

JOHANNES GUTENBERG  
UNIVERSITÄT MAINZ



# **Spektroskopie an einzelnen Molekülen und Halbleiternanokristallen sowie organischen Halbleiterfilmen zur Untersuchung von Energietransferprozessen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie, Geographie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

**Marius Bauer**  
geboren in Diez

Mainz, 2021

Dekanin:

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatterin:

Tag der mündlichen Prüfung: 20.01.2022

## Kurzfassung

---

Die ortsaufgelöste optische Spektroskopie stellt eine geeignete Methode dar, die photophysikalischen Eigenschaften und deren Variabilität zwischen einzelnen Emittlern einer Spezies zu untersuchen. Die Kenntnis dieser Variabilität stellt für das Verständnis und die Optimierung von Materialien für optoelektronische Anwendungen eine entscheidende Voraussetzung dar. Ein häufig für die optoelektronischen Eigenschaften eines Materials ausschlaggebender Prozess ist der strahlungslose Energietransfer.

In dieser Arbeit werden Untersuchungen an einzelnen Emittlern verschiedener Proben beschrieben, deren Eigenschaften maßgeblich durch einen solchen Energietransferprozess bestimmt werden. Dabei handelt es sich um eine homologe Reihe von Dyaden mit zwei organischen Chromophoren in unterschiedlichen Abständen,  $\text{Mn}^{2+}$ -dotierte II-IV-Halbleiternanokristalle, CdSe-Nanoplättchen und deren Komplexe mit organischen Farbstoffmolekülen sowie NPB-dotierte PO-T2T-Filme, die eine aktive Schicht von Leuchtdioden darstellen und bei dem die Emission auf einer transienten Wechselwirkung zwischen beiden Molekülen basiert.

Es wurde beobachtet, dass das räumliche Arrangement der Komponenten, zwischen denen der Energietransfer stattfindet einen entscheidenden Faktor für dessen Effizienz darstellt und damit sowohl die spektralen als auch zeitlichen Charakteristika der Emission der untersuchten Proben signifikant beeinflusst. Gleichzeitig wurde für alle Materialien eine nicht vernachlässigbare Variabilität des Arrangements zwischen einzelnen gleichartigen Emittlern festgestellt.

## Abstract

---

Spatially resolved optical spectroscopy is a suitable method for the investigation of the photophysical properties and their variability between single emitters of the same species. Knowledge of this variability is crucial for the understanding and optimization of materials for optoelectronic applications. One frequently deciding process for the optoelectronic properties of a material is the radiationless energy transfer.

In this thesis the investigation of single emitters from different samples with properties highly dependent on energy transfer processes is described. These samples are a homologous series of dyades with two organic dyes in different distances,  $\text{Mn}^{2+}$  doped II-IV-semiconductor nanocrystals, CdSe nanoplatelets and their complexes with different amounts of an organic dye as well as NPB doped PO-T2T thin films, which are an active layer material for light emitting diodes with an emission based on a transient interaction between the two molecular components.

It was shown that the spatial arrangement of the components between which energy transfer occurs is crucial for the energy transfer efficiency and therefore for the spectral and temporal properties of the emission of the investigated samples. Furthermore, a non-negligible variability of the arrangement between different single emitters of the materials was observed.



# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Photophysikalische Prozesse in Einzelphotonenemittern . . . . .	7
2.1.1	Absorption . . . . .	8
2.1.2	Relaxationsprozesse . . . . .	11
2.1.3	Emissionsdynamik . . . . .	16
2.2	Förster-Resonanzenergietransfer . . . . .	23
2.3	Konfokale Fluoreszenz-Mikroskopie . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Experimentelle Aufbauten</b>	<b>31</b>
3.1	Ensemblespektroskopie . . . . .	31
3.2	Konfokale Mikroskopie . . . . .	32
3.2.1	Lasersysteme . . . . .	33
3.2.2	Konfokales Mikroskop . . . . .	34
3.2.3	Konfigurationen . . . . .	42
3.2.4	Messprozedere . . . . .	47
3.2.5	Datenaufbereitung und -analyseverfahren . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Probensysteme und -präparation</b>	<b>55</b>
4.1	PDI-(NDI) <sub>n</sub> -TDI-Dyaden . . . . .	55
4.1.1	Probenpräparation . . . . .	55
4.2	Mn <sup>2+</sup> -dotierte II-VI-Halbleiternanokristalle . . . . .	57
4.2.1	Probenpräparation . . . . .	59
4.3	CdSe-Nanoplättchen . . . . .	60
4.3.1	Probenpräparation . . . . .	61
4.4	NPB-dotierte PO-T2T-Filme . . . . .	64
4.4.1	Probenpräparation . . . . .	65

<b>5</b>	<b>Energietransfer und molekulare Struktur von PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden</b>	<b>69</b>
5.1	Spektroskopische Ensemblecharakterisierung . . . . .	69
5.1.1	Spektrale Charakterisierung . . . . .	69
5.1.2	Fluoreszenz-Zerfälle . . . . .	76
5.1.3	Energietransfereffizienz . . . . .	79
5.1.4	Probenzusammensetzung . . . . .	81
5.2	Untersuchung einzelner Dyaden . . . . .	83
5.2.1	Spektrale Charakterisierung . . . . .	83
5.2.2	Energietransfereffizienz . . . . .	88
5.2.3	Dreidimensionale Orientierung der Chromophore . . . . .	107
5.2.4	Intensitätsdynamik . . . . .	118
<b>6</b>	<b>Mn<sup>2+</sup>-dotierte II-VI-Halbleiternanokristalle</b>	<b>141</b>
6.1	Spektroskopische Ensemblecharakterisierung . . . . .	141
6.1.1	Spektrale Charakterisierung . . . . .	142
6.1.2	Photolumineszenz-Lebenszeiten . . . . .	148
6.2	Untersuchung einzelner Nanokristalle . . . . .	152
6.2.1	Detektion einzelner Nanokristalle . . . . .	153
6.2.2	Spektrale Charakterisierung . . . . .	157
6.2.3	Photolumineszenz-Lebenszeiten . . . . .	164
6.2.4	Intermittierende Photolumineszenzintensität . . . . .	169
<b>7</b>	<b>CdSe-Nanoplättchen und deren Komplexe mit DC-PDI</b>	<b>177</b>
7.1	Spektroskopische Ensemblecharakterisierung . . . . .	177
7.1.1	Spektrale Charakterisierung . . . . .	178
7.1.2	Photolumineszenz-Lebenszeiten . . . . .	191
7.1.3	Quantitative Auswertung des Energietransfers . . . . .	200
7.2	Untersuchung einzelner CdSe-Nanoplättchen . . . . .	209
7.2.1	Spektrale Charakterisierung . . . . .	209
7.2.2	Intermittierende Photolumineszenz-Intensität . . . . .	223
7.2.3	Photolumineszenz-Lebenszeiten . . . . .	225
7.2.4	Photonenstatistik . . . . .	235
7.2.5	Zweiphotonenabsorption . . . . .	249
7.2.6	Kryogene Temperaturen . . . . .	255
<b>8</b>	<b>NPB-dotierte PO-T2T-Filme</b>	<b>269</b>
8.1	Spektroskopische Ensemblecharakterisierung . . . . .	269
8.1.1	Spektrale Charakterisierung . . . . .	269
8.1.2	Photolumineszenz-Lebenszeiten . . . . .	272
8.2	Mikroskopische Charakterisierung . . . . .	275
8.2.1	Lokale Variation der Photolumineszenz-Intensität . . . . .	276
8.2.2	Spektrale Charakterisierung . . . . .	279
8.2.3	Photolumineszenz-Lebenszeiten . . . . .	283
8.2.4	Variation der Filmeigenschaften durch Tempern . . . . .	289

<b>9 Zusammenfassung</b>	<b>295</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>301</b>
<b>A Ensemblezerfallskurvenparameter von CdSe-Nanoplättchen</b>	<b>323</b>
A.1 Probe <b>NPL-A</b> . . . . .	324
A.2 Probe <b>NPL-C</b> . . . . .	325
A.3 Probe <b>NPL-G</b> . . . . .	327
<b>B Verteilung der Anpassungsparameter einzelner CdSe-Nanoplättchen und deren Komplexe mit DC-PDI</b>	<b>329</b>
B.1 Spektrale Charakterisierung . . . . .	329
B.2 Intermittierende Photolumineszenz-Intensität . . . . .	335
B.3 Photolumineszenz-Lebenszeiten . . . . .	338





# 1

## Einleitung

---

Eine der bedeutendsten Errungenschaften in Wissenschaft und Technik der letzten Jahrzehnte stellt die Entwicklung von Methoden dar, die geeignet sind Materialien auf molekularer und sogar atomarer Ebene abzubilden, zu untersuchen und letztlich auch zu manipulieren. Mit dem Rastertunnelmikroskop sowie dem Rasterkraftmikroskop standen in den 1980er Jahren erstmals experimentelle Methoden zur Verfügung, einzelne Oberflächenatome direkt abzubilden.[1][2]

Im selben Zeitraum wurde auch erste optische Methoden zur Untersuchungen einzelner Moleküle entwickelt. Moerner und Kador[3][4][5] konnten 1989 das Absorptionssignal eines einzelnen organischen Moleküls nachweisen. Mithilfe von Modulationstechniken wurden einzelne Pentacen-Moleküle in einer kristallinen Matrix aus *p*-Terphenyl bei kryogenen Temperaturen in flüssigem Helium untersucht. Eine Methodik die zu einer Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Messungen führte und gleichzeitig etwas weniger aufwändige war wurde von Orrit und Bernard[6][7] vorgestellt. Dabei wurde die Fluoreszenz einzelner Moleküle nach einer Anregung mit einem schmalbandigen Laser detektiert. Auch für diese Technik war das Arbeiten bei kryogenen Temperaturen erforderlich, da die Moleküle nur aufgrund der inhomogenen Verteilung der Übergangsfrequenzen und der schmalen Linien des Absorptionsübergangs separiert wurden, was nur bei vernachlässigbarer thermischer Verbreiterung dieser Linien möglich ist.

Wenig später wurden bereits erste Arbeiten zur Beobachtung der Fluoreszenz einzelner organischer Moleküle bei Raumtemperatur veröffentlicht. Dies gelang zunächst in Lösung[8] und wenig später auch an immobilisierten Molekülen[9]. Hierbei wurden die Moleküle in einer sehr geringen Konzentration auf ein Substrat aufgebracht, sodass eine räumliche Separation im Rahmen des Auflösungsvermögens der eingesetzten Nahfeldmikroskopie möglich war.

Der Einsatz der konfokalen Mikroskopie für die Detektion der Photolumineszenz einzelner Emittier war schließlich entscheidend für einen deutlich vereinfachten experimentellen Zugang und somit auch der Verbreitung dieser Analysetechnik.[10][11][12][13] Zusätzlich hat die technische Verbesserung von Lichtquellen, Bauteilen und Detektoren dazu geführt, dass die Sensitivität auch für Standardexperimente hin zur Detektion einzelner emittier-

ter Photonen gesteigert werden konnte. Experimentelle Methoden auf Basis der Techniken zur und Erkenntnisse aus der Untersuchung einzelner Emitter sind inzwischen sowohl in der Chemie als auch in der Physik und der Biologie etabliert.[14][15][16] Für grundlegende Arbeiten sowie darauf basierenden Entwicklungen auf diesem Gebiet wurden Betzig, Hell und Moerner 2014 schließlich mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.[17]

Auf Basis dieser experimentellen Errungenschaften können nun Eigenschaften einzelner Emitter experimentell beobachtet werden. Hierzu ist die optische Spektroskopie als Werkzeug besonderes geeignet, da durch die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie sogar rein quantenmechanische Phänomene untersuchbar sind. Für Einzelphotonenemitter als Quantensysteme können einzelne Zustandsübergänge anhand der Emission beobachtet werden.[20] Auch weisen solche Emitter charakteristische Zeitabstände zwischen der Emission der einzelnen Photonen auf. Diese können nicht beliebig kurz werden, was im Phänomen des Photonen-Antibunchings resultiert.[18] Beim Vorliegen konkurrierenden Zustandsübergänge mit unterschiedlichen Übergangsraten, wie etwa den für organische Moleküle typischen Übergängen in Triplett-Zustände, können auch auf anderen Zeitskalen charakteristische Abhängigkeiten, wie das Photonen-Bunching beobachtet werden.[19] Generell ist die Fluktuation der Emissionsintensität über die Zeit eine hoch relevante Messgröße zur Beobachtung unterschiedlicher Phänomene.

Neben der inhärenten Photophysik von Einzelphotonenemittern spielen auch Wechselwirkungen mit der Umgebung für die beobachtete Emission eine wichtige Rolle. So stellt die Fluoreszenzlebenszeit eine für die Homogenität der Umgebung sensitive Größe dar.[21] Auch sind Veränderungen in der Emissionswellenlänge beziehungsweise im Emissionsspektrum durch äußere Einflüsse möglich.[22][23] Eine sehr einschneidende Wechselwirkung mit der Umgebung stellt das für einzelne Emitter charakteristische Photobleichen dar, bei dem ein Emitter dauerhaft deaktiviert wird, indem eine irreversible Reaktion des Emitters mit der Umgebung auftritt, häufig als Oxidation in einer Reaktion mit Umgebungssauerstoff.[24][25] Auch reversible Reaktionen sind bekannt, bei denen Emitter für Zeitdauern im Bereich von Sekunden deaktiviert werden. Hierbei sind oft Ladungstransferprozesse beteiligt. Dieses damit verbundene Photoblinken wird auch für organische Farbstoffe beobachtet[26][27][31], ist jedoch besonders charakteristisch für Halbleiternanokristalle[28][29][30].

