszenz der MTHF-Lösung und gleichzeitig nicht ganz so gut aufgelöst ist, wie die der TMC-Lösung. Das DF-Spektrum, aufgenommen mit einer Verzögerungszeit von 1 μ s, folgt dem der Emission. Im Gegensatz zu den Lösungsspektren ist hier keine Phosphoreszenz des Filmes zu beobachten.

Die Zeitabhängigkeit der DF-Intensität bis zu 1 ms nach der Anregung bei 80 K des entsprechenden Filmes ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Meßdaten wurden vor der Darstellung abgeleitet, da auch sie integral, bei einer Anregungsintensität von ca. 20 μ J aufgenommen wurden. Die Abnahme der DF-Intensität folgt einem Potenzgesetz, das seinen Exponenten von -1 nach etwa 100 μ s auf -2 ändert. Bei langen Verzögerungszeiten ist also eine deutliche Beschleunigung des

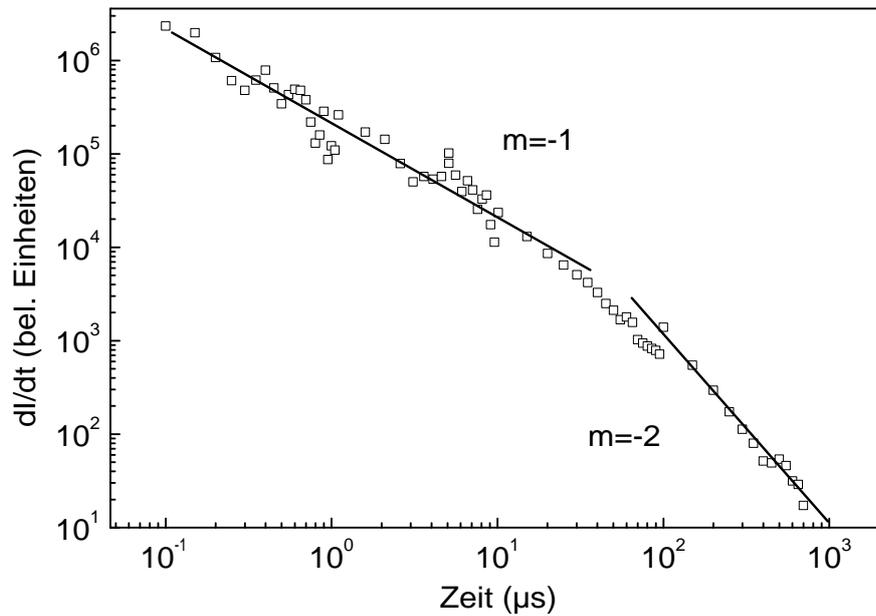


Abbildung 5.7: Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenzintensität eines dünnen Spirofilmes bei 80 K bis zu 1 ms nach der Anregung in doppeltlogarithmischer Auftragung nach Ableitung der Meßdaten nach der Zeit (dI/dt).

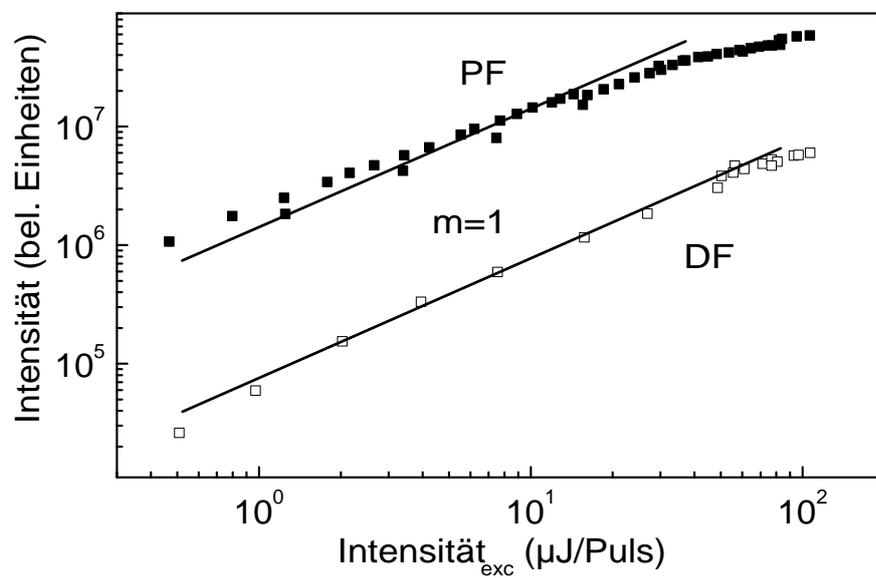


Abbildung 5.8: Fluoreszenz- und DF-Intensität eines dünnen Spirofilmes bei 80 K in Abhängigkeit von der Anregungsintensität des Lasers.

Abklingverhaltens zu beobachten.

Die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Anregungsleistung des Lasers zeigt einen linearen Zusammenhang (vgl. Abb. 5.8). Erst bei höheren Anregungsdichten verlangsamt sich der Anstieg der Fluoreszenzintensitäten und nähert sich einer wurzelförmigen Abhängigkeit. Die DF-Intensität folgt direkt der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Anregungsleistung des Lasers.

Da es verwunderlich erschien, daß keine Phosphoreszenz eines Spirofilmes beobachtet werden konnte, wurden weitere Filme aus dem Spiropolymer hergestellt. Dabei wurde versucht, Filme mit einer größeren Dicke und somit auch optischen Dichte herzustellen. Dafür stehen zwei Methoden zu Verfügung, einerseits das Auftropfen einer Lösung des Spiropolymers und andererseits das Aufschleudern einer Lösung mit einer größeren Konzentration des Spiropolymers.

In den folgenden Abschnitten soll zunächst auf die Eigenschaften des dicken, aufgetropften Filmes eingegangen werden, bevor der dicke, aufgeschleuderte Film charakterisiert wird.

In Abbildung 5.9 sind die Emissionsspektren des aufgetropften Filmes dargestellt. Ein Absorptionsspektrum konnte nicht aufgenommen werden, da kein transparenter glasartiger Film vorlag. Man muß in diesem Fall von einer mikrokristallinen Polymerschicht sprechen. Das Fluoreszenzspektrum weist die Züge eines leicht aggregierten Spektrums auf, dem eine stark ausgeprägte Schwingungsstruktur fehlt. Der 0-0-Übergang findet sich auch hier bei etwa 2,9 eV. Das Spektrum, das mit einer Verzögerungszeit von 1 μ s aufgenommen wurde, zeigt ein DF-Spektrum, das dem Fluoreszenzspektrum folgt, mit einer starken, vibronisch sehr gut aufgelösten Phosphoreszenz, die bei 2,15 eV liegt. Diese Phosphoreszenz kann über mehrere Sekunden hinweg verfolgt werden (vgl. Abb. 5.10). In dieser Abbildung sind in semilogarithmischer Auftragung die Zeitabhängigkeiten der Phosphoreszenz- und der DF-Intensität bei 80 K und einer Anregungsintensität von ca. 30 μ J dargestellt. Man erkennt, daß die Phosphoreszenz exponentiell mit

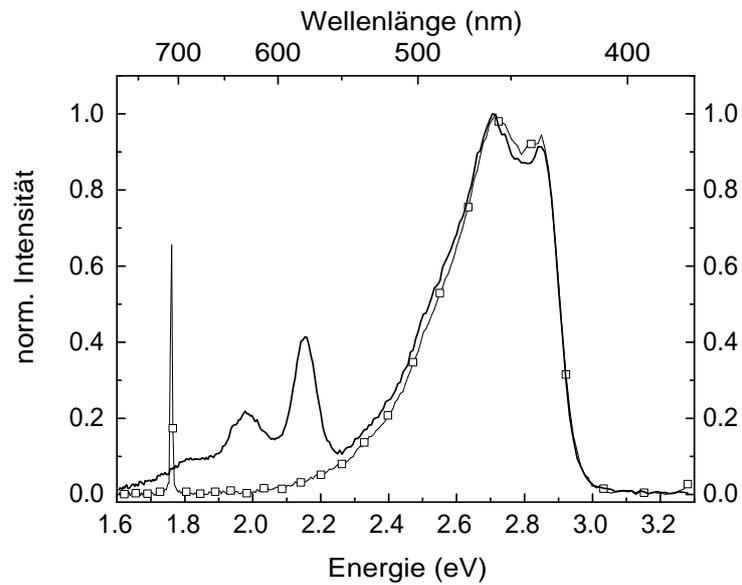


Abbildung 5.9: Emissionspektren eines aufgetropften Spirofilmes: Fluoreszenz (\square) und verzögerte Emission ($-$) bei 80 K. Das Signal in dem prompten Fluoreszenzspektrum bei 1,76 eV ist auf Laserstreulicht zurückzuführen.

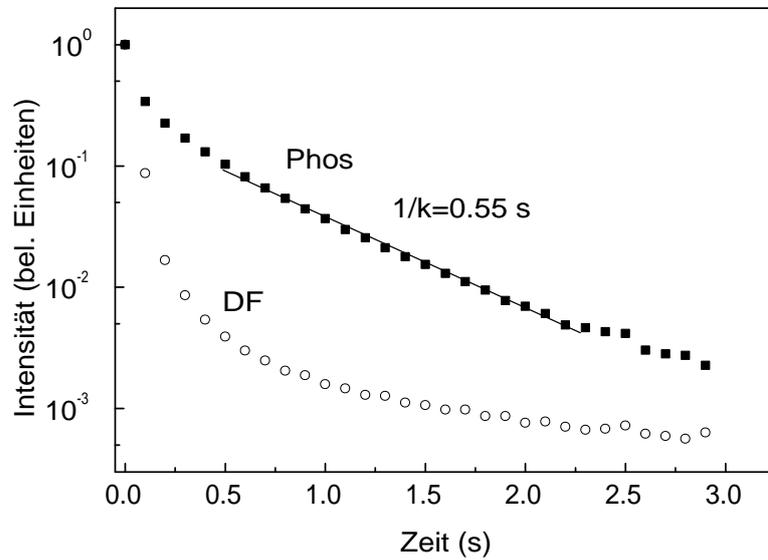


Abbildung 5.10: Zeitabhängigkeit der Phosphoreszenz- und verzögerten Fluoreszenzintensitäten des aufgetropften Spirofilmes bei 80 K in semilogarithmischer Auftragung.

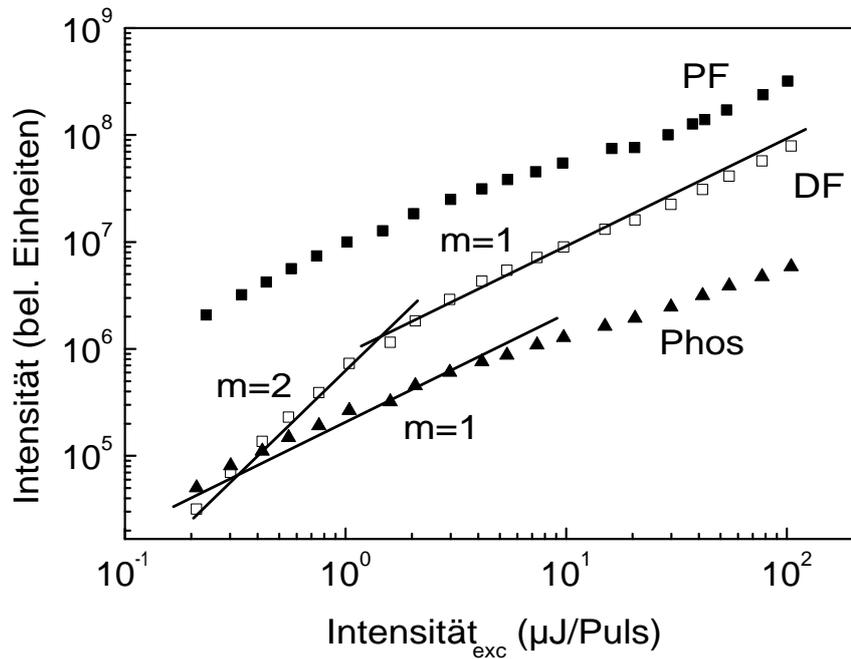


Abbildung 5.11: Intensität der Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und DF-Emissionen des aufgetropften Spirofilmes bei 80 K in Abhängigkeit von der Anregungsintensität des Lasers.

einer Lebensdauer von 0,55 s abklingt. Diese Lebensdauer entspricht etwa einem Drittel bzw. einem Sechstel der Phosphoreszenzlebensdauer der verdünnten Lösungen in MTHF bzw. in TMC. Die DF zeigt in diesem aufgetropften Film ein nicht-exponentielles Abklingverhalten, wie es auch in den Lösungen beobachtet wurde.

Die Abhängigkeit der Emissionsintensitäten von der Anregungsintensität des Lasers sind im getropften Film komplex (vgl. Abb. 5.11). Die Intensität der Fluoreszenz wächst mit einer etwas geringeren Steigung als 1 mit der Anregungsdichte des Lasers an. Die Phosphoreszenz scheint diesem Verhalten zu folgen, wobei sie bei geringen Anregungsintensitäten nahezu linear zunimmt. Bei höheren Anregungsdichten verringern sich beide Intensitätszunahmen geringfügig. Als Schwellenleistung kann eine Laserleistung von etwa $1 \mu\text{J}/\text{Puls}$ angenommen werden. Die

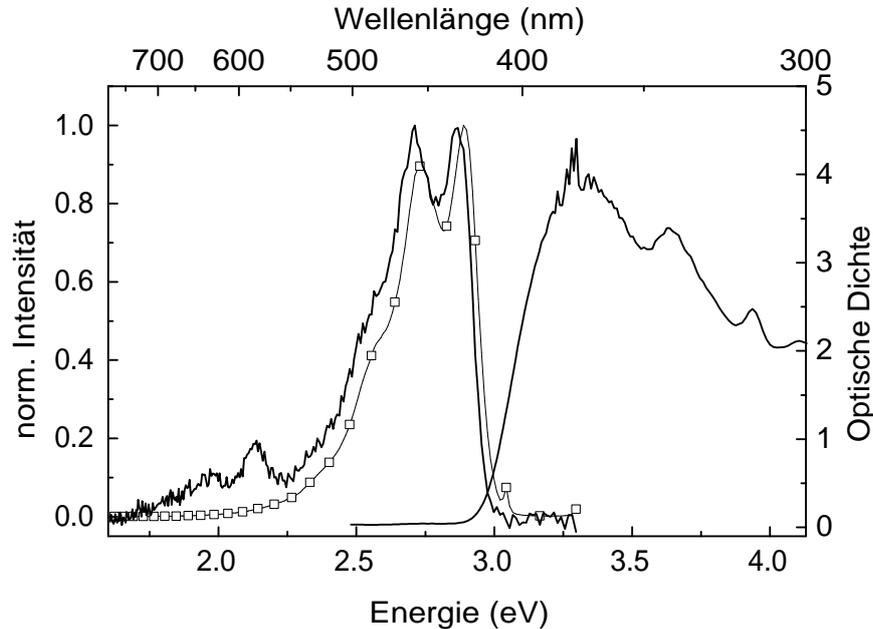


Abbildung 5.12: Emissionspektren eines aufgeschleuderten Spirofilmes: Fluoreszenz (\square), verzögerte Emission ($-$) und Absorption ($-$) bei 80 K.

verzögerte Fluoreszenz wächst bei geringen Intensitäten quadratisch im Vergleich zur Phosphoreszenzintensität an und verlangsamt sich zu einem linearen Anstieg bei hohen Intensitäten.

In den folgenden Abbildungen (Abb. 5.12-5.14) sind die Charakteristiken des dicken, aufgeschleuderten Spirofilmes dargestellt. Die optische Dichte dieses Filmes ist so groß, daß im Maximum des Absorptionsspektrums nahezu das gesamte eingestrahelte Licht absorbiert wird. Das abgebildete Spektrum zeigt, daß das Gerät die optische Dichte des Filmes nicht mehr korrekt auflösen kann, da es an der Grenze der Empfindlichkeit betrieben wurde, wie man an den Zacken im Spektrum bei einer Photonenenergie von etwa 2,5 eV erkennen kann. Bei einer Anregungsenergie von 3,1 eV erhält man ein vibronisch gut aufgelöstes Fluoreszenzspektrum, dessen 0-0-Übergang sich bei 2,9 eV befindet. Das verzögerte Emissionsspektrum zeigt eine DF und eine schwache Phosphoreszenz, die sich bei

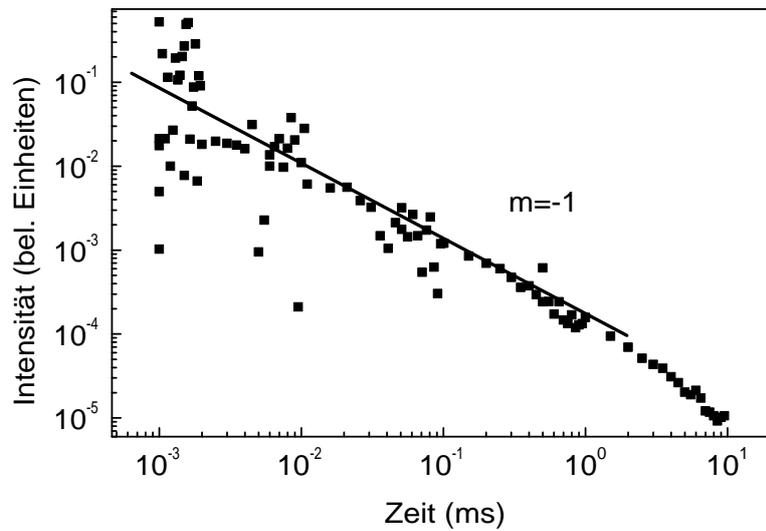


Abbildung 5.13: Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenzintensitäten des aufgeschleuderten Spirofilmes bis zu 10 ms nach der Anregung in doppeltlogarithmischer Auftragung nach Ableitung der gemessenen Daten (dI/dt).

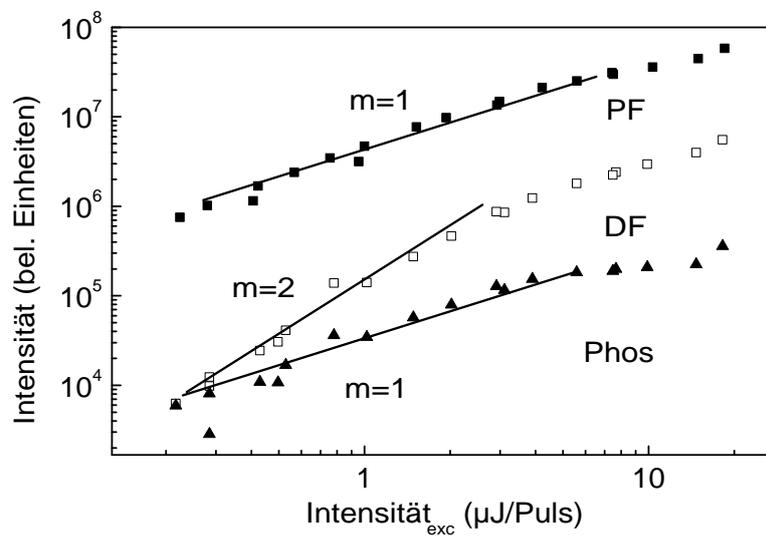


Abbildung 5.14: Intensität der Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und DF-Emissionen eines dicken aufgeschleuderten Filmes bei 80 K in Abhängigkeit von der Anregungsintensität des Lasers.

Spiro-Probe	E_{S_1} (eV)	E_{T_1} (eV)	τ_{Phos} (s)	Exponent der I- Abh. (DF/Phos)
MTHF-Lsg.	2,90	2,20	1,4	1,6
TMC-Lsg.	2,95	2,30	1,86	–
Film, dünn	2,90	–	–	1 (DF/PF)
Film, aufgetr.	2,90	2,15	0,55	2
Film, aufgeschl.	2,90	2,13	–	2

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Photolumineszenzerggebnisse der Spiroproben

2,13 eV befindet. Diese Phosphoreszenz ist so schwach, daß keine Zeitabhängigkeit der Intensität aufgenommen werden konnte. Die Zeitabhängigkeit der DF-Intensität (vgl. Abb. 5.13) die auch hier integral bis zu einer Verzögerungszeit von 10 ms gemessen wurde, folgt einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von ca. -1, der sich ab Verzögerungszeiten von 1 ms vergrößert.

Die Intensitätsabhängigkeit der Emissionsintensitäten des dicken, aufgeschleuderten Filmes ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Fluoreszenz wächst wie erwartet linear mit der Anregungsintensität des Lasers bis etwa $10 \mu\text{J}/\text{Puls}$ an. Oberhalb dieser Laserleistung verlangsamt sich dieser Anstieg. Die Phosphoreszenz folgt einem linearen Anstieg wie die prompte Fluoreszenz. Die verzögerte Fluoreszenz wächst zunächst quadratisch zur Abhängigkeit der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz von der Anregungsdichte des Lasers an. Auch hier ist eine Verlangsamung des Anstieges mit zunehmender Intensität zu beobachten.