Durch Wechselwirkungen zwischen Emittlern kann darüber hinaus das Phänomen des Energietransfers auftreten. Hierbei wird ein Teil der elektronischen Anregungen eines Systems strahlungslos an ein anderes System übertragen. Für diesen auf Coulomb-Wechselwirkungen basierenden Energietransfer ist eine Überlappung der Absorptions- und Emissionsspektren der beteiligten Emitter erforderlich, ebenso wie eine ausreichende räumliche Nähe und geeignete Orientierung. Diese Art der Wechselwirkung wird auch als Fluoreszenzresonanzenergietransfer bezeichnet und kann im Rahmen der Förster-Theorie beschrieben werden.[32][33, S. 11 ff.] Durch Charakterisierung des Energietransfers können Systeme detailliert untersucht werden, in dem einzelne Emitter als Sonden für Abstände oder Orien-

tierungen auf molekularer Ebene dienen. Dies wird häufig in der Untersuchung farbstoffmarkierter Proteine ausgenutzt.[22][23][34] Im Rahmen der Photosynthese kommt diese Art der Wechselwirkung auch in der Natur vor. Nach diesem Vorbild werden auch maßgeschneiderte Systeme synthetisch hergestellt, in denen der strahlungslose Energietransfer für deren Photophysik entscheidend ist.[35][36][37] Hierbei sind Systeme mit mehreren chemisch verbundenen Farbstoffsystemen zu nennen, die als Multichromophore bezeichnet werden.[38][39][40] Aber auch Hybride aus organischen und anorganischen Einzelphotonenemittern, bei denen der Energietransfer die Eigenschaften des Materials bestimmt, können gezielt dargestellt werden.[41][42][43] Insbesondere auf dem Forschungsgebiet der Leuchtdioden und der Photovoltaik mit und ohne Beteiligung organischer Materialien spielen Energietransferprozesse eine entscheidende Rolle für die Leistung, Effizienz und Haltbarkeit der hergestellten Bauteile.[44][45][46][47]

Diese sich mit dem zuvor beschriebenen Energietransfer zwischen einzelnen Molekülen und nanoskopischen Materialien beschäftigende Arbeit ist wie folgt gegliedert. Zunächst werden in Kapitel 2 einige theoretische Grundlagen vorgestellt. Darauf folgend ist Kapitel 3 den Aufbauten und Methoden für die Durchführung und Auswertung der Experimente gewidmet, mit denen die in dieser Arbeit dargestellten Resultate erzielt wurden. Anschließend werden in Kapitel 4 die untersuchten Probensysteme sowie deren Präparation für die durchgeführten Experimente vorgestellt. Diese sind PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden, Mn<sup>2+</sup>-dotierte II-VI-Halbleiternanokristalle mit Kern-Schale-Struktur, CdSe-Nanoplättchen und deren Komplexe mit dem Farbstoff DC-PDI in unterschiedlicher Anzahl sowie NPB-dotierte PO-T2T-Filme als organische Halbleiter. Die Resultate zu jedem dieser vier Probensysteme sind in separaten Kapiteln dargestellt (Kap. 5 – 8). Jedes dieser Kapitel beginnt mit den Resultaten der spektroskopischen Ensemblecharakterisierung, wobei hierunter je nach Probe Untersuchungen von Absorption und stationärer sowie polarisations- und zeitaufgelöster Emission in Lösung sowie in Polymermatrizen fallen. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchung einzelner Emitter dargestellt und diskutiert. In Kapitel 8 bezieht sich dieser Teil auf die mikroskopischen und damit orts aufgelösten Untersuchungen, bei denen jedoch stets ein Subensemble der Moleküle simultan untersucht wurde. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung (Kap- 9), in der alle Resultate kurz und übersichtlich zusammengetragen sind.

Im Folgenden werden die grundlegenden Eigenschaften sowie die Bedeutung der vier untersuchten Probensysteme kurz vorgestellt. Dabei werden auch die Untersuchungen motiviert und entsprechend die jeweiligen Fragestellungen dargestellt.

Bei den PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden handelt es sich um organische Moleküle mit den zwei Chromophoren Perylenediimid (PDI) und Terrylenediimid (TDI), welche ein Energietransferpaar bilden.[48] Aufgrund der variablen Anzahl von Wiederholeinheiten ( $n = 1, 2, 3$ ) der Brücke aus Naphthalindiimid (NDI), mit der die Chromophore verknüpft sind, können gleichartige Moleküle mit unterschiedlichem Abstand zwischen den Chromophoren

untersucht werden. Es wird erwartet, dass die unterschiedlichen Dyaden den Bereich von effizientem bis zu schwachem Energietransfer abdecken.[32][49] Aufgrund der chemischen Struktur der Brücke wird von einer vergleichsweise hohen Steifheit dieser ausgegangen.

Die Dyaden sind somit potentiell als wohldefinierte Referenzsysteme für Energietransferuntersuchungen und Abstände auf molekularer Skala geeignet. Für diesen Einsatz muss jedoch die Effizienz des Energietransfers und dessen Variabilität für die verschiedenen Dyaden präzise charakterisiert werden. Aufgrund der unterschiedlichen Energietransfereffizienzen der verschiedenen Dyaden wurden unterschiedliche methodische Ansätze mit jeweils unterschiedlichen korrespondierenden Messungenauigkeiten gewählt.[33, S. 443 – 472][49] Des Weiteren muss die erwartete Steifheit der Struktur experimentell durch die Untersuchung der Konformation einzelner Dyaden überprüft werden, wozu die relative räumlichen Lage der Übergangsdipolmomente von Absorption und Emission zueinander bestimmt wurde.[33, S. 775 – 779][50] Für den Einsatz als Referenzsystem ist auch das Auftreten weiterer photophysikalischer Prozesse relevant, die gegebenenfalls als Störung auftreten können. Entsprechend wurde auch eine Charakterisierung von zeitlichen Fluktuationen der Emissionsintensität durchgeführt.

Im Bereich der Optoelektronik sind intelligente beziehungsweise schaltbare Materialien für diverse Anwendungen erforderlich.[51] Halbleiternanokristalle (NCs) stellen hierbei eine interessante Materialklasse dar, da ihre optischen Eigenschaften und davon insbesondere die Emissionswellenlänge aufgrund des Größenquantisierungseffekts während der Synthese eingestellt werden können.[52] Durch Dotierung können die Eigenschaften der NCs noch weiter modifiziert beziehungsweise manipuliert werden.[53]

Bei den in dieser Arbeit untersuchten, mit  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen dotierten II-VI-Halbleiternanokristallen, handelt es sich um Systeme, in dem ebenfalls Energietransferprozesse eine wichtige Rolle spielen. Die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen sind optisch nur äußerst schwach direkt anregbar, während die NCs einen hohen Absorptionsquerschnitt aufweisen. Per Energietransfer können die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in den NCs jedoch trotzdem effizient angeregt werden. Die Emissionsprozesse der Exzitonen des Halbleitermaterials der NCs und des  ${}^4\text{T}_1 \longrightarrow {}^6\text{A}_1$ -Übergangs der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen können anhand der unterschiedlichen Emissionswellenlängen getrennt betrachtet werden, wobei die Emission der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen im roten und die der NCs im blauen und grünen Spektralbereich liegt. Auch zeigen die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen eine Lumineszenz-Lebenszeit auf einer Zeitskala von Mikro- bis zu Millisekunden während die Lumineszenz der Exzitonen des Halbleitermaterials nach einigen Nanosekunden abklingt.[53][54][55] Durch diese Zeitdiskrepanz ist es unter Ausnutzung von Sättigungseffekten möglich, das Verhältnis der Emissionsprozesse zu steuern und somit die Emissionsfarbe optisch zu manipulieren.[56] Ebenfalls ist eine Änderung der Emissionsspektren der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen unter Gitterverzerrungen der Nanokristalle zu erwarten, was eine Abhängigkeit der Emission vom Umgebungsdruck indiziert.[57] Für die Nutzung dieser Effekte als Sensoren muss die Photophysik dieser dotierten Nanokristalle jedoch detailliert charakterisiert und ver-

standen werden. Insbesondere das für NCs charakteristische Photoblinken wurde dabei untersucht, da es für Anwendungen potentiell hinderlich ist.[28][29] Auch die Variabilität des Dotierungsgrades stellt eine für Anwendungen wesentliche Größe dar, sodass diese ebenfalls diskutiert wird.

Neben Halbleiternanokristallen wurden auch Halbleiternanoplättchen (NPLs) aus CdSe untersucht, bei denen es sich um eine erst kürzlich beschriebene Materialklasse handelt. NPLs werden als quasi zweidimensionale Materialien bezeichnet, da in einer räumlichen Dimension ein starkes Confinement vorliegt, durch das auch die photophysikalischen Eigenschaften maßgeblich bestimmt werden. So weisen die Emissionsspektren von NPLs unabhängig von ihrer lateralen Ausdehnung schmale Emissionsbanden auf, deren spektrale Lage nur unwesentlich variiert.[58][59] Durch die signifikante laterale Ausdehnung liegt für die NPLs jedoch ein hoher Absorptionsquerschnitt vor, was sie zu interessanten Materialien für optische Anwendungen macht. Darüber hinaus sind Exzitonen in diesen Materialien weniger eingeschränkt als in Nanopartikeln, wobei deren Ausdehnung und Diffusion ebenso wie das Auftreten von Bi- und Multiexzitonen in der Literatur aktuell kontrovers diskutiert wird.[60][61][62][63]

In dieser Arbeit wurden spektroskopische Charakteristika der NPLs untersucht. Hierbei wird insbesondere auch die Variabilität der Eigenschaften zwischen NPLs aus unterschiedlichen Ansätzen gleichartiger nasschemischer Synthesen diskutiert, was für potentielle Anwendungen von hoher Bedeutung ist. Die Photonenstatistik der Emission wurde charakterisiert, um Eigenschaften der Exzitonen und von Multiexzitonen zu ermitteln. Die Möglichkeit der Anregung einzelner NPLs mittels Zweiphotonenabsorption wurde ebenfalls untersucht, da der hohe Absorptionsquerschnitt diese Anregungsmöglichkeit potentiell begünstigt. Eine Anregbarkeit durch infrarote Strahlung eröffnen weitere Anwendungsmöglichkeiten, zum Beispiel im Bereich der Energiegewinnung oder in der biologischen Markierung.[64][65][66][67] Mittels begleitender Experimente bei kryogenen Temperaturen wurden weitere Charakteristika bezüglich der bisher genannten photophysikalischen Eigenschaften ermittelt.

Durch das Aufbringen von Farbstoffmolekülen des Farbstoffs DC-PDI auf die NPLs kann ein Hybridsystem dargestellt werden, in dem Energietransfer zwischen NPLs und Farbstoffen die Eigenschaften signifikant verändert. Insbesondere kann die Effizienz dieses Prozesses durch die Farbstoffbelegungsichte eingestellt werden.[68] In dieser Arbeit wurden solche Hybride untersucht, um deren photophysikalische Eigenschaften zu charakterisieren. Darüber hinaus wurden anhand der Charakteristika des Energietransfers grundlegende Erkenntnisse bezüglich der Ausdehnung der Exzitonen in den NPLs gewonnen.