Die wichtigsten Ergebnisse der Spiroproben sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Man kann ihr entnehmen, daß mit zunehmender Energie des Triplettzustandes, von 2,15 eV bei dem dicken, aufgetropften Film über 2,20 eV bei der MTHF-Lösung zu 2,30 eV bei der TMC-Lösung, in gleicher Weise die Lebensdauer des Triplettzustandes von 0,55 s über 1,4 s zu 1,86 s zunimmt. In diesen Fällen ist jeweils auch eine nahezu quadratische Abhängigkeit der DF-Intensität

von der Anregungsintensität des Lasers zu beobachten.

5.3 Diskussion der Photolumineszenzergebnisse

Auch beim Spiropolymer stellt sich die Frage, welchen Ursprung die DF im Film und in Lösung hat. Die Situation scheint eindeutiger als beim Ph-PPV zu sein, wenn man die Ergebnisse zusammengefaßt betrachtet. Zunächst sollen die Ergebnisse der beiden Lösungen diskutiert werden, bevor auf die Ergebnisse der Filme eingegangen wird.

In den beiden verdünnten Lösungen zeigt sich neben der DF auch eine starke Phosphoreszenz, was darauf schließen läßt, daß die DF aus einer Triplett-Triplett-Annihilation stammen könnte. Dies muß noch durch eine genauere Betrachtung der entsprechenden Kinetiken und Intensitätsabhängigkeiten bestätigt werden. Die Intensitätsabhängigkeiten der Emissionsintensitäten in Lösung (s. Abb. 5.3), die bei kurzen Verzögerungszeiten für die DF und Phosphoreszenz aufgenommen wurden, bestätigen die Annahme einer TTA als Ursprung für die DF, da die DF stärker und mit fast der doppelten Steigung der Intensitätsabhängigkeit der Phosphoreszenz anwächst. Die entsprechenden Phosphoreszenzintensitäten nehmen exponentiell mit Lebensdauern von 1,4 s im MTHF- bzw. 1,86 s im TMC-Glas ab. Die unterschiedlichen Phosphoreszenzlebensdauern in Lösung können durch einen größeren Singulett-Triplett-Abstand, hervorgerufen durch Solvatochromie, erklärt werden. Eine Vergrößerung von ΔE_{ST} führt zu einer exponentiellen Abnahme des nichtstrahlenden Zerfalls und somit zu einer Vergrößerung der Lebensdauer.

Für die Zeitabhängigkeiten der DF würde man ebenfalls entweder einen exponentiellen Zerfall mit der halben Lebensdauer der Phosphoreszenz oder einen Zerfall, der einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von -2 folgt, erwarten. Diese beiden postulierten Zeitabhängigkeiten konnten nicht beobachtet werden. Sie sind Grenzfälle der DF-Zerfallskinetik, wie sie in den Gleichungen 4.4 und 4.5

auf Seite 32 beschrieben wurden. Erwähnt wurde auch bereits, daß die Geschwindigkeitskonstante in einem ungeordneten System, in dem die Relaxation der optischen Anregungen noch nicht abgeschlossen ist, zeitabhängig werden kann, was zunächst zu einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von ~ -1 führt. Dieses Verhalten konnte im MTHF-Glas sowohl für die Zeitabhängigkeit der DF als auch der Phosphoreszenz bei kurzen Verzögerungszeiten beobachtet werden (vgl. Abb. 5.2). Ähnlich wie schon bei Ph-PPV in Lösung beobachtet, fallen die DF und beim Spiropolymer auch die Phosphoreszenz nach einem algebraischen Gesetz mit einem Exponenten von -1 ab. Auch dies kann als Bestätigung der TTA als Ursache für die DF in Lösung angenommen werden.

Allerdings läßt sich damit nicht der lange Ausläufer der DF-Intensität bei Verzögerungszeiten von mehreren Sekunden erklären. Hier kommt vermutlich noch eine Rekombination von gebundenen Elektron-Loch-Paaren hinzu, wie es auch schon beim Polyfluoren [26] beobachtet werden konnte. Dieser Rekombinationsprozeß dominiert die DF bei langen Verzögerungszeiten.

Es kann angenommen werden, daß in den Filmen des Spiropolymers bei 80 K die DF aufgrund ähnlicher Argumente ebenfalls aus der Triplett-Triplett-Annihilation resultiert, mit Ausnahme des dünnen Films, der separat diskutiert werden muß. In den dicken Filmen ist neben der DF auch eine Phosphoreszenz in den verzögerten Emissionsspektren zu beobachten. Im Falle des dicken, aufgetropften Filmes, der eher eine mikrokristalline Struktur hatte, war die Phosphoreszenz so stark, daß ihre Zeitabhängigkeit über mehrere Sekunden hinweg verfolgt werden konnte (vgl. Abb. 5.10). Überraschend ist, daß sie exponentiell abklingt. Der Zerfall ist demnach durch die intrinsische Lebensdauer und nicht durch nichtstrahlende Zerfallskanäle an Defekten bestimmt, wie es im MeLPPP der Fall ist [13]. Vielmehr ähnelt das Spiropolymer mehr dem Polyfluoren als dem MeLPPP, mit dem es auch eine größere Verwandtschaft der chemischen Struktur aufweist.¹ Die Phosphoreszenzlebensdauer im aufgetropften Film ist

¹Ein detaillierter Vergleich der verzögerten Emissionen von Polyfluoren und MeLPPP ist

gegenüber der Lebensdauer in den verdünnten Lösungen stark verkürzt. Dabei klingt die DF-Intensität im Film mit der Zeit, wie auch schon in Lösung, nicht-exponentiell ab. Allerdings zeigt sie klare Charakteristiken von TTA, wie den Übergang von einem t^{-1} - zu einem t^{-2} -Zerfallsgesetz in ihrer Zeitabhängigkeit. Die Intensitätsabhängigkeiten der Fluoreszenz, DF und Phosphoreszenz in den Filmen vervollständigen das Bild der TTA als Ursache der DF, da die DF-Intensität quadratisch im Vergleich zu den anderen Intensitäten anwächst und somit Rückschlüsse auf ihren bimolekularen Ursprung möglich sind.

Wie schon erwähnt stellt der dünne Film eine Ausnahme unter den Filmen dar. Eine Phosphoreszenz konnte nicht detektiert werden. Auch ist die Intensitätsabhängigkeit der DF-Intensität von der Anregungsintensität des Lasers linear und nicht quadratisch und folgt damit direkt der Intensitätsabhängigkeit der Fluoreszenz. Daher kann TTA als Ursache für die DF nicht bestätigt werden. Ob GPs den Ursprung für die DF darstellen, müßte in einem Experiment mit einem externen elektrischen Feld erst noch bestätigt werden.

Woher können nun die Unterschiede in der Phosphoreszenz der verschiedenen Filme stammen? Zusammenfassend kann man sagen, daß die Phosphoreszenz am schwächsten, wenn überhaupt vorhanden, in einem dünnen Film des Spiropolymer ist, und sie ist in dem Film am stärksten, der keine Glaseigenschaften mehr aufweist. Eigentlich würde man einen gegenteiligen Effekt erwarten. In der Probe, in der sich mit dem Auge sichtbar Mikrokristalle ausbilden, sollte die Lumineszenzintensität durch die Bildung von Aggregaten oder auch Exzimeren verringert werden. Dieser Effekt sollte sich auch auf die Phosphoreszenz auswirken. Da diese Überlegungen nicht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen sind, wurden weitere Messungen durchgeführt, in denen die Lumineszenzeigenschaften der Proben sowie ihre Morphologie genauer untersucht wurden. Auf diese Ergebnisse soll im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

in [20] zu finden.

5.4 PLE–Spektren des Spiropolymer

In diesem Abschnitt werden die Unterschiede zwischen dem dünnen Film und dem dicken Film bzw. den Lösungen mit Hilfe der Photolumineszenzanregungsspektroskopie vorgestellt.

Ein offensichtlicher Unterschied bei einer optischen Anregung zwischen einem dünnen Film mit einer geringen optischen Dichte und einem dicken Film, bei dem nahezu alles Licht absorbiert wird, ist das Anregungsprofil in der Probe. Bei einem dicken Film wird aufgrund des Extinktionsverhaltens nach dem Lambert–Beerschen–Gesetz ein exponentiell abklingendes Anregungsprofil im Film geschaffen. Im Gegensatz dazu werden in einem dünnen Film Anregungen homogen in der Probe verteilt generiert.

Neben Singulett- und Triplettanregungen können auch Ladungsträger erzeugt werden, die vor allem die langlebigen Triplettanregungen in einem dünnen Film löschen können, da beide gleichmäßig in der Probe verteilt sind, was darauf zur Reduktion der Phosphoreszenzintensität führt. In einem dicken Film werden insbesondere im vorderen Teil des Filmes, nahe der belichteten Filmseite, Anregungen erzeugt, die sich stark beeinflussen können. Aufgrund des Anregungsprofils könnten dann aber die längerlebigen Triplets den Ladungsträgern in den Bereich des Filmes entkommen, in dem die Konzentration der erzeugten Ladungsträger gering ist. Dies könnte eine Ursache der Phosphoreszenzlöschung in einem dünnen Film im Gegensatz zu einem dicken Film sein.

Der soeben beschriebene Effekt müßte auch einem dicken Film beobachtbar sein, wenn die Anregungsenergie über einen Bereich von geringer zu großer Absorption verändert wird, welches im Bereich zwischen der Absorptionskante und dem -maximum der Fall ist. Im Bereich geringer Absorption erwartet man also eine Löschung der Phosphoreszenz und im Absorptionsmaximum eine im Vergleich dazu stärkere Phosphoreszenz. Von diesem Effekt sollte die Fluoreszenz nahezu unbeeinflusst bleiben, da ihre Lebensdauer deutlich geringer als die Generations-

rate der Ladungsträger und deren Bewegung ist.

Bestimmt man die Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Anregungsenergie entsteht ein Photolumineszenzanregungsspektrum (PLE-Spektrum). Für jede Anregungsenergie wurde das jeweilige Spektrum der entsprechenden Emission zeitaufgelöst mit Hilfe des gatebaren OMA-Systems gemessen, integriert und dieses Integral als Emissionsintensität gegenüber der Anregungsenergie aufgetragen. Im Falle der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz erwartet man für die Phosphoreszenzlöschung durch Ladungsträger ein PLE-Spektrum, das im wesentlichen der Absorption folgt. Dies wird auch als ein symbatisches Verhalten des PLE-Spektrums zur Absorption bezeichnet.

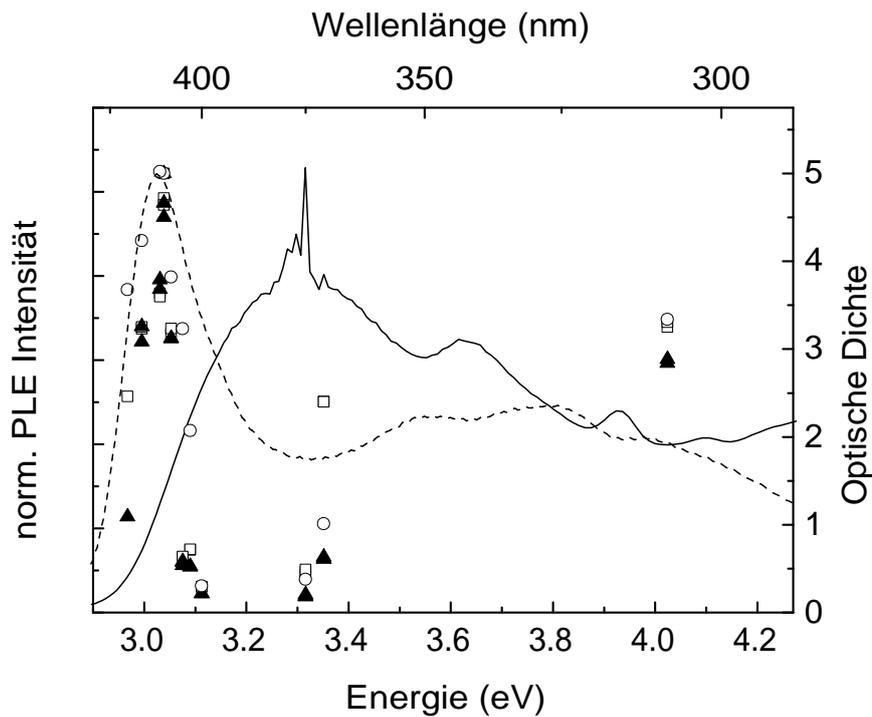


Abbildung 5.15: PLE-Spektren unter gepulster Laseranregung des dicken, aufgeschleuderten Filmes: \circ PLE der Fluoreszenz, \blacktriangle PLE der DF und \square PLE der Phosphoreszenz. $-$ markiert das zugehörige Absorptionsspektrum und $--$ das stationäre PLE-Spektrum.

Eine derartiges PLE-Spektrum ist Abbildung 5.15 für die Fluoreszenz-, DF- und Phosphoreszenzintensität des dicken Filmes bei 80 K und einer Anregungsintensität von $5 \mu\text{J}/\text{Puls}$ zu entnehmen. Desweiteren sind in dieser Abbildung auch das dazugehörige Absorptionsspektrum und ein stationäres PLE-Spektrum, aufgenommen bei Raumtemperatur mit dem in Abschnitt 3.3.5 vorgestellten Aufbau, dargestellt.

Man beobachtet ein starkes Ansteigen aller drei Emissionsintensitäten bei ca. 3,0 eV und ein Abnehmen dieser Intensitäten zum Absorptionsmaximum hin. Dies entspricht einem antibatischen Verhalten der PLE zur Absorption. Es konnte somit kein symbatisches Verhalten des PLE-Spektrums für die drei Emissionen beobachtet werden. Die Vermutung liegt nahe, daß bei hohen Anregungsdichten, wie sie mit einem gepulsten Laser erzielt werden können, ein Löschverhalten aller optisch generierten Anregungen auftritt. Dieser Effekt scheint unabhängig von der Position in der Probe zu sein, wie es oben in Erwägung gezogen wurde, sondern könnte insgesamt bei hoher Absorption, d. h. hoher Konzentration optisch generierter Anregungen, auftreten. Aus diesem Grunde und da sich die drei Emissionsarten im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich verhalten, wurden weitere PLE-Messungen mit einem stationären PLE-Aufbau mit einer XBO-Lampe als optischer Anregungsquelle mit geringer Anregungsdichte, bei dem die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Anregungsenergie kontinuierlich verändert werden kann, durchgeführt. Bei dem dicken Film wurde mit diesem stationären Aufbau, ein vergleichbares antibatisches Verhalten beobachtet, wie es auch bei optischer Anregung mit einem Laser auftrat (vgl. Abb. 5.15): Es wird ebenso ein Maximum bei ca. 3,0 eV ausgebildet und dann sinkt die PLE-Intensität zum Absorptionsmaximum hin ab. Allerdings nimmt die PLE-Intensität zwischen 3,1 und 3,3 eV nicht so stark ab, wie unter Laseranregung.

Da dieser stationäre Aufbau eine wesentlich höhere Meßgenauigkeit bietet, wurden weitere PLE-Messungen an verschiedenen Proben des Spiropolymers durchgeführt. Untersucht wurden der dünne Film, der dicke, aufgeschleuderte

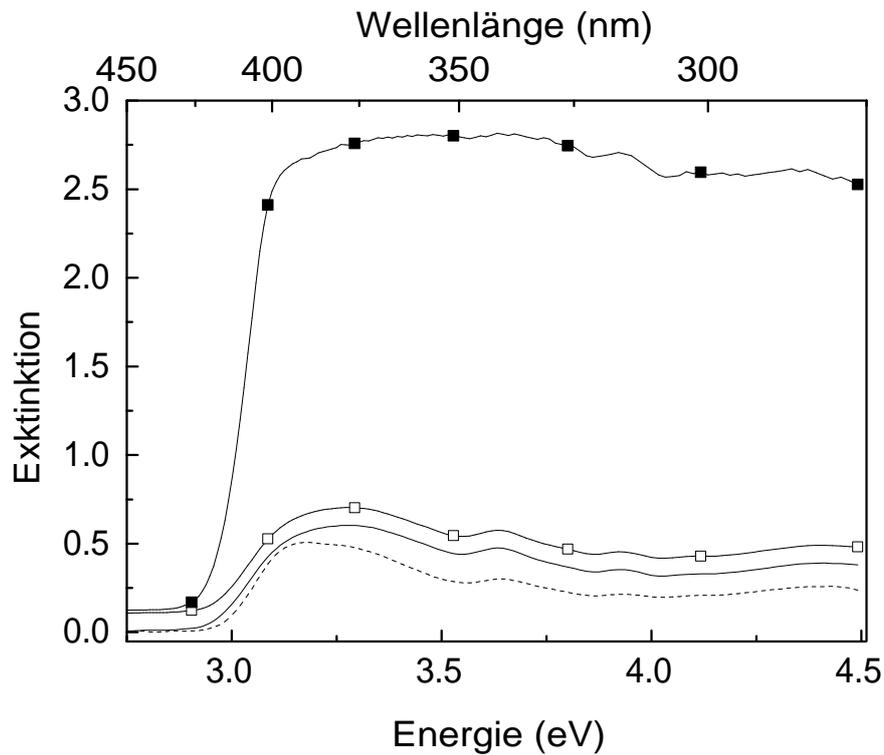


Abbildung 5.16: Extinktionsspektren der 4 mit dem PLE-Aufbau gemessenen Proben: ■ dicker Film, □ dünner Film, - MTHF-Lösung und -- TMC-Lösung.

Film, die MTHF- und die TMC-Lösungen. Der dicke, aufgetropfte Film wurde nicht untersucht, da von ihm aufgrund seines mikrokristallinen Charakters kein Absorptionsspektrum aufgenommen werden konnte. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

In Abbildung 5.16 sind die Extinktionsspektren der vier untersuchten Proben, die mit dem stationären PLE-Aufbau untersucht wurden, zusammengefaßt. Die Extinktionsspektren werden im weiteren Verlauf mit den entsprechenden PLE-Spektren verglichen. Man erkennt auch hier, daß im Falle des dicken Filmes im Rahmen der Meßgenauigkeit des Systems das gesamte Licht absorbiert wird.

Die PLE-Spektren der beiden Filme bei 80 K sind in Abbildung 5.17 ihren Extinktionsspektren gegenüber gestellt. Man beobachtet eine gute Übereinstim-

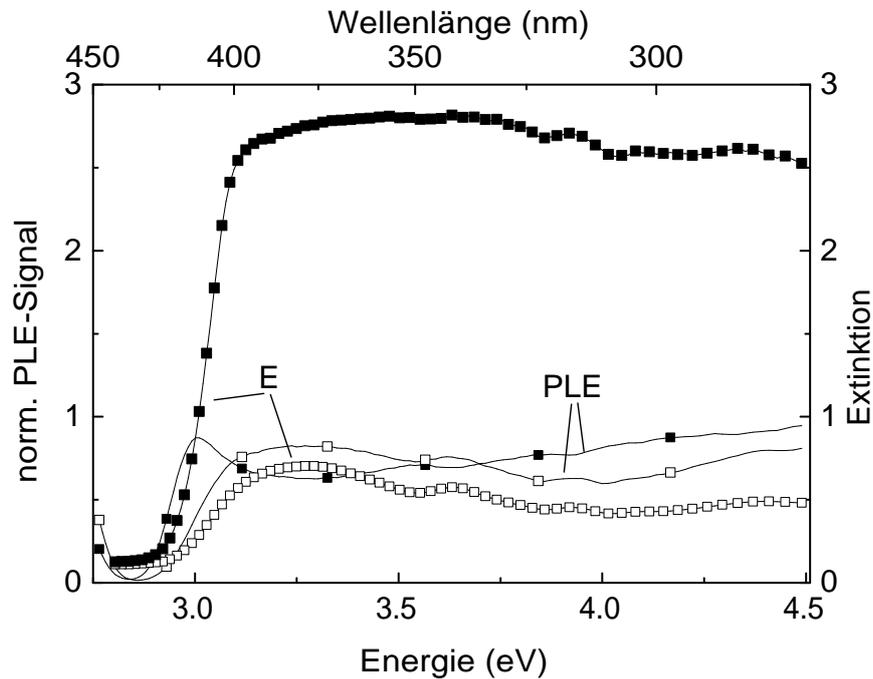


Abbildung 5.17: PLE-Spektren der beiden Filme in Gegenüberstellung mit ihren Extinktionsspektren: ■ dicker Film und □ dünner Film.

mung des PLE-Signals des dünnen Filmes mit seinem Extinktionsspektrum. Im Gegensatz dazu ist im Fall des dicken, aufgeschleuderten Filmes die Übereinstimmung weniger gut, wie es zuvor auch unter Laseranregung beobachtet worden war. Dort wurde als Vergleich ein PLE-Spektrum, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, dargestellt. Dieses Spektrum ist schmaler, und der zusätzliche Peak in der Absorptionskante bei 3.0 eV ist stärker ausgeprägt.