Insbesondere aufgrund der einfacheren und flexibleren Verarbeitung und den damit verbundenen geringen Produktionskosten und größeren Einsatzmöglichkeiten stellen organi-

sche Leuchtdioden ein weiterhin hochaktives Forschungsfeld dar, dessen Resultate gleichzeitig bereits Einzug in Anwendungsprodukte gefunden haben.[69][70]

NPB-dotierte PO-T2T-Filme stellen organische Halbleiter dar, die als aktive Schicht in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden können. Diese Materialkombination zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass die Emission von Exciplexen ausgeht. Dies sind Emitter, die aus einem NPB und einem PO-T2T-Molekül bestehen und nur im angeregten Zustand existieren. In diesen Emittern ist der so genannte reverse ISC-Prozess thermisch möglich. Dadurch können Anregungen des Triplett-Zustands, die bei elektrischer Anregung 75% aller Anregungen ausmachen, nach dem reversen ISC-Prozess ebenfalls zur Photonenemission beitragen, was die Effizienz der organischen Leuchtdioden drastisch erhöht.[71][72][73]

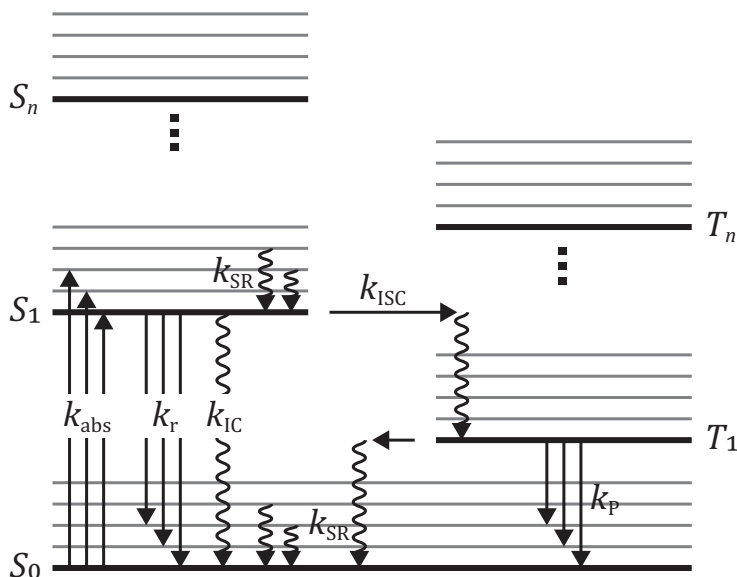
Die spektroskopische sowie orts aufgelöste Untersuchung dieser Filme soll dazu beitragen, die physikalischen Prozesse in diesen Materialien besser zu verstehen sowie insbesondere die Variabilität der Eigenschaften auf einer mesoskopischen Skala zu berücksichtigen. Durch dieses Verständnis kann eine Verbesserung der Materialeigenschaften, insbesondere der Effizienz der gewünschten Lumineszenz-Prozesse erzielt werden. Dies bezieht sich auch auf den reversen ISC-Prozess, der für das untersuchte Material charakteristisch ist. Als eine Möglichkeit, die Filmeigenschaften zu verändern, wurde das Tempern der Filme und der Einfluss dieser Behandlung auf die Eigenschaften untersucht.

# 2

In diesem Kapitel sind einige theoretische Grundlagen zusammengestellt, die das Verständnis der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Experimente und Resultate unterstützen. Dazu wird zunächst ein einfaches Modell zur Beschreibung der photophysikalischen Prozesse eines einzelnen Emitters vorgestellt. Im Rahmen dieses Modells können sowohl energetische Überlegungen als auch solche zur zeitlichen Dynamik motiviert und durchgeführt werden. Anschließend wird auf mögliche Wechselwirkungen zwischen solchen Emittlern eingegangen, wobei der Fokus auf dem strahlungslosen Energietransfer und spezieller der Förster-Theorie liegt. Abschließend werden einige fundamentale Aspekte der konfokalen Mikroskopie unter dem Gesichtspunkt der Detektion einzelner Emittler beschrieben.

### 2.1 Photophysikalische Prozesse in Einzelphotonenemittern

Eine übersichtliche Darstellung der energetischen Zustände und möglichen Übergänge zwischen diesen für einen einzelnen Emittlern bietet das Jabłoński-Termschema (Abb. 2.1). Es basiert auf der Auftragung elektronischer Zustände als horizontale Linien mit den zugehörigen Schwingungszuständen  $\nu_i$  als dünnere Linien entlang einer vertikalen Energieskala. Bei den elektronischen Zuständen wird zwischen Singulett-Zuständen  $S_0, S_1, \dots, S_n$  und Triplett-Zuständen  $T_1, T_2, \dots, T_n$  unterschieden. Übergänge zwischen den Zuständen werden durch Pfeile dargestellt, welchen jeweils die zugehörige Übergangsrates  $k_i$  annotiert ist. Übergänge unter Beteiligung von Photonen, strahlende Übergänge, werden durch gerade Pfeile, nicht-strahlende Übergänge ohne Beteiligung von Photonen als gewellte Pfeile dargestellt.[33, S. 3 ff.] Jabłoński-Termschemata werden in der Regel zur Beschreibung von organischen Farbstoffmolekülen eingesetzt, entsprechend orientiert sich die folgende Beschreibung an diesem Typ. Die grundlegenden Überlegungen können zum Teil auch auf andere Emittler übertragen werden, wobei dann häufig auch Zustände anderer Multiplizität beteiligt sind. Zur Beschreibung von Halbleiternanokristalle sind Jabłoński-Termschemata jedoch weniger gut geeignet.



**Abbildung 2.1:** Jabłoński-Termschema mit den verschiedenen elektronischen Zuständen  $S_i$  und  $T_i$  als schwarze Linien mit zugehörigen Schwingungszuständen als graue Linien. Exemplarisch sind einige Übergänge mit zugehörigen Raten angegeben. Nach [33, S. 3ff.].

### 2.1.1 Absorption

Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch eine Substanz kann durch das Lambert-Beer'sche-Gesetz beschrieben werden. Es beschreibt die Abschwächung der auf die Probe treffenden Strahlung in Form der Extinktion  $E(\nu)$ , welche sich aus dem Verhältnis der Intensität der einfallenden und austretenden Strahlung  $I_0$  beziehungsweise  $I$  als

$$E(\nu) = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\nu) \cdot c \cdot d \quad (2.1)$$

ergibt. Sind Streuung, Beugung und Reflexion vernachlässigbar, so entspricht die Extinktion der Absorbanz. Neben der molaren Konzentration  $c$  und der Wegstrecke der Strahlung durch die Probe  $d$  hängt die Extinktion vom molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon(\nu)$  ab. Dieser beschreibt die Eigenschaft einer Substanz, elektromagnetische Strahlung einer bestimmten Frequenz  $\nu$  zu absorbieren.[74, S. 315 f.][75, S. 432 f.][76, S. 40 f.]

Bereits das Jabłoński-Termschema in Abbildung 2.1 legt nahe, dass nur Photonen bestimmter Energie absorbiert werden können. Emitter liegen bei Raumtemperatur häufig im Schwingungsgrundzustand  $\nu_0$  des elektronischen Grundzustands  $S_0$  vor. Mit der thermischen Energie bei Raumtemperatur ( $k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ) ist die Besetzung von höheren Schwingungszuständen entsprechend der der Besetzungswahrscheinlichkeit zugrunde liegenden Boltzmann-Verteilung dann vernachlässigbar, da hier Energiedifferenzen von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  vorliegen.[75, S. 80 f.][77][78, S. 217 f.] Bestimmte organische Farbstoffe wie Porphyrine oder Rylene weisen hingegen geringere Abstände zwischen den Schwin-



gungszuständen des elektronischen Grundzustands auf, sodass für diese bei Raumtemperatur entsprechend der Boltzmann-Verteilung nicht ausschließlich der Schwingungsgrundzustand besetzt ist.[79][80]

Eine Anregung in einen energetisch höher liegenden Zustand kann durch die Absorption eines Photons mit passender Energie

$$E_{\text{Ph}} = h\nu_{\text{Ph}} \quad (2.2)$$

beziehungsweise entsprechender Frequenz  $\nu_{\text{Ph}}$  erfolgen. Energie und Frequenz sind durch das Planck'sche Wirkungsquantum  $h$  verknüpft. Passend bedeutet, dass die Energie des Photons dem Energieabstand zwischen den Zuständen entspricht. Aufgrund dieser Bedingung ist bereits eine Abhängigkeit der Extinktion von der Frequenz gegeben.[75, S. 249]

Zur genaueren Beschreibung des Absorptionsübergangs kann die eingestrahlte elektromagnetische Welle als oszillierende Störung eines quantenmechanischen Systems aufgefasst werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass das System nach einer Zeit  $t$  aus seinem Anfangszustand  $i$  in einen Zustand  $f$  übergegangen ist, ergibt sich danach als

$$P_f(t) = \frac{2\pi E^2 |\mu_{fi}|^2}{h^2 (\nu_{fi} - \nu)} \sin^2 [\pi (\nu_{fi} - \nu) t] \quad (2.3)$$

mit der elektrischen Feldstärke  $E$  und der Frequenz  $\nu$  der Störung sowie der Frequenz entsprechend der Energiedifferenz der Zustände  $i$  und  $f$   $\nu_{fi}$ . Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs hängt somit von der Differenz der Frequenzen  $\nu_{fi}$  und  $\nu$  ab. Verschwindet diese Differenz so liegt der Grenzfall der resonanten Anregung des Systems durch die Störung vor.[74, S. 500 – 509][81, S. 197 – 203 und S. 537 f.]

Die Wahrscheinlichkeit in Gleichung 2.3 hängt darüber hinaus vom Übergangsdipolmoment

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \boldsymbol{\mu} \Psi_i d\tau \quad (2.4)$$

ab, welches die Wellenfunktionen der beiden Zustände  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  über den elektrischen Dipoloperator  $\boldsymbol{\mu}$  verknüpft. Das Übergangsdipolmoment ist somit ein Maß für die Wechselwirkung zwischen elektrischem Feld und Molekül und muss für das Auftreten eines Übergangs nach Gleichung 2.3 von 0 verschieden sein.[81, S. 201]

Überträgt man diesen Ansatz für einen Übergang in einen einzigen Zustand  $f$  nun auf ein Kontinuum von Zuständen mit der Zustandsdichte  $\rho(h\nu_{fi})$  und berücksichtigt weiter, dass die Übergangsrate  $W = \frac{dP}{dt}$  das Zeitdifferential der Übergangswahrscheinlichkeit ist, ergibt sich

$$W = \frac{2\pi^3 E^2 |\mu_{fi}|^2}{h} \rho(h\nu_{fi}) \quad (2.5)$$

daraus.[78, S. 220 f.][81, S. 199 f.] Dieser Zusammenhang zwischen Übergangsrate, Feldstärke und Übergangsdipolmoment in Gleichung 2.5 wird als *Fermis Goldene Regel* bezeichnet.[81, S. 200][82, S. 142] Die Übergangsrate ist hierbei proportional zur Intensität der entsprechenden Spektrallinie.[81, S. 200 f.]

Aufgrund der sich ändernden Stärke der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und Atomkernen eines Moleküls bei einem elektronischen Übergang ist ein solcher mit vibratorischen Übergängen verknüpft. Diese kombinierten Übergänge werden auch als vibronische Übergänge bezeichnet. Die Betrachtung kann mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips erfolgen, welches die Beschreibung der Übergänge bei festen Kernkoordinaten entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung vorsieht. Durch die im Vergleich zu den Elektronen deutlich größere Masse der Atomkerne sind diese deutlich träger, womit die Annahme fester Koordinaten auf der Zeitskala eines elektronischen Übergangs gerechtfertigt wird.[81, S. 386 – 389]

Auf Basis dieser Näherung kann das Überlappungsintegral

$$S(\nu', \nu) = \int \Psi_{\nu'}^*(R) \Psi_{\nu}(R) d\tau \quad (2.6)$$

zwischen den vibratorischen Zuständen in ihren jeweiligen elektronischen Zuständen erhalten werden. Die entsprechenden Zustände werden dabei als Schwingungswellenfunktionen  $\Psi_{\nu'}$  und  $\Psi_{\nu}$  in Abhängigkeit der Kernkoordinaten  $R$  angegeben. Die relativen Intensitäten der einzelnen vibronischen Übergängen sind proportional zum Betragsquadrat des jeweiligen Überlappungsintegrals, das als Franck-Condon-Faktor  $|S(\nu', \nu)|^2$  bezeichnet wird.[76, S. 55 f.][78, S. 306 f.][81, S. 386 – 389]

Durch Vergleich des Energieflusses kann ein Bezug zwischen der makroskopischen Beschreibung der Absorption nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gl. 2.1) und der quantenmechanischen Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeit (Gl. 2.3) hergestellt werden. Demnach ist das frequenzgewichtete Integral des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten einer Absorptionsbande, die so genannte integrale Absorption

$$\int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu = \frac{\pi N_A \log_{10}(e)}{3c\varepsilon_0\hbar} |\mu_{fi}|^2 \quad (2.7)$$

proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments. Die Proportionalitätskonstante ergibt sich dabei aus den Naturkonstanten Avogadro-Konstante  $N_A$ , Lichtgeschwindigkeit  $c$ , elektrische Feldkonstante  $\varepsilon_0$  sowie dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum  $\hbar$  und der Umrechnung des Logarithmus zur Basis 10 in den natürlichen Logarithmus mit der Eulerschen Zahl  $e$  durch  $\log_{10}(e)$ . Der Faktor  $1/3$  resultiert darüber hinaus aus der zufälligen räumlichen Orientierung der Emitter in einem Ensemble, da typische Emitter häufig als eindimensionale elektrische Dipole beschrieben werden können.[81, S. 538 ff.]

Durch Übertragung des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten auf den molekularen Absorptionsquerschnitt

$$\sigma(\nu) = \frac{\varepsilon(\nu)}{N_A \log_{10}(e)} \quad (2.8)$$

kann ein weiterer Bezug zu einer molekularen Größe hergestellt werden. Davon ausgehend kann die Anregungsrate eines einzelnen Moleküls zu

$$k_{\text{abs}}(\nu) = \frac{\sigma(\nu)I(\nu)}{h\nu} \quad (2.9)$$

abgeschätzt werden, wobei  $I(\nu)$  die Intensität der Anregung am Ort des Moleküls angibt. Diese Anregungsrate ist von der Dauer des Absorptionsvorgangs zu unterscheiden, die typischerweise in der Größenordnung von  $10^{-15}$  s liegt.[33, S. 5][74, S. 315 – 318][78, S. 332 f.]