Die beiden PLE-Spektren der Filme wurden auf ihre Intensitätsabhängigkeit von der Anregungsdichte der XBO-Lampe untersucht (s. Abb. 5.18). Die Intensität der Lampe wurde dafür mit Hilfe von Neutralglasdichtefiltern um bis zu 2 Größenordnungen herabgesetzt. Die PLE-Spektren beider Filme zeigen keinerlei Intensitätsabhängigkeit von der Anregungsdichte der Lampe, die Form beider PLE-Spektren bleibt selbst bei geringen Anregungsdichten erhalten.

Abbildung 5.19 zeigt die PLE-Spektren der beiden Lösungen zusammen mit

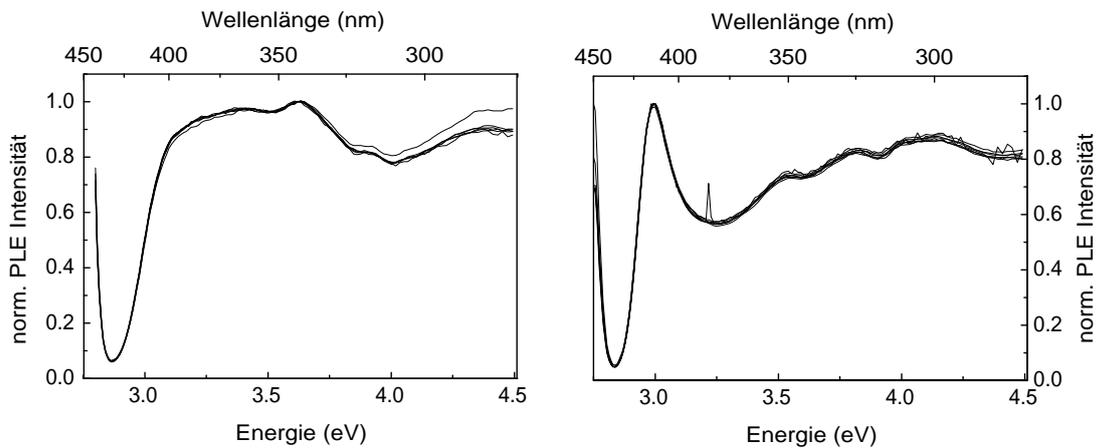


Abbildung 5.18: Intensitätsabhängigkeit der PLE-Spektren der beiden Filme in Abhängigkeit von der Anregungsdichte der Lampe. Variation der Lichtintensität um insgesamt 2 Größenordnungen. Links: dünner Film; rechts: dicker Film.

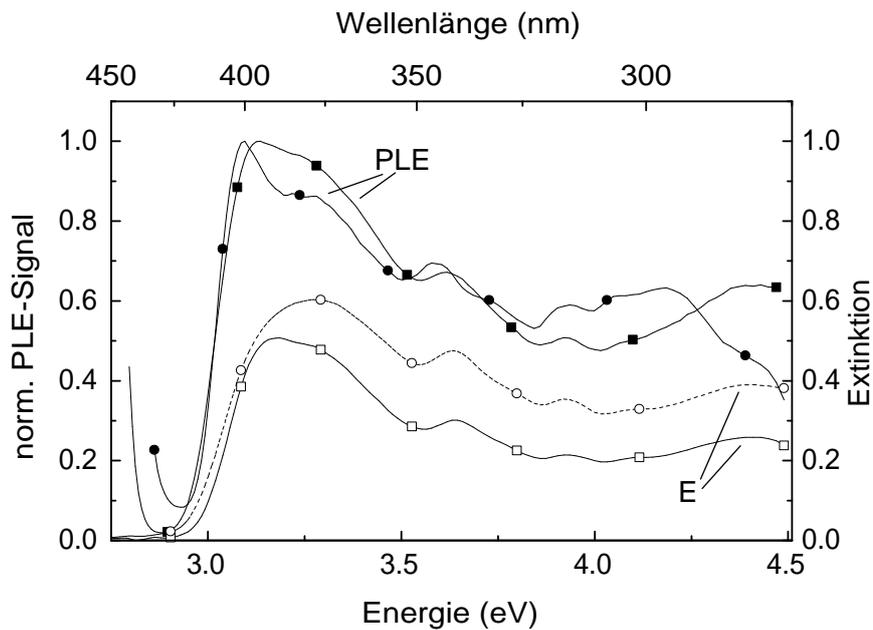


Abbildung 5.19: PLE-Spektren der beiden Lösungen in Gegenüberstellung mit ihren Extinktionsspektren: ■ MTHF- und ● TMC-PLE; □ MTHF-Extinktion und ○ TMC-Extinktion.

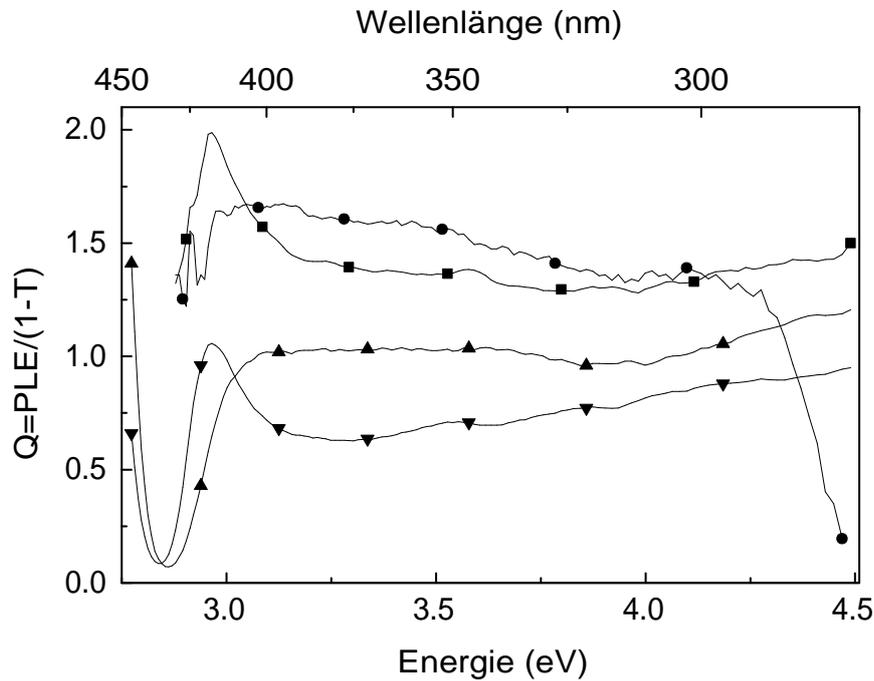


Abbildung 5.20: Quantenausbeute Q der vier Proben: ■ MTHF-Lösung, ● TMC-Lösung, ▲ dünner Film und ▼ dicker Film.

ihren Extinktionsspektren. Sie stimmen im wesentlichen überein, wobei die PLE-Spektren eine etwas ausgeprägtere Schwingungsstruktur als die Extinktionsspektren zeigen.

Den bislang gezeigten Auftragungen kann man in dieser Form nur qualitative Aussagen entnehmen. Eine geschicktere Auftragung ist die Quantenausbeute Q ($Q = \frac{\text{PLE-Signal}}{1-T}$), bei der das PLE-Signal auf die Anzahl der absorbierten Photonen normiert wird. Die Anzahl der absorbierten Photonen ergibt sich aus $1 - T$ mit der Transmission T . Man erwartet im allgemeinen, daß die Emission direkt proportional zur Anzahl der absorbierten Photonen ist, und daher sollte Q an der Absorptionskante auf eins bzw. einen konstanten Wert ansteigen und diesen Wert beibehalten. Dieses Verhalten folgt direkt aus einem zur Absorption symmetrischen PLE-Spektrum.

In Abbildung 5.20 ist Q für die vier Proben aufgetragen. Für den dünnen

Film (\blacktriangle) und die TMC-Lösung (\bullet) ist diese Annahme erfüllt: Für beide Proben steigt Q an der Absorptionskante bei Energien knapp unter 3,0 eV an und bleibt dann nahezu konstant. Q fällt für die TMC-Lösung bei 4.25 eV ab, da hier vorwiegend das Lösungsmittel Toluol absorbiert und damit die Emission bei großer Extinktion der Spirolösung abnimmt. Dieser Auftragung kann man somit entnehmen, daß für diese beiden Proben die Emissionsintensität direkt proportional zur Absorption bei der entsprechenden Energie ist.

Sowohl für den dicken Film (\blacktriangledown), dessen Extinktionsspektrum von Anfang an auffällig war, als auch für die MTHF-Lösung (\blacksquare) zeigt Q eine andere Abhängigkeit von der Anregungsenergie. An der Absorptionskante, die etwas niederenergetischer ist als bei den anderen beiden Proben, steigt Q an, bildet bei knapp unter 3,0 eV ein Maximum und fällt dann auf einen Wert, der etwa 75 % des Maximums beträgt, ab. Q bleibt dann für größere Energien nahezu konstant. Mit dieser Auftragung wird gezeigt, was auch schon beim PLE-Spektrum unter Laseranregung qualitativ beobachtet worden war: Bei einer Anregungsenergie von knapp unter 3,0 eV wird relativ zur entsprechenden Absorption bei dieser Energie mehr emittiert als bei höheren Anregungsenergien.

5.5 Diskussion

5.5.1 PLE-Spektren

Zunächst sollen die PLE-Spektren unter stationärer Anregung diskutiert werden, bevor auf die Unterschiede zum PLE-Spektrum unter gepulster Laseranregung eingegangen wird.

Dem PLE-Spektrum des dicken, aufgeschleuderten Filmes (s. Abb. 5.17) kann man entnehmen, daß vor allem Chromophore, die im niederenergetischen Bereich des Absorptionsspektrums bei etwa 3,0 eV liegen, überproportional zur Emissionsintensität aller drei Emissionstypen beitragen. Diese Tatsache ist besonders

deutlich in der Auftragung der Quantenausbeute Q in Abbildung 5.20 dargestellt. Es fällt auf, daß das Spiropolymer in der MTHF-Matrix ein ähnliches Verhalten zeigt, wohingegen der dünne Film und das Polymer in TMC-Matrix keinerlei Auffälligkeiten in der Quantenausbeute zeigen. Die Konzentration der erzeugten Anregungen spielt bei diesen Beobachtungen offenbar keine Rolle, da keinerlei Intensitätsabhängigkeit beobachtet werden konnte und die PLE-Spektren unter Laser- und XBO-Lampenanregung sich qualitativ ähneln, wie Abbildung 5.18 entnommen werden kann. Damit können konzentrationsabhängige Löschprozesse als Ursache für die Ausbildung des Maximums in den PLE-Spektren bei 3,0 eV ausgeschlossen werden. Die Unterschiede zwischen 3,1 und 3,3 eV des stationären PLE-Spektrums und des PLE-Spektrums unter Laseranregung müssen separat diskutiert werden.

Im niederenergetischen Bereich des Absorptionsspektrums liegen vor allem Absorptionen der großen Konjugationslängen vor, die in den genannten Proben vermutlich überproportional vorhanden sind. Große Konjugationslängen entstehen, wenn sich mehrere Ketten aneinander anlagern, wie es auch in Kristallen vorkommt. Diese Anlagerungen führen zu einer Planarisierung der Ketten und damit zur Verlängerung der Konjugation [80]. Diese Bereiche müssen sich nicht über die gesamte Probe erstrecken, sondern es können sich auch Bereiche finden, in denen die Polymerketten eine größere Unordnung und mehr Defekte und Knicke in ihrer Struktur aufweisen.

Beim Aufschleudern eines dünnen Filmes werden diese Bereiche weniger häufig ausgebildet, da während der kurzen Zeitspanne der Filmbildung kaum ordnende Prozesse ablaufen. Mögliche Verunreinigungen und Defekte sind in der gesamten Probe dispergiert. Beim Aufschleudern eines dicken Filmes kann zum einen durch die höhere Konzentration der Lösung schon eine Anlagerung von Ketten in Lösung stattfinden [88] und zum anderen dauert der Verdampfungsprozeß des Lösungsmittels länger an, während dessen die Ketten eine höhere Beweglichkeit besitzen und sich gegenseitig ausrichten können. An den Grenzen der geordne-

ten Bereiche kann sich außerdem die Konzentration von Verunreinigungen und Defekten erhöhen, wie es bei jedem Kristallisationsvorgang stattfindet.

An diesen Verunreinigungen können Anregungen aller Art gelöscht werden. Regt man eine derartige Probe innerhalb der geordneten Struktur mit ihren langen und planaren Ketten an, können die Anregungen strahlend zerfallen. Findet eine Anregung in der ungeordneten Phase statt, wandern die Anregungen in der Probe solange, bis sie an einer Verunreinigung gelöscht werden oder zu den langen Ketten vordringen können und dort strahlend zerfallen.

Die verschiedenen Zustände dieser langen Ketten haben aufgrund ihrer großen Kettenlänge eine niedrigere Energie und können somit als Senke, d.h. als Ziel von Hüpfprozessen, für optische Anregungen fungieren. Die kurzen Ketten tragen demnach zur Absorption von Photonen, aber nur gering zur Emission bei, da Anregungen dort durch Defekte und Verunreinigungen effektiver gelöscht werden können und Anregungen von dort auf lange Ketten wandern können. Diese beiden Prozesse führen zu einer Reduktion der Quantenausbeute. Die langen Ketten tragen im Gegensatz dazu überproportional zur Emission bei, da Anregungen auf diesen Ketten auch von diesen emittiert werden und wenig Lösprozesse durch Defekte stattfinden. Hinzu kommen Anregungen von kürzeren Ketten, die auf die langen Ketten hüpfen und dort rekombinieren können.² Vergleicht man das PLE-Spektrum des dicken Filmes, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde (vgl. Abb. 5.15) mit dem, das bei 80 K aufgenommen wurde (vgl. Abb. 5.17 und 5.18, rechts), erkennt man, daß das Raumtemperaturspektrum schmaler ist. Hier haben die Anregungen eine erhöhte thermische Aktivierung und können somit weitere Strecken wandern, was zur Verstärkung des Effektes führt und daher auch zur Bandenverschmälerung im entsprechenden PLE-Spektrum. Bei tiefen Temperaturen ist die Wanderung eingeschränkt und der Effekt weniger stark ausgeprägt.

²Anregungen langer Ketten werden kaum auf kürzere hüpfen, da hierfür eine Aktivierung nötig ist.

Mit diesem Bild allein läßt sich nicht der Unterschied im Bereich des Absorptionsmaximums von 3,1 und 3,3 eV zwischen dem PLE-Spektrum unter gepulster Laseranregung und stationärer Anregung mit einer Lampe erklären. Hier muß noch ein weiterer Effekt zum Tragen kommen, warum die PLE-Intensität unter gepulster Anregung wesentlich stärker abnimmt als bei Anregung mit einer Lampe. Das PLE-Spektrum wurde bei einer Anregungsintensität des Lasers von $5 \mu\text{J}/\text{Puls}$ aufgenommen. Bei dieser Intensität ist in der Intensitätsabhängigkeit der Fluoreszenz (s. Abb. 5.14) schon Singulett-Singulett-Annihilation zu beobachten. SSA kommt besonders stark zum Ausdruck, wenn die Konzentration der Singulettanregungen besonders groß ist. Dieser Effekt wird durch eine hohe optische Dicht verstärkt, da hier ein exponentielles Anregungsprofil in der Probe geschaffen wird. Bei geringerer optischer Dichte ist bei gleicher Anregungsintensität die Konzentration der Anregungen geringer und eine mögliche SSA wird weniger wahrscheinlich. Die verbleibende Singulettkonzentration bestimmt dann auch die Konzentration der Triplettzustände und damit auch den Triplett-Triplett-Annihilationsprozeß. Aus diesem Grunde verhalten sich die PLE-Intensitäten der DF und Phosphoreszenz analog zu der der Fluoreszenz. Bei Anregungsdichten, wie sie bei einer XBO-Lampe auftreten, ist keine SSA zu erwarten und somit muß die PLE-Intensität im entsprechenden spektralen Bereich größer sein, wie es in dem entsprechenden Spektrum auch zu beobachten war (s. Abb. 5.14).

Das Ausbilden des Maximums bei 3,0 eV wurde nicht nur für den dicken Film, sondern auch für das Polymer verdünnt im MTHF-Glas beobachtet. MTHF ist in diesem Fall für das Spiropolymer ein schlechtes Lösungsmittel, was zur Anlagerung der einzelnen Polymerketten untereinander führt [88], wie man es auch dem Fluoreszenzspektrum bei Raumtemperatur entnehmen kann (vgl. Abb. 5.1).

Ähnliche Beobachtungen wurden auch von L. Rothberg gemacht [80, 89]. Rothberg untersuchte die Veränderung der Konformation und ihren Einfluß auf die Photophysik von MEH-PPV unter Zugabe eines Lösungsmittels schlechter Qualität. Er entwickelte ein Zwei-Spezies-Modell, mit dem er die optischen Ei-

genschaften auf die Morphologie zurückführen konnte. Die eine Spezies ist die isolierte Kette, wie sie in Lösungsmitteln guter Qualität gebildet wird. Sie besitzt meistens eine im Mittel kurze Konjugationslänge. Die zweite Spezies ist aggregiert, das bedeutet nach seiner Definition, daß sich Ketten aneinander anlagern und sich ihre Konjugationslänge durch die eingeschränkte Bewegungsfreiheit der Ketten bei ihren Schwingungen erhöht.

Desweiteren hat Rothberg entsprechende Untersuchungen an Spiro-verknüpften Oligofluorenen durchgeführt [90]. Hier ist nur eine Wiederholungseinheit Spiro-verknüpft, die weiteren Einheiten bestehen aus einfachen Fluoreneinheiten. Er konnte zeigen, daß die Substituenten an den Fluoreneinheiten die Aggregations-eigenschaften stark beeinflussen können. Seine Beobachtungen stimmen mit den hier diskutierten Ergebnissen überein.

5.5.2 Begleitende Strukturuntersuchungen

Desweiteren wurde die Röntgenkleinwinkelstreu-Mikroskopie und Rasterkraftmikroskopie an Polymerfilmen des Spiropolymers durchgeführt, um zu überprüfen, ob auf molekularer Ebene Anhaltspunkte für die regelmäßige Struktur der angelagerten Polymerketten gefunden werden kann, wie sie aus den PLE-Spektren abgeleitet wurden. Allgemein wäre eine regelmäßige Anlagerung dieser Spirokette auszuschließen, da die Spiroeinheit selbst eine bedeutende sterische Hinderung für die Anlagerung von Ketten darstellen sollte. Moleküle der Spiro-9,9-difluorene haben sich in LED-Anwendungen als schwer kristallisationsfähig erwiesen, da eine π - π -Wechselwirkung benachbarter Spiromoleküle nahezu unmöglich ist [91].

Bei Röntgenbeugungsmessungen unter streifendem Einfall an verschiedenen Filmen des Spiropolymers wurde festgestellt, daß das Polymer selbst in dem dünnen Film eine Vorzugsorientierung besitzt und sich parallel und planar zur Substratoberfläche ausrichtet. Dabei beträgt der mittlere Kettenabstand je nach Substrat 4,7-5,4 Å. Das Spiropolymer wurde auf Glassubstraten und Siliziumwa-

fern untersucht.

Diese Messungen wurden in Kooperation mit O. Narwark, Arbeitsgruppe Thorn–Csány, Universität Hamburg, am DESY durchgeführt.

Desweiteren wurden Rasterkraftmikroskopische Messungen (AFM) in Zusammenarbeit mit Herrn S. Nau, Arbeitsgruppe Stolz, WZMW, Universität Marburg, durchgeführt. Hier ergab sich ergänzend zu den obigen Röntgenbeugungsmessungen, daß die Oberfläche des dicken Filmes eine nadelige Struktur aufweist, während sie im dünnen Film nur schwach strukturiert ist.