### 2.1.2 Relaxationsprozesse

Entsprechend des Franck-Condon-Prinzips (s. 2.1.1) befindet sich ein Emitter nach der Anregung durch Bestrahlung und dem damit verbundenen vibronischen Übergang in einem elektronisch und vibratorisch angeregten Zustand. Wie durch das Jabłoński-Termschema (Abb. 2.1) dargestellt, sind ausgehend von diesem angeregten Zustand verschiedene Relaxationsprozesse möglich.

In den meisten Fällen erfolgt zunächst eine Relaxation der vibratorischen Anregung, die so genannte Schwingungsrelaxation (SR). Hierbei geht der Emitter strahlungslos in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands über. Typische Raten der Schwingungsrelaxation liegen für organische Moleküle in der Größenordnung von  $k_{\text{SR}} \geq 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . [33, S. 7] Aufgrund der deutlich kleineren Raten der übrigen Relaxationsprozesse sind die Schwingungsrelaxationsprozesse typischerweise abgeschlossen, bevor andere Relaxationsprozesse einsetzen. Da die weiteren Prozesse somit aus dem vibratorischen Grundzustand des elektronisch angeregten Zustands heraus stattfinden, sind etwaige darauffolgende Emissionsprozesse unabhängig von der Energie der Anregung, die in den elektronisch angeregten Zustand geführt hat. Dieses zeitliche Verhalten sowie die daraus resultierenden Eigenschaften für Emissionsspektren sind auch als *Kashas Regel* bekannt.[33, S. 5 ff.][74, S. 305 – 308][83]

Ein weiterer strahlungsloser Relaxationsprozess ist die innere Umwandlung (*engl.* internal conversion, IC). Hierbei findet ein isoenergetischer Übergang zwischen einem höheren und einem niedrigeren elektronischen Zustand statt. Der höhere elektronische Zustand ist entsprechend Kaschas Regel mit dem niedrigsten vibratorischen Zustand assoziiert, während der niedrigere elektronische Zustand mit einem höheren vibratorischen Zustand assoziiert ist, sodass die beiden vibratorischen Zustände gleiche Energie aufweisen. Bei der inneren Umwandlung ändert sich die Multiplizität, also der Spinzustand der Elektronen, nicht.[33, S. 5 – 8][76, S. 63 – 66]

Aufgrund der, im Vergleich zum energetischen Abstand zwischen  $S_0$  und  $S_1$ , geringeren Energiedifferenz zwischen höheren elektronisch angeregten Zuständen, findet die innere Umwandlung zwischen diesen Zuständen in organischen Chromophoren mit Zeitkonstanten der Größenordnung  $k_{\text{IC}} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$  ähnlich schnell statt, wie die Schwingungsrelaxation.[76, S. 65] Auch die daraus resultierende schnelle Relaxation von höheren elektronisch angeregten Zuständen in den Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  wird häufig zu *Kashas Regel* hinzugezählt. Diese zeitliche Vorlagerung von IC vor weiteren Relaxationsprozessen

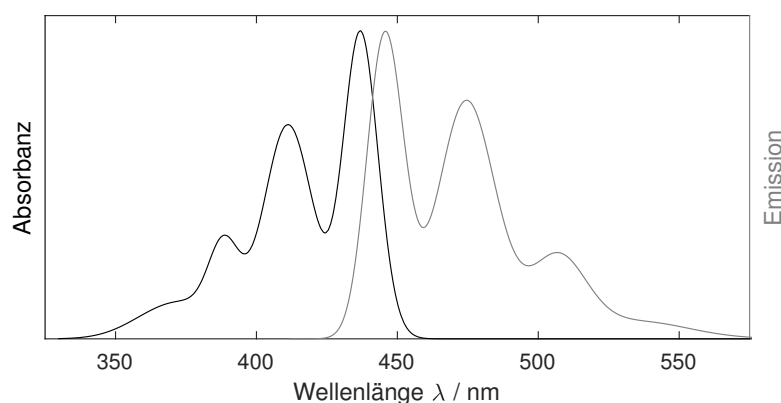
gilt jedoch nicht für den ersten elektronisch angeregten Zustand, wo weitere Relaxationsprozesse zum hier langsameren IC in Konkurrenz stehen.[33, S. 5 – 8][76, S. 63 – 66]

Neben dem IC sind auch strahlungslose, isoenergetische Übergänge unter Änderung der Multiplizität möglich. Diese Übergänge werden als Interkombination (*engl.* intersystem crossing, ISC) bezeichnet. Aufgrund der auf die Anregungen folgenden schnellen Relaxation in den  $S_1$ -Zustand, ist der wichtigste ISC-Übergang für organische Farbstoffe der von  $S_1$  nach  $T_1$ , wobei es zur Spinumkehr kommt (Abb. 2.1). Die Raten dieses ISC liegen in einem weiten Bereich von  $k_{\text{ISC}} \sim 10^4 - 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , wobei diese wegen der Spinumkehr und der geringen Spin-Bahn-Kopplung bei diesen Farbstoffen um bis zu sechs Größenordnungen langsamer sind, als vergleichbare IC-Übergänge. Aufgrund der auch für Triplett-Zustände schnellen Schwingungsrelaxation, finden weitere Relaxationsprozesse nach einem ISC in der Regel aus dem Schwingungsgrundzustand des  $T_1$  heraus statt.[33, S. 5][75, S. 492 ff. und S. 847][76, S. 66]

Ausgehend von einem System, das über die bisher beschriebenen Relaxationsprozesse im vibratorischen Grundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands  $S_1$  vorliegt, ist auch eine strahlende Relaxation möglich. Dieser Relaxationsprozess, der unter Aussendung eines Photons der Energie  $h\nu_F$  und Erhalt der Multiplizität stattfindet, wird als Fluoreszenz bezeichnet. Typische Übergangsraten für diese radiative Relaxation liegen in organischen Farbstoffen in Bereich von  $k_r \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ . [33, S. 5] Fluoreszenzübergänge können in die verschiedenen vibratorischen Niveaus des elektronischen Grundzustands  $S_0$  stattfinden. Darauf folgt dann erneut die Relaxation in den Schwingungsgrundzustand über Schwingungsrelaxation. Die Wahrscheinlichkeit für die Übergänge in die verschiedenen vibratorischen Niveaus kann in Analogie zum Franck-Condon-Prinzip der Absorption (s. 2.1.1) betrachtet werden, da die verschiedenen Zeitskalen von Elektronen- und Kernbewegungen auch für die Fluoreszenzrelaxation gelten. Der Überlapp muss nun zwischen dem Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands und dem elektronischen Grundzustand betrachtet werden.[33, S. 5 ff.][75, S. 492 ff.][76, S. 66][81, S. 396 – 399]

Aus dieser Tatsache resultiert die häufig zu beobachtende Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum von organischen Farbstoffen, wie sie am Beispiel von Perylen in Abbildung 2.2 zusammen mit klar abgegrenzten Banden der einzelnen Schwingungszustände zu erkennen ist.[84, S. 400]

Die jeweiligen Energiedifferenzen zwischen den sich nach der Spiegelsymmetrie entsprechenden Übergängen können aus dem Jabłoński-Termschema (Abb. 2.1) abgeleitet werden. Darüber hinaus ist jedoch auch eine energetische Verschiebung zwischen Absorption und Emission unter ausschließlicher Beteiligung der Schwingungsgrundzustände von  $S_0$  und  $S_1$  zu beobachten (Abb. 2.2). Dieser als Stokes-Verschiebung bezeichnete Effekt kann auf die verzögerte Einstellung der Gleichgewichtsstruktur der beteiligten Zustände im Rahmen des Franck-Condon-Prinzips zurückgeführt werden. Während der Absorption



**Abbildung 2.2:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Perylen in Benzol. Digitalisiert aus [84, S. 400].

sind die Kernkoordinaten näherungsweise fest, sodass auf die Absorption eine Einstellung des Gleichgewichtszustands von Kernen und Elektronen folgt. Die Energie des angeregten Zustands sinkt hierbei ab. Gleiches gilt für die Emission, sodass durch die nachgelagerte Einstellung der Gleichgewichtsstruktur ein Energieunterschied zwischen Absorption und Emission auftritt. Zusätzlich kann aufgrund der veränderten elektronischen Struktur eine Veränderung der Anordnung und Orientierung von Molekülen in der Umgebung des Emitters zu diesem Effekt beitragen. Dieser als Lösemittelrelaxation bezeichnete Effekt findet in Lösung typischerweise auf einer Zeitskala von  $\sim 10^{-10}$  s statt, ist jedoch stark abhängig von der Polarität des jeweiligen Lösemittels.[33, S. 12] Die Stärke der Stokes-Verschiebung kann daher Informationen über die Ähnlichkeit der elektronischen Strukturen beteiligter Zustände liefern.[33, S. 5 ff.][76, S. 341 und S. 510][81, S. 396 – 399][85]

Eine Relaxation aus dem Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  ist ebenso strahlungslos über die bereits beschriebenen Prozesse IC und Schwingungsrelaxation möglich. Ebenso wird  $S_1$  durch einen ISC strahlungslos depopuliert. Der Vergleich der Relaxation durch Fluoreszenz und der strahlungslosen Relaxation führt zur Definition der Fluoreszenzquanteneffizienz  $\Phi_F$  als Verhältnis von per Fluoreszenz emittierten zu absorbierten Photonen. Ebenso kann

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.10)$$

über die Raten der beteiligten Prozesse ausgedrückt werden. Dabei werden die Raten der strahlungslosen Prozesse häufig zur nicht-radiativen Rate  $k_{nr} = k_{IC} + k_{ISC} + k_Q$  zusammengefasst. Die Rate  $k_Q$  beschreibt hierbei weitere mögliche Deaktivierungsprozesse, etwa durch Stöße mit anderen Molekülen oder dem Lösemittel, die als Quenching (*dt.* Fluoreszenzlöschung) bezeichnet werden.[33, S. 8 – 12][75, S. 848 – 851]

Analog zur Deaktivierung von  $S_1$  kann auch der durch ISC populierte Zustand  $T_1$  sowohl strahlungslos als auch strahlend relaxieren. Aufgrund der typischerweise niedrigeren Energie von  $T_1$  im Vergleich zu  $S_1$  (Abb. 2.1) kann eine strahlungslose Deaktivierung per

ISC nach  $S_0$  nur unter Spinumkehr stattfinden. Diesem Übergang schließt sich die übliche Schwingungsrelaxation an. Auch der strahlende Übergang nach  $S_0$  findet unter Spinumkehr statt. Dieser Übergang unter Aussendung eines Photons mit der Energie  $h\nu_P$  wird als Phosphoreszenz bezeichnet und findet, aufgrund der notwendigen Spinumkehr mit Raten von  $k_P = 10 - 10^6 \text{ s}^{-1}$  langsamer als die Fluoreszenz statt.[33, S. 5][75, S. 494 f. und S. 847]

### 2.1.2.1 Fluoreszenzlebenszeit

Die strahlende Rate kann nach Strickler und Berg aus dem Absorptionsspektrum des Ensembles nach

$$k_r = 2.88 \cdot 10^{-9} n^2 \langle \tilde{\nu}_F^{-3} \rangle^{-1} \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (2.11)$$

berechnet werden. Hierbei entspricht  $n$  dem Brechungsindex des Mediums und das Integral der integralen Absorption nach Gleichung 2.7. Die Größe  $\langle \tilde{\nu}_F^{-3} \rangle^{-1}$  kann aus dem Fluoreszenzspektrum mit der Intensität  $I(\tilde{\nu})$  in Abhängigkeit der Energie in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  nach

$$\langle \tilde{\nu}_F^{-3} \rangle^{-1} = \frac{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu}) \cdot \tilde{\nu}^{-3} d\tilde{\nu}} \quad (2.12)$$

bestimmt werden. Es handelt sich hierbei also um eine gewichtete, gemittelte integrale Fluoreszenz.[86]

Die so aus der radiativen Rate erhaltene Lebenszeit  $\tau_n = \frac{1}{k_r}$  wird als natürliche Lebenszeit bezeichnet. Davon unterschieden wird die Fluoreszenzlebenszeit mit der zugehörigen Rate, welche die Zeit beschreibt, die sich ein Fluorophor nach einer Anregung im Mittel in seinem angeregten Zustand befindet. Hierbei spielen also auch alle Depopulationsprozesse, welche nicht in der Emission von Strahlung resultieren, eine Rolle. Diese experimentell direkt zugängliche Fluoreszenzlebenszeit wird nach

$$\tau_F = k_F^{-1} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2.13)$$

bestimmt. Durch Vergleich mit Gleichung 2.10 kann durch

$$\tau_n = \frac{\tau_F}{\Phi_F} \quad (2.14)$$

eine Beziehung zwischen Fluoreszenzquanteneffizienz sowie natürlicher und Fluoreszenzlebenszeiten hergestellt werden. Bei einer Quanteneffizienz von  $\Phi_F = 1$ , was die Abwesenheit aller strahlungslosen Relaxationsprozesse impliziert, entsprechen sich die natürliche und die Fluoreszenzlebenszeit.[33, S. 8 ff.]

Die Fluoreszenzlebenszeit beschreibt die mittlere Verweildauer des Fluorophors im angeregten Zustand. Hiermit ist zunächst keine Aussage über das tatsächliche dynamische Verhalten der Emission getroffen. Es handelt sich entsprechend der Zerfallsreaktion



um einen Prozess mit einer Kinetik 1. Ordnung. Wird also die Fluoreszenzintensität  $I(t)$  einer Probe in Abhängigkeit der Zeit  $t$  beobachtet, so ergibt sich ein exponentieller Verlauf nach

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(-k_F \cdot t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_F}\right) \quad (2.16)$$

mit der Anfangsintensität  $I_0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Entsprechend der Zerfallsreaktion (Gl. 2.15) findet die Beobachtung der Intensität ohne weitere Anregung der Probe statt, andernfalls würde die Gleichgewichtsintensität mit entsprechender Rückreaktionsrate  $k_{\text{abs}}$  (Gl. 2.9) gemessen. Bei einer Messung der Dynamik der Fluoreszenzintensität ist darüber hinaus unerheblich, ob die Fluoreszenzintensität nach einer Anregung der Probe als Funktion der Zeit aufgezeichnet wird, oder ob diese Information aus mehreren konsekutiven Anregungen und Messungen gewonnen wird. Entsprechend ist es auch möglich, dass die Zerfallsfunktion ausgehend von der Ankunftszeit eines einzelnen Photons pro Anregung bestimmt wird. Somit kann die Fluoreszenzlebenszeit durch eine wiederholte Messung eines einzelnen Emitters und durch die Messung der Intensitätsabnahme vieler identischer Emitter ermittelt werden.[33, S. 14 f. und S. 97 – 106][75, S. 503 f. und S. 796 – 807][87]

Liegt ein System mit  $N$  fluoreszierenden Komponenten vor, so kann die zeitliche Dynamik durch eine Linearkombination

$$I(t) = \sum_i^N A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.17)$$

der Zerfallsfunktionen der einzelnen Komponenten beschrieben werden, solange diese sich nicht gegenseitig beeinflussen.  $A_i$  gibt dabei den Beitrag der Komponente mit der Lebenszeit  $\tau_i$  wieder. Zur Charakterisierung des Systems durch eine Lebenszeit, kann die mittlere Lebenszeit

$$\langle \tau \rangle_I = \frac{\sum_i^N A_i \cdot \tau_i^2}{\sum_i^N A_i \cdot \tau_i} \quad (2.18)$$

bestimmt werden. Diese auch als intensitätsgewichteter Mittelwert bezeichnete Lebenszeit entspricht der Lebenszeit, die ein System mit nur einer Komponente bei gleicher mittlerer Verweildauer im angeregten Zustand aufweisen würde. Ein weiterer Mittelwert ist das als

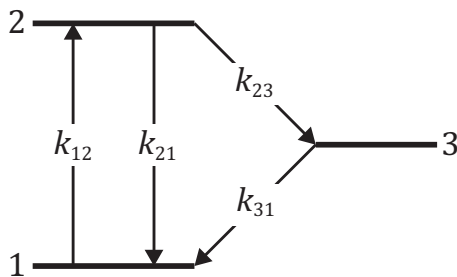
$$\langle \tau \rangle_A = \frac{\sum_i^N A_i \cdot \tau_i}{\sum_i^N A_i} \quad (2.19)$$

definierte amplitudengewichtete Mittel, welches zur Fläche unter der Zerfallskurve nach Gleichung 2.17 korrespondiert. Somit steht dieser Mittelwert jedoch nicht in Zusammenhang mit der Verweildauer im angeregten Zustand sondern mit der Gleichgewichtsemissionsrate, sodass dieser Mittelwert etwa zum Vergleich der Emissionsintensitäten herangezogen werden kann.[33, S. 97 – 106 und S. 141 ff.][88]

### 2.1.3 Emissionsdynamik

Die bisher beschriebene Photophysik einzelner Emitter (s. 2.1.1 und 2.1.2), wie sie auch das Jabłoński-Termschema (Abb. 2.1) zeigt, bezieht sich auf einzelne elektronische Übergänge. Dieser Übergänge werden durch ihre Energien sowie Übergangsraten beziehungsweise -wahrscheinlichkeiten klassifiziert. Aufgrund der unterschiedlichen Übergangsraten ergibt sich bei der Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der photophysikalischen Aktivität eines einzelnen Emitters ein charakteristisches dynamisches Verhalten, welches im Folgenden diskutiert wird.

Um die Emissionsdynamik einzelner Emitter zu beschreiben, kann das Jabłoński-Termschema (Abb. 2.1) zu einem elektronischen Drei-Niveau-System vereinfacht werden. Aufgrund der zeitlich vorgelagerten Relaxation von höher angeregten elektronischen Niveaus sowie Schwingungszuständen (s. 2.1.2), kann die Beschreibung in guter Näherung auf Basis der jeweiligen Schwingungsgrundzustände des elektronischen Grundzustands  $S_0$ , des ersten elektronisch angeregten Zustands  $S_1$  sowie des ersten Triplett-Zustands  $T_1$  erfolgen. In dieser Darstellung (Abb. 2.3) werden die Zustände typischerweise durch die Zahlen 1 – 3 sowie die Übergangsraten indiziert mit den Zahlen von Start- und Endzustand  $k_{ij}$  dargestellt.[74, S. 318]



**Abbildung 2.3:** Schema des Drei-Niveau-Systems mit Zuständen und Übergangsraten. Nach [74, S. 318].

Das so erhaltene Drei-Niveau-System kann zur Beschreibung einzelner Quantenemitter eingesetzt werden. Wird das System im Rahmen einer Populationskinetik mithilfe einfacher Differentialgleichungen beschrieben, so werden Kohärenzphänomene vernachlässigt, wie sie etwa im Rahmen von resonanter Anregung (s. 2.1.1) vorkommen. Diese Vernachlässigung ist aufgrund starker Wechselwirkungen der Emitter mit ihrer Umgebung bei Raumtemperatur aber auch bei breitbandiger oder nicht resonanter Anregung eine gute



Näherung. Unter diesen Annahmen kann das System in Abbildung 2.3 durch das Differentialgleichungssystem

$$\begin{aligned}
 \frac{dp_1}{dt} &= -k_{12}p_1 + k_{21}p_2 + k_{31}p_3 \\
 \frac{dp_2}{dt} &= k_{12}p_1 - (k_{21} + k_{23})p_2 \\
 \frac{dp_3}{dt} &= k_{23}p_2 - k_{31}p_3 \\
 1 &= p_1 + p_2 + p_3
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

beschrieben werden, wobei  $p_i$  die relative Population beziehungsweise Aufenthaltswahrscheinlichkeit im jeweiligen Zustand  $i$  darstellt und die vierte Gleichung sicherstellt, dass sich das System zu jedem Zeitpunkt in genau einem der Zustände befindet. Wie in Gleichung 2.13 beschrieben, setzt sich die Rate  $k_{21} = k_r + k_{nr}$  aus der strahlenden und der nicht-strahlenden Rate zusammen.[74, S. 318 f.]

Im Rahmen einer stationären Lösung werden die Populationen aller Zustände als zeitlich konstant angenommen, sodass die jeweiligen Zeitdifferenziale verschwinden. Die Rate, mit der das System Photonen emittiert,

$$R = p_2 k_r \tag{2.21}$$

ergibt sich aus der Gleichgewichtspopulation des angeregten Zustands und der strahlenden Rate. Zusammen mit Gleichung 2.9 ergibt sich die Emissionsrate

$$R(I) = R_\infty \frac{I/I_S}{1 + I/I_S} \tag{2.22}$$

in Abhängigkeit von der Anregungsintensität  $I$  für den stationären Fall.[89] Es tritt somit aufgrund der endlichen Lebenszeit des angeregten Zustands ein Sättigungsverhalten der Emissionsrate auf, welches durch die maximale Emissionsrate

$$R_\infty = \frac{k_{31} k_r}{k_{23} + k_{31}} \tag{2.23}$$

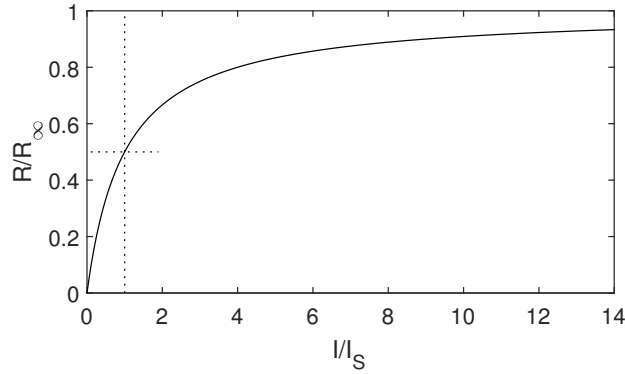
und die Sättigungsintensität

$$I_S(\nu) = \frac{(k_{21} + k_{23}) k_{31}}{\sigma(\nu) (k_{23} k_{31})} h\nu \tag{2.24}$$

beschrieben werden kann (Abb. 2.4). Die maximale Emissionsrate gibt die Emissionsrate bei unendlicher Anregungsintensität wieder, während die Emissionsrate bei einer Anregung entsprechend der Sättigungsintensität genau  $\frac{R_\infty}{2}$  entspricht.[74, S. 318 ff.]

### 2.1.3.1 Photonen-Antibunching und Photonen-Bunching

Um das dynamische Verhalten eines einzelnen Emitters zu beschreiben, muss das Differentialgleichungssystem 2.20 zeitabhängig gelöst werden. Die Dynamik von Emittlern beziehungsweise deren Emission kann anhand zeitlicher Fluktuationen beschrieben werden.



**Abbildung 2.4:** Verlauf der Sättigungskurve nach Gleichung 2.22. Der Intensität  $I_S$  bei der genau  $\frac{R_{sc}}{2}$  erreicht ist, ist mit den gestrichelten Linien markiert. Nach [74, S. 318ff.].

Diese wiederum kann durch die Intensitätsautokorrelationsfunktion, auch Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung genannt, nach

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.25)$$

charakterisiert werden. Hierbei wird durch  $\langle \rangle$  ein zeitlicher Mittelwert ausgedrückt. Anschaulich beschreibt die Intensitätsautokorrelationsfunktion die Wahrscheinlichkeit, mit der die Beobachtung einer bestimmten Intensität zum Zeitpunkt  $t + \tau$  von der beobachteten Intensität zum Zeitpunkt  $t$  abhängt. Übertragen auf die Beobachtung einzelner Photonen drückt die Funktion somit die Wahrscheinlichkeit aus, nach der Beobachtung eines Photons zum Zeitpunkt  $t$  ein weiteres zum Zeitpunkt  $t + \tau$  zu beobachten.[74, S. 320 f.]

Einzelphotonenemitter, wie sie durch Gleichung 2.20 beschrieben werden, sind dadurch charakterisiert, dass zwischen der Emission eines Photons und der Emission eines weiteren Photons immer eine endliche Zeitspanne liegt, in der der Emitter erneut mit der Rate  $k_{12}$  angeregt werden und mit der Rate  $k_r$  emittieren muss. Dieser Effekt wirkt also einer Anhäufung von Photonen zu bunches ( $dt$ . Bündeln) mit beliebig kleinem Abstand entgegen. Entsprechend wird das Auftreten dieser zeitlichen Separation, um eine mittlere Zeit von  $(k_{12} + k_r)^{-1}$ , als Photonen-Antibunching bezeichnet. Durch die zeitabhängige Lösung des Gleichungssystems (Gl. 2.20) kann der Zusammenhang

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{p_2(\tau)}{p_2(\infty)} \quad (2.26)$$

der Intensitätsautokorrelationsfunktion mit der Population des angeregten Zustands sowie

$$g^{(2)}(\tau) = -(1 + C) \exp(s_1\tau) + C \exp(s_2\tau) + 1 \quad (2.27)$$

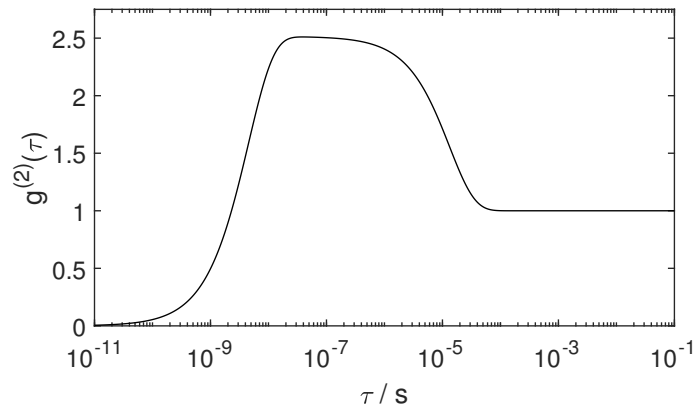
mit den Übergangsraten des Drei-Niveau-Systems (Abb. 2.3 und Gl. 2.20) gefunden werden. Um die Parameter  $C$ ,  $s_1$  und  $s_2$  mit den Übergangsraten zu verknüpfen, wird zusätzlich die für organische Moleküle in der Regel geltende Ordnung der beteiligten Raten

$$k_{21} \geq k_{12} \gg k_{23} \geq k_{31} \quad (2.28)$$

ausgenutzt. Übergänge in den Triplett-Zustand sind demnach deutlich unwahrscheinlicher als die jeweiligen analogen Übergänge ohne Spinumkehr. Unter den Annahmen nach Gleichung 2.28 ergeben sich schließlich die Parameter

$$\begin{aligned} s_1 &\simeq -(k_{12} + k_{21}) \\ s_2 &\simeq -\left(k_{31} + \frac{k_{12}k_{23}}{k_{12} + k_{21}}\right) \\ C &\simeq \frac{k_{12}k_{23}}{k_{31}(k_{12} + k_{21})} \end{aligned} \quad (2.29)$$

für Gleichung 2.27 in guter Näherung. Die so erhaltenen Korrelationsfunktionen für Einzelphotonenemitter (Abb. 2.5) zeigen für kurze Verzögerungszeiten  $\tau \rightarrow 0$  ein Abfallen unter die Grenze von  $g^{(2)} \geq 1$  für klassische Lichtquellen. Dies ist möglich, da es sich beim Antibunching um ein nicht-klassisches Phänomen handelt. Das Antibunching wird hierbei durch den ersten Term in Gleichung 2.27 und damit durch die Parameter  $s_1$  beschrieben. Die Zeitkonstante wird somit durch die Fluoreszenzrate  $k_{21}$  dominiert.[74, S. 322 – 325]



**Abbildung 2.5:** Nach Gleichung 2.27 bestimmte Korrelationsfunktion auf Basis der Raten  $k_{12} = 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{21} = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{23} = 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{31} = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Im Zeitbereich  $< 10^{-9} \text{ s}$  ist das Antibunching und im Zeitbereich zwischen  $10^{-8} - 10^{-4} \text{ s}$  das Photonen-Bunching zu erkennen. Nach [74, S. 322–325].