Diese Beobachtungen zeigen deutlich, daß das Spiropolymer in Filmen nicht amorph vorliegt, sondern eine Vorzugsorientierung besitzt. Im allgemeinen nimmt man jedoch an, daß Filme, die durch Aufschleudern hergestellt wurden, amorph sind. Damit konnten weitere Belege für eine Aggregatbildung durch Strukturuntersuchungen gefunden werden. In den dünnen Filmen ist die strukturelle Unordnung größer als in den dicken Filmen, wo sie die Photolumineszenzeigenschaften sogar schon beeinflußt, wie es sich in dem verstärkten Auftreten der Phosphoreszenz gezeigt hat.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Der Schwerpunkt der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit lag auf dem Gebiet der verzögerten Lumineszenz an π -konjugierten Polymeren. Dabei wurden zwei Polymere unterschiedlicher chemischer Struktur untersucht: zum einen ein phenyl-substituiertes Copolymer aus der Gruppe der Poly-(*para*-phenylene vinylene) (Ph-PPV) und zum anderen ein sogenanntes Spiropolymer, ein Copolymer, aufgebaut aus zwei unterschiedlichen Spiro-9,9-difluoren-Einheiten, das zur Gruppe der Poly-(*para*-phenylene) (PPP) gehört.

In Kapitel 4 wurde die verzögerte Fluoreszenz von Ph-PPV in verdünnten Lösungen, dünnen Filmen und in einer Diodenstruktur untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die verzögerte Fluoreszenz unterschiedlichen Ursprungs je nach untersuchtem Probenotyp ist. In verdünnten Lösungen des Polymers, in denen die Polymerketten isoliert vorliegen und die Wechselwirkungen mit Nachbarketten vernachlässigbar klein sind, resultiert die verzögerte Fluoreszenz aus der Triplett-Triplett-Annihilation. Dies konnte anhand der Zeitabhängigkeit der Intensitäten und der Intensitätsabhängigkeiten von der Anregungsintensität des Lasers abgeleitet werden. Die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz wurde zu 2,8 ms bestimmt. Die Phosphoreszenzlebensdauer müßte demnach bei 5,6 ms liegen. Die Phosphoreszenz selbst konnte dagegen nicht direkt beobachtet wer-

den, was vermutlich dem geringen Singulett–Triplet–Abstand und dem starken nichtstrahlenden Zerfall zuzuschreiben ist.

In dünnen Filmen des Ph–PPV stammt dagegen die verzögerte Fluoreszenz aus der strahlenden Rekombination gebundener Elektron–Loch–Paare, was durch Feldlösch–Experimente an einer Diodenstruktur bestätigt werden konnte. Die unterschiedliche Ursache der verzögerten Fluoreszenz kann auf die strukturelle Unordnung der Probe zurückgeführt werden. In verdünnten Lösungen, bei denen Wechselwirkungen benachbarter Ketten kaum eine Rolle spielen, hängt die verzögerte Fluoreszenz von der Diffusivität der Tripletzustände ab. Im Gegensatz dazu bietet ein Film mehr Konfigurationen innerhalb einer Kette, die günstig für die Bildung von langlebigen Elektron–Loch–Paaren sind. Diese Konfigurationen sind unabhängig von der Größe der Unordnung der Probe.

In Kapitel 5 wurde die verzögerte Fluoreszenz und Phosphoreszenz verdünnter Lösungen und mehrerer unterschiedlich hergestellter Filme des Spiropolymers untersucht. Die Phosphoreszenzlebensdauer betrug in den verdünnten Lösungen ca. 1,4–1,8 s und in einem aufgetropften Film 0,5 s. In den Proben, in denen auch Phosphoreszenz beobachtet worden war, konnte die verzögerte Fluoreszenz auf die Triplet–Triplet–Annihilation zurückgeführt werden. In einem dünnen, aufgeschleuderten Film konnte selbst bei tiefen Temperaturen keine deutlich erkennbare Phosphoreszenz beobachtet werden. Daher wurden weitergehende Experimente mit Hilfe der Photolumineszenzanregungsspektroskopie durchgeführt. Hier konnte gezeigt werden, daß in den dicken Filmen und in der MTHF–Lösung ein großer Anteil an Ketten mit einer großen Konjugationslänge vorliegt, die zur Verstärkung der Phosphoreszenz beitragen, da dort weniger Defekte vorliegen, an denen die Anregungen gelöscht werden können. Diese langen Ketten bilden wohl geordnete Bereiche aus, die niederenergetisch sind und somit als Ziel für die Wanderung der Tripletanregungen fungieren, von denen die Emission der Phosphoreszenz stammen kann. In den dünnen Filmen, die eine größere Unordnung aufweisen, liegen mehr Defekte vor, an denen die Anregungen gelöscht werden

können.

In weiterführenden Strukturuntersuchungen wurden Belege für eine strukturelle Ausrichtung der Polymerketten gefunden. Das Spiropolymer besitzt die Tendenz, auch schon in dünnen Filmen sich planar und parallel zur Substratoberfläche auszurichten, wie in Röntgenstreuexperimenten und Rasterkraftmessungen gezeigt werden konnte.

Anhang A

Abkürzungsverzeichnis

Al	Aluminium
DF	verzögerte Fluoreszenz
DOS	Zustandsdichte
E	Extinktion
E_{lok}	Lokalisationsenergie
eV	Elektronenvolt
GP	gebundenes Elektron–Loch–Paar
I	Intensität
ISC	Intersystem Crossing
ITO	Indium–Zinnoxid
k	Boltzmann–Konstante
K	Kelvin
m	Geradensteigung
MeLPPP	methyl–substituiertes leiterartiges Poly(p-phenylen)
MTHF	2-Methyltetrahydrofuran
M_n	Zahlenmittel
M_w	Gewichtsmittel

OD	Optische Dichte
OMA	optischer Vielkanal-Analysator
PF	(prompte) Fluoreszenz
Phos	Phosphoreszenz
Ph-PPV	phenyl-substituiertes Poly-(<i>para</i> -phenylen vinylene)- Co-Polymer
PLE	Photolumineszenzanregung
σ	Breite der DOS, Unordnungsparameter
S ₀	Singulett-Grundzustand
S ₁	erster elektronisch angeregter Singulettzustand
SiO _x	Siliziumoxid
SPC	Einzelphotonen-Zähltechnik
SSA	Singulett-Singulett-Annihilation
T	Temperatur <i>oder</i> Transmission
T ₁	niedrigster Triplettzustand
TMC	Toluol:Methylcyclohexan (1:1 V/V)
TTA	Triplett-Triplett-Annihilation
UV-VIS	ultraviolett-sichtbar
V	Volt
XBO	Xenon-Hochdruck-Lampe

Literaturverzeichnis

- [1] A. S. Hornby. *Oxford Advanced Learner's Dictionary of Current English*. Wiley–Interscience, New York, 1 edition, 1970.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns und A. B. Holmes. *Nature* **347**, 539 (1990).
- [3] M. Pope und P. Magnante. *J. Chem. Phys.* **38**, 2042 (1963).
- [4] W. Helfrich und W. Schneider. *Phys. Rev. Lett.* **14**, 229 (1965).
- [5] C. Tang und van S. Slyke. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [6] G. Horowitz. *in Semiconducting Polymers*. Hrsg. G. Hadziioannou und P. F. van Hutten, Wiley–VCH, Weinheim, 2000.
- [7] J. H. Schön, S. Berg, C. Kloc und B. Batlogg. *Science* **287**, 1022 (2000).
- [8] A. Hagfeldt und M. Grätzel. *Acc. Chem. Res.* **33**, 269 (2000).
- [9] G. Wegmann, H. Giessen, A. Greiner und R. F. Mahrt. *Phys. Rev. B* **57**, R4218 (1998).
- [10] J. H. Schön, C. Kloc, A. Dodabalapur und B. Batlogg. *Science* **289**, 599 (2000).
- [11] J. H. Schön, C. Kloc, A. Dodabalapur und B. Batlogg. *Science* **290**, 963 (2000).
- [12] M. Pope und C. S. Swenberg. *Electronic processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford Science Publications, 2 edition, 1999.
- [13] Y. V. Romanovskii, A. Gerhard, B. Schweitzer, R. I. Personov und H. Bässler. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1027 (2000).
- [14] Z. Shuai, D. Beljonne, R. J. Silbey und J. L. Bredas. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 131 (2000).

- [15] M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha und Z. V. Vardeny. *Nature* **409**, 494 (2001).
- [16] J. S. Wilson, A. S. Dhoot, A. J. A. B. Seeley, M. S. Khan, A. Köhler und R. H. Friend. *Nature* **413**, 828 (2001).
- [17] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Silbey, M. E. Thompson und S. R. Forrest. *Nature* **395**, 151 (1998).
- [18] V. Cleave, G. Yahiolu, P. L. Barny, R. H. Friend und N. Tessler. *Adv. Mater.* **11**, 285 (1999).
- [19] D. Hertel, S. Setayesh, H.-G. Nothofer, U. Scherf, K. Müllen und H. Bässler. *Adv. Mater.* **13**, 65 (2001).
- [20] D. Hertel. Dissertation (2000).
- [21] A. P. Monkman, H. D. Burrows, da M. G. Miguel, I. Hamblett und S. Navaratnam. *Chem. Phys. Lett.* **307**, 303 (1999).
- [22] J. Franck. *Trans. Faraday Soc.* **21**, 536 (1925).
- [23] E. U. Condon. *Phys. Rev.* **32**, 858 (1928).
- [24] J. B. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, New York, 1 edition, 1970.
- [25] Y. V. Romanovskii und H. Bässler. *Chem. Phys. Lett.* **326**, 51 (2000).
- [26] D. Hertel, H. Bässler, R. Guentner und U. Scherf. *J. Chem. Phys.* **115**, 10007 (2001).
- [27] N. F. Colaneri, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes und C. W. Spangler. *Phys. Rev. B* **42**, 11670 (1990).
- [28] W. Graupner, S. Eder, K. Petritsch, G. Leising und U. Scherf. *Synth. Met.* **84**, 507 (1997).
- [29] M. Wohlgenannt, W. Graupner, G. Leising und Z. V. Vardeny. *Phys. Rev. B* **60**, 5321 (1999).
- [30] P. A. Lane, S. V. Frolov, Z. V. Vardeny, H. G. Hadziioannou und van P. F. Hutten. *Semiconducting Polymers*. Wiley-Interscience, Weinheim, 2000.
- [31] J. S. Wilson, A. Köhler, R. H. Friend, M. K. Al-Suti, M. R. A. Al-Handhary, M. S. Khan und P. R. Raithby. *J. Chem. Phys.* **113**, 7627 (2000).
- [32] A. Köhler, J. S. Wilson, R. H. Friend, M. K. Al-Suti, M. S. Khan, A. Gerhard und H. Bässler. *J. Chem. Phys.* **116**, xxx (2002).