Das Vorliegen von Antibunching wird somit auch experimentell zum Nachweis von Einzelphotonenemittern genutzt. Dazu wird häufig die Intensitätsautokorrelationsfunktion nur über ein kleines Zeitintervall um  $\tau = 0$  betrachtet. In diesem ist eine Anpassung nach

$$g^{(2)}(\tau) = C - A \cdot \exp(-\alpha \cdot |\tau|) \quad (2.30)$$

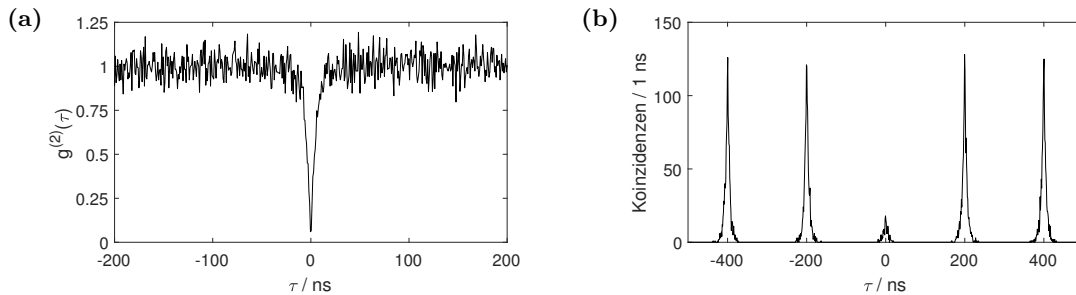
möglich, wobei  $C$  erneut den Korrelationskontrast beschreibt, während  $A$  die Stärke des Einbruchs bei  $\tau = 0$  beschreibt. Der Verlauf ist hierbei exponentiell und somit durch die Rate  $\alpha$  charakterisiert.[18] Idealerweise gilt  $A = C$ , sodass  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0$  folgt. In realen Messungen sind jedoch Untergrundintensität und Detektorrauschen vorhanden, sodass ein solcher Abfall nicht beobachtet wird. Das Vorliegen eines Einzelphotonenemitters gilt

jedoch für ein Kontrastverhältnis von  $\frac{C-A}{C} < 0.5$  als nachgewiesen (Abb. 2.6(a)). Die Rate  $\alpha$  setzt sich wie bereits beschrieben aus Anregungsrate und Fluoreszenzrate zusammen. Unter der Annahme, dass die Anregungsrate deutlich kleiner als die Fluoreszenzrate ist, was experimentell häufig gegeben ist, kann nach

$$\alpha = k_{12} + \tau_F^{-1} \xrightarrow{k_{12} \ll k_F} \alpha \approx \tau_F^{-1} \quad (2.31)$$

die Fluoreszenzlebenszeit aus der Intensitätsautokorrelationsfunktion abgeschätzt werden.[18][90]

Auch in Experimenten mit pulsartiger Anregung kann das Antibunching anhand der Intensitätsautokorrelationsfunktion nachgewiesen werden. Hier werden Photonen etwa im Abstand der Wiederholfrequenz der Anregung in Signalspitzen (*engl.* Peaks) detektiert. Während die Wahrscheinlichkeit der Photonendetektion für Peaks mit Abständen von einem oder mehreren Pulszyklen unabhängig ist, werden im Peak bei  $\tau = 0$  keine Koinzidenzen erwartet. Auch hier gibt es in realen Experimenten Abweichungen, sodass das Verhältnis  $A/C$ , hier oft als  $R_{ZS}$  bezeichnet, durch das Verhältnis des Integrals des Peaks im Zentrum  $Z$  und der mittleren Integrals der übrigen Peaks  $S$  bestimmt werden kann, wie Abbildung 2.6(b) zeigt.[91]



**Abbildung 2.6:** Beispiele typischer Korrelationsfunktionen für (a) Dauerstrichanregung und (b) gepulste Anregung bei einem Emitter mit einer Lebenszeit von  $\tau = 5$  ns aus einer Simulation der jeweiligen Messung. Es zeigt sich in beiden Fällen eine durch den Untergrund bedingte Abweichung vom idealerweise erwarteten Verlauf. Bei (a) wird der Abfall der Kurve nicht genau auf  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0$  erhalten und bei (b) ist ein weniger intensiver aber weiterhin sichtbare Peak im Zentrum zu erkennen.

### 2.1.3.2 Blinken

In Abbildung 2.5 zeigt sich eine weitere charakteristische Eigenschaft von Einzelphotonenemittern, die durch ein Drei-Niveau-System beschrieben werden können: das Blinken. Durch die im Vergleich zur Anregung seltenen Übergänge des Emitters in den Triplett-Zustand und der im Vergleich zur Fluoreszenzrate kleinen Relaxationsrate aus dem Triplett-Zustand (Gl. 2.28) kommt es zu einem Photonen-Bunching der ausgesendeten Photonen im entsprechenden Zeitbereich. Dieses Bunching aufgrund der Triplett-Kinetik des

Emitters wird durch den zweiten Term in Gleichung 2.27 und den Parameter  $s_2$  beschrieben. Da keine Fluoreszenz stattfinden kann, während sich der Emitter im Triplet-Zustand befindet, wird dieser Zustand auch als „aus“-Zustand (*engl.* off-state) bezeichnet, während der emittierende Zustand korrespondierend „an“-Zustand (*engl.* on-state) genannt wird. Die effektiven Übergangsraten in den aus-Zustand und zurück in den an-Zustand

$$\begin{aligned} k_{\text{aus}} &= k_{12} \frac{k_{23}}{k_{21} + k_{23}} = k_{12} \Phi_{\text{T}} \\ k_{\text{an}} &= k_{31} \end{aligned} \quad (2.32)$$

ergeben sich direkt aus dem Drei-Niveau-System (Abb. 2.3). Hierbei entspricht  $\Phi_{\text{T}}$  in Gleichung 2.32 der Intersystemcrossing- beziehungsweise Triplet-Quanteneffizienz  $\Phi_{\text{T}}$ . Durch den Vergleich dieser Raten mit Gleichung 2.27 unter Betrachtung des zweiten Terms, der sich auf das Bunching bezieht, ergeben sich mit

$$\begin{aligned} s_2 &= k_{\text{an}} + k_{\text{aus}} \\ C &= \frac{k_{\text{an}}}{k_{\text{aus}}} \end{aligned} \quad (2.33)$$

anhand der Korrelationsfunktion experimentell zugängliche Parameter. Der Kontrast  $C$  hängt dabei auch vom Anteil der Zeit ab, die sich das Molekül im aus-Zustand befindet. Dies kann für die Analyse experimenteller Daten entscheidend sein.[92][93][94]

Die Zeitkonstanten  $k_{\text{an}}$  und  $k_{\text{aus}}$  sind auch über eine Analyse der Häufigkeitsverteilungen der Länge der an- und aus-Zustände zugänglich. Hierzu wird also die Dauer eines bunches sowie die Zeit zwischen jeweils zwei bunches ausgewertet. Diese Dauern spiegeln sich im zeitlichen Verlauf der Emissionsintensität  $I(t)$  durch Phasen hoher Intensität, welche dem an-Zustand entsprechen, und Phasen ohne messbare Intensität, die dem aus-Zustand entsprechen, wider. Experimentell wird anstelle von Phasen ohne messbare Intensität aufgrund von verschiedenen Quellen tatsächlich eine gegenüber den an-Phasen deutlich verringerte Hintergrundintensität beobachtet. Werden jeweils die Dauern aller an- und aller aus-Phasen in eine Wahrscheinlichkeitsverteilung übertragen, so ergibt sich für ein Drei-Niveau-System jeweils eine Exponentialverteilung, die analog zu einem Fluoreszenz-Zerfall (s. 2.1.2.1) nach Gleichung 2.16 angepasst werden kann. Die so erhaltenen Zeitkonstanten entsprechen dann  $k_{\text{an}}$  und  $k_{\text{aus}}$  wie in Gleichung 2.32 definiert.[20][92][94][95]

Ein entscheidender Einflussfaktor auf die Rate  $k_{\text{an}}$  beziehungsweise  $k_{31}$  stellt die Gasatmosphäre des bestrahlten Moleküls dar. Insbesondere molekularer Sauerstoff in der Atmosphäre tritt als Triplet-Quencher auf, wodurch die Lebenszeit des Triplet-Zustands um mehrere Größenordnungen verringert werden kann. Als Mechanismus wird ein Energieaustausch zwischen dem Triplet-Zustand des Moleküls  $T_1$  und dem Sauerstoffmolekül, welches einen Triplet-Grundzustand aufweist, entsprechend der Reaktion



beschrieben. Dabei relaxiert das Molekül in seinen elektronischen Grundzustand  $S_0$  während Singulett-Sauerstoff gebildet wird. Insbesondere in sauerstofffreier Umgebung kann auch ein Einfluss durch die das Molekül umgebende Matrix auf die Rate  $k_{\text{an}}$  beobachtet werden.[93][96][97][98]

Während die Dauer von aus-Phasen aufgrund von Triplett-Übergängen typischerweise im Bereich von Mikrosekunden liegt, können bei einzelnen Molekülen auch aus-Phasen eines weiteren Typs beobachtet werden. Diese unterscheiden sich vom Triplett-Blinken zum einen durch eine längere charakteristische Dauer der aus-Phasen mit Längen im Millisekunden- und Sekundenbereich, zum anderen auch durch das zugrundeliegende Zeitgesetz der Übergänge. Die Verteilungen der Dauern von an- und aus-Phasen für diese in der Regel langsamere Dynamik können häufig durch ein Potenzgesetz (*engl.* power law) beschrieben werden, weshalb diese Art des Blinkens auch als Potenzgesetz-Blinken bezeichnet wird. Die Zeitkonstanten werden dann durch

$$\begin{aligned} P_{\text{an}}(t) &= A_{\text{an}} \cdot t^{-m_{\text{an}}} \\ P_{\text{aus}}(t) &= A_{\text{aus}} \cdot t^{-m_{\text{aus}}} \end{aligned} \quad (2.35)$$

beschrieben, wobei  $P_i(t)$  die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Phase des Zustands  $i$  mit der Länge  $t$  beschreibt sowie  $A_i$  die Normierungskonstante und  $m_i$  die charakteristische Zeitkonstante darstellen.[26][99][100]

Als Ursache für das Potenzgesetz-Blinken werden verschiedene Modelle diskutiert, die in der Regel auf einem Elektronentransferprozess, häufig ausgehend vom Triplett-Zustand des Emitters, beruhen. Hierbei gibt der Emitter entweder ein Elektron an die umgebende Matrix ab oder nimmt ein Elektron von dieser auf. Die Beschreibung des Prozesses durch ein Potenzgesetz folgt dabei aus der Dynamik, mit der die ladungsgetrennten Zustände gebildet und vernichtet werden. Im durch einen solchen Ladungstransfer entstehenden geladenen Zustand ist das Molekül entweder nicht mehr in der Lage, Strahlung im gleichen Wellenlängenbereich zu absorbieren wie im ungeladenen Zustand, oder die Emission ist durch dominierende nicht-strahlende Relaxationspfade nicht mehr präsent oder stark vermindert, sodass hierdurch aus-Phasen in der Emission auftreten. Für die Exponenten der Potenzgesetze werden Werte von  $k_{\text{on}} \in [1.1, 2.8]$  und  $k_{\text{off}} \in [1.4, 2.6]$  beschrieben.[26][27][30][99][100][101][102]

### 2.1.3.3 Bleichen

Bei der Untersuchung einzelner Emmitter tritt neben Blinkprozessen, bei denen die Emissionsfähigkeit reversibel unterbrochen ist, also nach einer aus-Phase eine erneute an-Phase eintritt (s. 2.1.3.2), auch das irreversible Ausbleiben der Emissionsfähigkeit auf. Dieses Phänomen wird auch als Bleichen bezeichnet. Folgt der Bleichprozess auf eine Anregung

mit Licht wird der Prozess auch speziell als Photobleichen bezeichnet. Die Photostabilität eines Emitters kann anhand der Bleichquanteneffizienz

$$\Phi_B = \frac{\Phi_F}{N_{Ph}} \quad (2.36)$$

quantifiziert werden, die sich aus dem Verhältnis der Fluoreszenzquanteneffizienz  $\Phi_F$  und der Anzahl emittierter Photonen  $N_{Ph}$  ergibt. Das Inverse dieses Verhältnisses entspricht der Anzahl der absorbierten Photonen und somit der Anzahl der Zyklen des photophysikalischen Niveau-Schemas, die durchlaufen werden. Bei einer experimentell gemessenen Photonenanzahl muss diese darüber hinaus mit der Detektionseffizienz des Messaufbaus korrigiert werden.[31][90]

Es werden verschiedene chemische Reaktionen bei der Bildung von Photoprodukten diskutiert. Ein entscheidender Schritt ist dabei häufig die Bildung von Singulett-Sauerstoff  $^1O_2$  beim Quenching des Triplett-Zustands eines Emitters durch Triplett-Sauerstoff (Gl. 2.34). Auch vom ersten angeregten Singulett-Zustand aus ist die Bildung von Singulett-Sauerstoff möglich.[103, S. 1012 – 1018] Dieser hochreaktive Singulett-Sauerstoff, der in direkter Nähe des Emitters durch dieses selbst gebildet wird, kann dann zu dessen Oxidation führen. Auch unter experimentellen Bedingungen, bei denen Sauerstoff entfernt wird, können Bleichprozesse beobachtet werden, wobei die Photostabilität der Emitter unter solchen Bedingungen deutlich erhöht ist. Die dennoch auftretenden Bleichprozesse werden entweder auf Restsauerstoff durch die experimentellen Rahmenbedingungen oder eine Photoreaktion der reaktiven angeregten Spezies mit der umgebenden Matrix zurückgeführt.[25][31][90][99][100][103, S. 1001 – 1040][104]

## 2.2 Förster-Resonanzenergietransfer

Bereits für einzelne Chromophore kann eine Vielzahl von verschiedenen photophysikalischen Prozessen beobachtet werden (s. 2.1). Kommen sich mehrere Chromophore darüber hinaus ausreichend nah, so können zusätzliche Wechselwirkungen auftreten. Diese können dabei unterschiedlicher Natur sein und nach Art und Stärke der Kopplung zwischen den beteiligten Chromophoren charakterisiert werden. Im Falle von elektronischen Anregungen, die trotz der Wechselwirkung der Chromophore auf einem der beteiligten Chromophore lokalisiert sind, wird von inkohärenter Kopplung gesprochen. Ist die Anregung hingegen über mehrere beteiligte Chromophore delocalisiert, so wird dies als kohärenter Kopplung bezeichnet. Durch elektronische Wechselwirkungen kann es zum einen zum Übertrag von Energie zwischen beteiligten Chromophoren kommen. Zum anderen ist auch ein unterschiedlich stark ausgeprägter Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der wechselwirkenden Chromophore möglich.[76, S. 59 – 63][105, S. 399 – 405] Im Folgenden werden der im Rahmen dieser Arbeit besonders bedeutsame strahlungslose Energietransfer sowie die zu dessen Beschreibung eingesetzte Förster-Theorie detailliert dargestellt.

Der strahlungslose Energietransfer von elektronischen Anregung kann aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Molekülen stattfinden. Eine vereinfachte theoretische Beschreibung dieses Energietransferprozesses zwischen zwei Molekülen erfolgte erstmals 1946 durch Theodor Förster.[106] Daher werden Energietransferprozesse, die sich mit der nach ihm benannten Förster-Theorie beschreiben lassen, als Förster-Resonanzenergietransfer, kurz FRET, bezeichnet. FRET kann schematisch durch folgende Gleichung



mit dem Donor  $D$  und dem Akzeptor  $A$  beschrieben werden, wobei die Annotation  $*$  jeweils für den angeregten Zustand steht.[33, S. 11 ff.][76, S. 68 – 71]

Eine detaillierte Beschreibung des elektronischen Energietransfers kann quantenmechanisch erfolgen. Hierbei wird, analog zur Absorption einzelner Moleküle (s. 2.1.1) ein störungstheoretischer Ansatz gewählt. Dabei ergibt sich ausgehend von Fermis goldener Regel (Gl. 2.5) in Bezug auf eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung näherungsweise eine  $R^{-6}$ -Abstandsabhängigkeit für die Rate des Energietransfers  $k_{\text{ET}}$ . Es wird von einer schwachen Kopplung der beteiligten Zustände ausgegangen, was zur Folge hat, dass sowohl die Übergangsdipolmomente als auch die Franck-Condon-Faktoren der beteiligten Moleküle als unverändert zum ungekoppelten System betrachtet werden können. Entsprechend können für den aus den Franck-Condon-Faktoren durch geeignete Transformation resultierenden spektralen Überlapp auch die Spektren der Komponenten herangezogen werden. Es ergibt sich mit der quantenmechanischen Betrachtung aus der Kopplung

$$V = \kappa \frac{|\vec{\mu}_{\text{D}}| |\vec{\mu}_{\text{A}}|}{R^3} \quad (2.38)$$

direkt, dass neben der Größe auch die Orientierung der Übergangsdipolmomente zueinander für die Transferrate von Bedeutung ist. Diese Orientierung wird durch die Faktor  $\kappa$  beschrieben.[32][107, S. 93 – 137][108][109, S. 196 ff.]

Es wird letztlich eine quantitative Näherung zur Beschreibung des strahlungslosen Energietransfers erhalten, die im Wesentlichen von den drei Faktoren Abstand, relative Orientierung der Übergangsdipolmomente und spektraler Überlapp abhängt (Abb. 2.7). Zusätzlich bestehen noch verschiedene Abhängigkeiten von inhärenten Eigenschaften des betrachteten Systems. Die Energietransferrate kann in Relation zur Lebenszeit der Fluoreszenz des ungestörten Donors  $\tau_{\text{D}}$  mithilfe des Förster-Abstands  $R_0$  als

$$k_{\text{ET}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (2.39)$$

ausgedrückt werden, wodurch die Abhängigkeit vom Abstand  $R$  in sechster Potenz auf Basis der näherungsweisen Beschreibung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung nochmals deutlich wird. Diese Abhängigkeit ergibt sich aus dem Betragsquadrat der Kopplung  $|V|^2$  in der



Ratengleichung für den Transferprozess nach Fermis goldener Regel (Gl. 2.5). Der Förster-Abstand ist dabei als der Abstand definiert, indem der Energietransfer eine Effizienz von 50% aufweist und kann nach

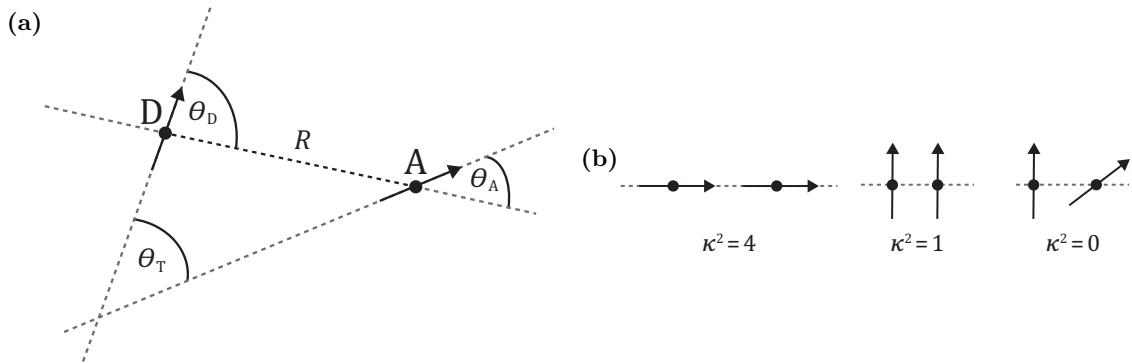
$$R_0^6 = \frac{9 \ln 10 \kappa^2 \Phi_D}{128 \pi^5 N_A n^4} \cdot J(\nu) c^4 \quad (2.40)$$

berechnet werden. Hierbei zeigen sich die Abhängigkeiten vom Orientierungsfaktor  $\kappa^2$  und dem spektralen Überlapp  $J(\nu)$ . Darüber hinaus gehen noch die Fluoreszenzquanteneffizienz des Donors  $\Phi_D$ , der Brechungsindex des umgebenden Lösemittels  $n$  sowie die Avogadro-Konstante  $N_A$  und die Lichtgeschwindigkeit  $c$  in die Berechnung des Förster-Abstands ein.[33, S. 443 – 451][109, S. 183 – 196]

Der Orientierungsfaktor kann dabei geometrisch aus dem räumlichen Anordnung der Übergangsdipolmomente zu

$$\kappa^2 = (\cos \theta_T - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \quad (2.41)$$

bestimmt werden. Hierbei gibt  $\theta_T$  den Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment der Emission des Donors und dem der Absorption des Akzeptors an,  $\theta_A$  und  $\theta_D$  entsprechen jeweils den Winkel der Übergangsdipolmomente zur ihrer gegenseitigen Verbindungsachse. Die jeweiligen Winkel sowie drei charakteristische Arrangements mit zugehörigen Orientierungsfaktoren zeigt Abbildung 2.7. Für den Fall einer unabhängigen isotropen Rotationsdiffusion von Donor und Akzeptor in Lösung ergibt sich ein Mittelwert von  $\kappa^2 = 2/3$ , wenn diese Diffusion deutlich schneller ist als der Energietransfer. Für Arrangements in denen Donor und Akzeptor jedoch statisch oder fest verbunden sind, muss der Orientierungsfaktor individuell berücksichtigt werden.[33, S. 443 – 451][109, S. 183 – 196]



**Abbildung 2.7:** (a) Winkel zur geometrischen Bestimmung des Orientierungsfaktors zwischen den Übergangsdipolmomenten des Donors D und des Akzeptors A sowie deren Abstand  $R$  und (b) exemplarische Anordnungen der Übergangsdipolmomente sowie für diese Anordnungen berechnete Orientierungsfaktoren  $\kappa^2$ . Nach [33, S. 449].

Der spektrale Überlapp  $J(\nu)$  in Gleichung 2.40 ist zunächst in Abhängigkeit von der Frequenz gegeben. Er kann nach

$$J(\nu) \equiv \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_A(\nu)}{\nu^4} f_D(\nu) d\nu \quad (2.42)$$

berechnet werden, wobei  $\varepsilon_A$  das Absorptionsspektrum des Akzeptors darstellt und  $f_D$  das nach

$$\int_0^\infty f_D d\nu = 1 \quad (2.43)$$

flächennormierte Fluoreszenzspektrum des Donors. Der spektrale Überlapp, der auch als Überlappungsintegral bezeichnet wird, kann auch aus entsprechenden Spektren in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  anstelle der Frequenz  $\nu$  in  $\text{s}^{-1}$  bestimmt werden. Dazu wird die Substitution

$$J(\nu)c^4 = J(\tilde{\nu}) \equiv \int_0^\infty \frac{\varepsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} f_D(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.44)$$

durchgeführt. Auch die Berechnung auf Basis der Wellenlänge  $\lambda$  ist nach

$$J(\nu)c^4 = J(\tilde{\nu}) = J(\lambda) \equiv \int_0^\infty \varepsilon_A(\lambda) \cdot \lambda^4 \cdot f_D(\lambda) d\lambda \quad (2.45)$$

möglich. In beiden Fällen muss das Fluoreszenzspektrum in der jeweiligen Einheit analog zu Gleichung 2.43 flächennormiert werden. In allen Fällen wurde davon ausgegangen, dass der molare dekadische Extinktionskoeffizient in  $\frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$  angegeben ist. Für eine korrekte Berechnung müssen die tatsächlichen Einheiten der Spektren berücksichtigt werden, sodass für einen Extinktionskoeffizienten in  $\frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$  ein Faktor von  $10^3$ , in  $\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$  jedoch von  $10^4$  zusätzlich berücksichtigt werden muss. Ist die Wellenlänge des Fluoreszenzspektrums nicht in  $\text{cm}$  sondern in  $\text{nm}$  angegeben, tritt zusätzlich ein Faktor von  $10^{28}$  auf. Ebenfalls sind Kombinationen möglich, sodass die Einheiten sorgsam geprüft werden sollten, da hier häufig Fehler auftreten.[33, S. 443 – 451][109, S. 183 – 196]