- [33] C. Silva, A. S. Dhoot, D. M. Russel, M. A. Stevens, A. C. Arias, J. D. MacKenzie, N. C. Greenham, R. H. Friend, S. Setayesh und K. Müllen. *Phys. Rev. B* **64**, 125211 (2001).
- [34] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova und H. Bässler. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1321 (1999).
- [35] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, S. Barth und H. Bässler. *Phys. Rev. B* **61**, 8207 (2000).
- [36] L. Onsager. *J. Chem. Phys.* **2**, 559 (1934).
- [37] L. Onsager. *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938).
- [38] B. Schweitzer, V. I. Arkhipov, U. Scherf und H. Bässler. *Chem. Phys. Lett.* **313**, 57 (1999).
- [39] J. Friedrich und D. Haarer. *Angew. Chem.* **96**, 96 (1984).
- [40] H. Bässler. *Phys. Status Solidi B* **15**, 175 (1993).
- [41] B. Schweitzer und H. Bässler. *Acc. Chem. Res.* **32**, 173 (1999).
- [42] R. Hesse, W. Hofberger und H. Bässler. *Chem. Phys.* **49**, 201 (1980).
- [43] A. Elschner und H. Bässler. *Chem. Phys.* **112**, 285 (1987).
- [44] P. H. Bolivar, G. Wegmann, R. Kersting, M. Deussen, U. Lemmer, R. F. Mahrt, H. Bässler, E. O. Göbel und H. Kurz. *Chem. Phys. Lett.* **245**, 534 (1995).
- [45] U. Lemmer, A. Ochse, M. Deussen, R. F. Mahrt, E. O. Göbel, H. Bässler, P. H. Bolivar, G. Wegmann und H. Kurz. *Synth. Met.* **78**, 289 (1996).
- [46] R. Richert und H. Bässler. *J. Chem. Phys.* **84**, 3567 (1986).
- [47] R. Kersting, U. Lemmer, R. F. Mahrt, K. Leo, H. Kurz, H. Bässler und E. O. Göbel. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3820 (1993).
- [48] B. Mollay, U. Lemmer, R. Kersting, R. F. Mahrt, H. K. H. Kauffmann und H. Bässler. *Phys. Rev. B* **50**, 10769 (1994).
- [49] S. C. J. Meskers, J. Hübner, M. Oestreich und H. Bässler. *Chem. Phys. Lett.* **339**, 223 (2001).
- [50] M. Scheidler, B. Cleve, H. Bässler und P. Thomas. *Chem. Phys. Lett.* **225**, 431 (1994).
- [51] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn und A. B. Holmes. *Nature* **347**, 539 (1990).

- [52] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker und Y. Cao. *Adv. Mater.* **12**, 42 (2000).
- [53] H. G. Gilch und W. L. Wheelwright. *J. Polym. Sci., Part A-1* **4**, 1337 (1966).
- [54] H. Becker, S. Heun, K. Treacher, A. Büsing und A. Falcou. *Sid-digest*, 2002. 21.2.
- [55] W. Kreuder, D. Lupo, J. Salbeck, H. Schenk und T. Stehlin. *Us. patent.* 5,621,131.
- [56] A. Hayer. *Diplomarbeit* (2002).
- [57] J. G. Müller, U. Lemmer, J. Feldmann und U. Scherf. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 147401 (2002).
- [58] Y. V. Romanovskii, A. Gerhard, B. Schweitzer, R. I. Personov und H. Bässler. *Chem. Phys.* **249**, 29 (1999).
- [59] F. Stolzenburg und H. Bässler. *Mol. Crys. Liq. Crys.* **175**, 147 (1989).
- [60] M. Deussen, M. Scheidler und H. Bässler. *Synth. Met.* **73**, 123 (1995).
- [61] A. Haugenender, U. Lemmer und U. Scherf. *Chem. Phys. Lett.* **351**, 354 (2002).
- [62] B. Schweitzer, V. I. Arkhipov und H. Bässler. *Chem. Phys. Lett.* **304**, 365 (1999).
- [63] B. Schweitzer und H. Bässler. *Synth. Met.* **109**, 1 (2000).
- [64] M. G. Harrison, S. Möller, G. Weiser, G. Urbasch, R. F. Mahrt, H. Bässler und U. Scherf. *Phys. Rev. B* **60**, 8650 (1999).
- [65] W. Siebrand. *J. Chem. Phys.* **46**, 440 (1967).
- [66] V. R. Nikitenko, D. Hertel und H. Bässler. *Chem. Phys. Lett.* **348**, 89 (2001).
- [67] S. Heun, R. F. Mahrt, A. Greiner, U. Lemmer, H. Bässler, D. A. Halliday, D. D. Bradley, P. L. Burn und A. B. Holmes. *J. Phys.: Condensed Matter* **5**, 247 (1993).
- [68] C. Im. *persönliche Mitteilung*.
- [69] R. G. Kepler, V. S. Valencia, S. J. Jacobs und J. J. McNamara. *Synth. Met.* **78**, 227 (1996).
- [70] A. Haugenender, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, M.-C. Amann, und U. Scherf. *J. Appl. Phys.* **85**, 1124 (1999).

- [71] D. Hertel, H. Bässler, U. Scherf und H. H. Hörhold. *J. Chem. Phys.* **110**, 9214 (1999).
- [72] J. Veres, H. Becker, H. Spreitzer, H. Vestweber und W. Kreuder. *IS&Ts NIP* 16Seite 335 (2000).
- [73] C. Im, E. V. Emelianova, H. Bässler, H. Spreitzer und H. Becker. *J. Chem. Phys.* (submitted).
- [74] B. Ries, G. Schönherr, H. Bässler und M. Silver. *Philos. Mag. B* **48**, 87 (1983).
- [75] B. Ries und H. Bässler. *J. Mol. Electr.* **3**, 15 (1987).
- [76] N. J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. Oxford University Press, Oxford, 3 edition, 1988.
- [77] S. A. Jenekhe und J. A. Osaheni. *Science* **265**, 765 (1994).
- [78] I. D. W. Samuel, G. Rumbles und C. J. Collins. *Phys. Rev. B, Rapid Communications* **52**, 11 573 (1995).
- [79] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Göbel, K. Müllen und H. Bässler. *Chem. Phys. Lett.* **240**, 373 (1995).
- [80] L. Rothberg. *Proc. of the Internat. Fermi School* 149 (2002).
- [81] M. Yan, L. Rothberg, E. W. Kwock und T. M. Miller. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1992 (1995).
- [82] M. Yan, L. Rothberg, F. Papadimitrakapoulos, M. E. Galvin und T. M. Miller. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1104 (1994).
- [83] O. Narwark. *Dissertation* (2002).
- [84] S. Son, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger und M. E. Galvin. *Science* **269**, 376 (1995).
- [85] B. Hu, F. E. Karasz, D. C. Morton, I. Sokolik und Z. Yang. *J. Luminescence* **60**, 919 (1994).
- [86] J. H. Schön, C. Kloc, R. A. Laudise und B. Batlogg. *Phys. Rev. B* **58**, 12952 (1998).
- [87] K. S. Whitehead, M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Jandke und P. Strohrigel. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2946 (2000).
- [88] I. D. W. Samuel, G. Rumbles, C. J. Collison, S. C. Moratti und A. B. Holmes. *Chem. Phys.* **227**, 75 (1998).

- [89] C. Collison, L. Rothberg, V. Treemaneeekarn und Y. Li. *Macromolecules* **34**, 2346 (2001).
- [90] D. Katsis, Y. H. Geng, S. W. Culligan, A. Trajkovska, S. H. Chen und L. Rothberg. *Chem. Mater.* **14**, 1332 (2002).
- [91] H. Spreitzer, H. Vestweber, P. Stoessel und H. Becker. *Proc. SPIE–Int. Soc. Opt. Eng.* **4105**, 125 (2001).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all denen bedanken, die mich während meiner Arbeit unterstützt und zum Gelingen beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. H. Bässler für die hervorragende Betreuung, seine ständige Diskussionsbereitschaft und nicht zuletzt dafür, daß ich mich für ein halbes Jahr auf die Insel absetzen durfte.
- Herrn Prof. Dr. F. Hensel für die Übernahme des Koreferates.
- dem Team von Covion Organic Semiconductors für die Polymere und ihr Interesse.
- dem Graduiertenkolleg Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter und seinem Sprecher Prof. Dr. P. Thomas für die Unterstützung und die vielen Vorträge.
- Chan Im, der mit mir bis zum Ende durchgehalten hat und Jörg Rissler, der immer mehr in die Physik abgewandert ist und diese Arbeit Korrektur gelesen hat.
- meinen Arbeitskollegen Wenjing Tian, Martin Weiter und Jura Romanovski, die zur Zeit noch die Arbeitsgruppe ausmachen.
- „meiner“ Diplomandin Anna Hayer, die ich bei ihrer Diplomarbeit begleiten durfte und die mit mir das Zimmer und den Tee geteilt hat.
- Oliver Narwark, der bei seinen vielen Aufenthalten sofort überall zugewinkt hat, der für alles offene Ohren hatte und die Messungen am DESY gemacht hat.
- meinen inzwischen ehemaligen Kollegen: Bernd Schweitzer, Jörn Pommeröhne, Andreas Ochse, Klaus Book, Siegfried Barth, Uli Wolf und Dirk Hertel, die genau wie unsere Post Docs Mark Harrison und Stefan Meskers, mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

- allen, zumeist russischen oder russisch sprechenden, Gästen dieser Arbeitsgruppe, die zeitweise ihren Gaststatus verloren haben. Insbesondere sei dabei Vladimir Arkhipov, Jura Romanovskii und Andrei Kadashchuk für die langen wissenschaftlichen Diskussionen gedankt.
- Herrn Dr. W. Stolz, WZMW, für die Zuverfügungstellung des Reinraumes samt „Spincoater“ und S. Nau aus seiner Arbeitsgruppe für die AFM-Messungen.
- Herrn Kröschel und Herrn Frommknecht aus der Elektronikwerkstatt, die die „OMA“ in regelmäßigen Abständen wiederbelebt hat und die auch alle anderen Arbeiten prompt erledigten.
- der Feinmechanikwerkstatt und Herrn Naumann, nicht nur für die Gase und den flüssigen Stickstoff.
- dem gesamten Team des Sekretariats, dem keine Aufgabe unmöglich war.
- Frau Rothe für die Besorgung der Laborartikel und die langen Gespräche.
- den Korrekturleserin Katja Löser, die auch stellvertretend für meinen gesamten Freundeskreis steht.
- Peter, der für mich immer da war.
- und schließlich meinen Eltern und Geschwistern, die mich während meiner Ausbildung im fernen Marburg in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.