Mit dem Förster-Abstand  $R_0$  ist ein Maß für den Fall gegeben, in dem die Hälfte der Anregungen auf den Donor übertragen wird. Ganz allgemein kann der Anteil der übertragenen Anregungen in Form der Energietransfereffizienz  $E_{\text{ET}}$  bestimmt werden, die anschaulich über das Verhältnis

$$E_{\text{ET}} = \frac{\text{Anzahl der von } D \text{ zu } A \text{ übertragenen Anregungen}}{\text{Anzahl der Anregungen von } D} \quad (2.46)$$

definiert ist. Die Energietransfereffizienz kann jedoch auch durch Vergleich des realen Abstands von Donor und Akzeptor  $r$  mit dem Försterabstand nach

$$E_{\text{ET}} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (2.47)$$

ermittelt werden. Da der Energietransfer einen weiteren Relaxationspfad für den Donor darstellt, kann die Transfereffizienz auch nach

$$E_{\text{ET}} = \frac{k_{\text{ET}}}{k_{\text{D}} + k_{\text{ET}}} \quad (2.48)$$

bestimmt werden. Die Rate  $k_{\text{D}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}}$  ist hierbei die Fluoreszenzrate  $k_{\text{F}}$  des Donors in Abwesenheit des Akzeptors, sodass der Divisor in Gleichung 2.48 die beobachtete Fluoreszenzrate des Donors in Anwesenheit des Akzeptors  $\frac{1}{k_{\text{D}} + k_{\text{ET}}} = \tau_{\text{DA}}$  darstellt, die gegenüber

dem ungestörten Donor um die Energietransferrate erhöht ist. Dies entspricht genau dem zusätzlichen Relaxationspfad durch den Energietransfer. Dieser kann dementsprechend nach

$$\tau_{\text{ET}} = \frac{1}{\tau_{\text{DA}}^{-1} - \tau_{\text{D}}^{-1}} \quad (2.49)$$

auch durch eine Lebenszeit, die Energietransferzeit, beschrieben werden. Übertragen auf die Fluoreszenz-Lebenszeiten des Donors in Abwesenheit des Akzeptors  $\tau_{\text{D}}$  und in Anwesenheit des Akzeptors  $\tau_{\text{DA}}$  folgt daraus auch

$$E_{\text{ET}} = 1 - \frac{\tau_{\text{DA}}}{\tau_{\text{D}}} \quad (2.50)$$

für die Energietransfereffizienz. Dies kann darüber hinaus auch auf die Abnahme der Fluoreszenzintensität übertragen werden. Damit ergibt sich die Energietransfereffizienz

$$E_{\text{ET}} = 1 - \frac{F_{\text{DA}}}{F_{\text{D}}} \quad (2.51)$$

aus den Integralen des Fluoreszenzspektrums des Donors in Abwesenheit des Akzeptors  $F_{\text{D}}$  und in Anwesenheit des Donors  $F_{\text{DA}}$ . [33, S. 443 – 451][109, S. 183 – 196]

Energietransfereffizienz und -rate können somit aus dem Vergleich verschiedener messbarer photophysikalischer Parameter des Donors in Anwesenheit und in Abwesenheit des Akzeptors bestimmt werden. Sind jedoch Donor und Akzeptor fest verbunden, zum Beispiel durch eine kovalente Bindung, so ist die Betrachtung des ungestörten Donors dieses Systems nicht mehr ohne Weiteres möglich. Hier kann jedoch die gleichzeitige Betrachtung der Eigenschaften des Akzeptors zusätzliche Informationen liefern, wenn dieser ebenfalls ein Fluoreszenzfarbstoff ist. So entspricht der Dividend in der Definition der Energietransfereffizienz (Gl. 2.46), die Anzahl der von  $D$  zu  $A$  übertragenen Anregungen, der Anzahl der von  $A$  emittierten Photonen gewichtet mit der Fluoreszenzquanteneffizienz des Akzeptors  $\Phi_{\text{A}}$ . Damit kann Gleichung 2.51 zu

$$E_{\text{ET}} = 1 - \frac{F_{\text{DA}}/\Phi_{\text{D}}}{F_{\text{DA}}/\Phi_{\text{D}} + F_{\text{A}}/\Phi_{\text{A}}} = \frac{F_{\text{A}}/\Phi_{\text{A}}}{F_{\text{DA}}/\Phi_{\text{D}} + F_{\text{A}}/\Phi_{\text{A}}} \quad (2.52)$$

umgeformt werden, wobei auch die Fluoreszenzquanteneffizienz des Donors  $\Phi_{\text{D}}$  berücksichtigt werden muss.  $F_{\text{A}}$  gibt das Integral des Fluoreszenzemissionsspektrums des Akzeptors an. [110][111][112, S. 128 – 135]

Je höher die Transfereffizienz, desto mehr der beobachteten Emission verlagert sich auf den Fluoreszenz-Zerfall des Akzeptors. Die Fluoreszenzlebenszeit des Donors wird in Anwesenheit des Akzeptors  $\tau_{\text{DA}}$  durch den zusätzlichen Relaxationsprozess gegenüber der Lebenszeit des ungestörten Donors  $\tau_{\text{D}}$  verkürzt. Dem gegenüber steht die Fluoreszenzlebenszeit des Akzeptors  $\tau_{\text{A}}$ , welche unabhängig von der Art der Anregung ist und somit auch bei einer Anregung des Akzeptors durch Energietransfer konstant bleibt. Findet die Anregung des Akzeptors über FRET statt, ändert sich dennoch der zeitliche Verlauf der

Fluoreszenz-Zerfallskurve, da der Zeitpunkt der Anregung nun von der Lebenszeit des Donors und der Transferrate bestimmt wird. Somit ergibt sich

$$I(t) = I_0 \cdot \left( \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{DA}}\right) \right) = I_0 \cdot \left( \exp(-k_A t) - \exp(-(k_D + k_{ET})t) \right) \quad (2.53)$$

als Verlauf der Fluoreszenz-Zerfallskurve des Akzeptors. Für den Vorfaktor gilt die Proportionalität  $I_0 \propto \frac{\tau_{DA}\tau_A}{\tau_A - \tau_{DA}}$ . Für den Fall, dass  $\tau_{DA} > \tau_A$  beziehungsweise  $k_D + k_{ET} < k_A$  gilt, tritt somit eine Vorzeichenumkehr in Gleichung 2.53 ein. Für Farbstoffmoleküle mit ähnlichen Lebenszeiten gilt dies jedoch nicht, sodass dann ein exponentieller Anstieg der Fluoreszenz-Zerfallskurve, der durch  $\tau_{DA}$  beschrieben wird und ein Abfall, der durch  $\tau_A$  charakterisiert ist, vorliegen. Die Lebenszeit  $\tau_{DA}$  ist in jedem Fall sowohl im Zerfall des Donors als auch im Zerfall des Akzeptors präsent.[113][114][115]

Bei einem schnellen Energietransfer ( $k_{ET} \gg k_D$ ) wird der überwiegenden Anteil der Photonen vom Akzeptor emittiert. Gleichzeitig wird der Anstieg, welcher die Transferrate enthält (Gl. 2.53), so schnell, dass er experimentell nicht mehr sicher bestimmt werden kann. Von Hinze *et al.*[116] wurde für diesen Fall ein Verfahren vorgestellt, bei dem der Anstieg durch Vergleich der Verläufe des Fluoreszenz-Zerfalls bei direkter Anregung des Akzeptors und bei Anregung mittels Energietransfer extrahiert werden kann. Bei direkter Anregung fällt der zweite Exponentialterm in Gleichung 2.53 weg, sodass eine Differenzbildung zwischen den beiden entsprechend normierten Zerfallsfunktionen

$$\Delta I(t) = I_D(t) - I_{DA}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{DA}}\right) = \exp(-(k_D + k_{ET})t) \quad (2.54)$$

den Anstieg in einen analysierbaren Zerfall überführt.

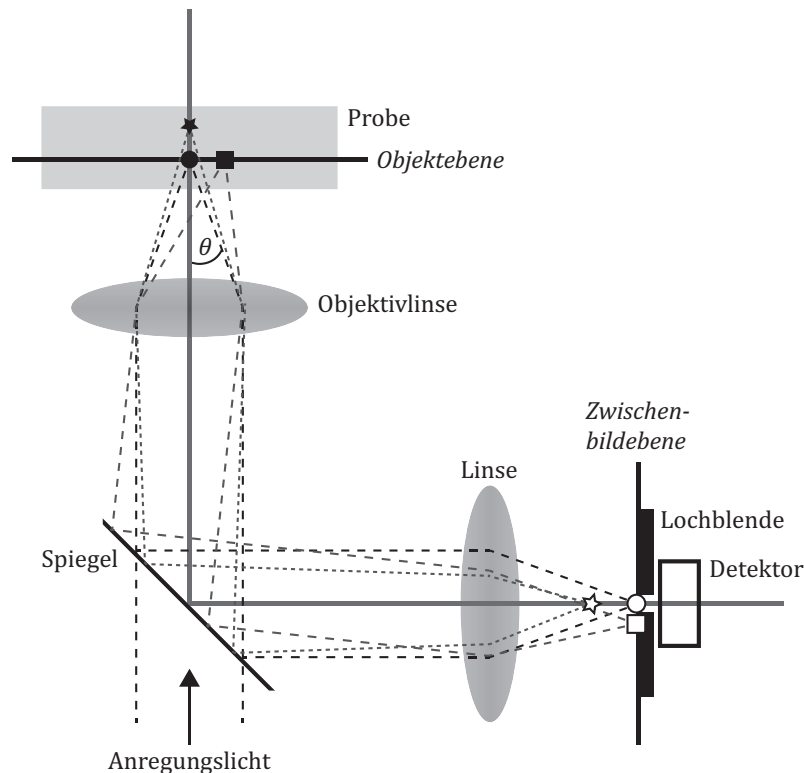
## 2.3 Konfokale Fluoreszenz-Mikroskopie

Die konfokale Fluoreszenz-Mikroskopie stellt die am weitesten verbreitete experimentelle Methode zur Untersuchung einzelner Emitter dar (s. 1). Dafür werden Proben mit so geringer Konzentration des zu untersuchenden Emitters präpariert, dass die mittleren Abstände zwischen einzelnen Emittlern das untersuchte Probenvolumen überschreiten.[10][11][13] Für die Untersuchung solcher Proben ist die konfokale Mikroskopie aus zwei Hauptgründen besonders geeignet. Zum einen handelt es sich um eine Rastermethode, bei der die Probe sukzessive abgetastet wird. Entsprechend wird zu einem Zeitpunkt jeweils nur ein kleines Probenvolumen untersucht. Tatsächlich handelt es sich dabei um das durch die Beugung und damit die verwendete Wellenlänge limitierte Probenvolumen. Zu anderen kann ein geringer Untergrund und somit ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (*engl.* signal to noise ratio, SNR) erzielt werden, was für die Detektion von Einzelphotonenemittern erforderlich ist.[13][33, S. 757 – 764]

Für beide zuvor beschriebenen Aspekte ist die Anwendung des konfokalen Prinzips verantwortlich, wie in Abbildung 2.8 dargestellt. Der Strahlengang wird so gewählt, dass das Anregungslicht mit einer Linse beziehungsweise einem Objektiv in die Probe fokussiert wird. Dabei wird in der Probe ein durch die Beugung begrenztes Volumen bestrahlt. Die Intensitätsverteilung der Anregung in der Ebene maximaler Intensität wird durch die radialsymmetrische Airy-Funktion

$$I(r) = I_0 \cdot \left( \frac{2J_1(\pi r)}{\pi r} \right)^2 \quad (2.55)$$

mit der maximalen Intensität  $I_0$ , dem Abstand vom Zentrum  $r$  sowie der Besselfunktion 1. Ordnung  $J_1$  beschrieben. Entsprechend werden nach Gleichung 2.9 nur Emitter in einem kleinen Volumen effizient angeregt. Im Detektionsstrahlengang wird darüber hinaus eine Lochblende eingesetzt, die sich in der Zwischenbildebene befindet. Dadurch tritt nur das Licht, welches aus dem Anregungsvolumen stammt, vollständig durch die Lochblende. Licht aus anderen Ebenen oder von anderen lateralen Position wird effizient durch die Lochblende geblockt, wie Abbildung 2.8 verdeutlicht. Das konfokale Prinzip beschreibt also letztlich das Vorliegen eines gemeinsamen Brennpunkts der Anregungslichtquelle und des Detektionsstrahlengangs in der Probe.[74, S. 89 – 146][117][118, S. 931 – 947]



**Abbildung 2.8:** Darstellung des konfokalen Prinzips. Das Zwischenbild des runden Emitters im Fokus der Objektivlinse liegt genau im Loch der Lochblende. Der quadratische sowie der sternförmige Emitter werden zum einen schwach angeregt. Darüber hinaus wird Licht von diesen Positionen effizient durch die Lochblende blockiert, wie die Strahlengänge zeigen. Nach [74, S. 138].

Das Auflösungsvermögen eines solchen konfokalen Mikroskops wird häufig anhand der Punktabbildungsfunktion (*engl.* point spread function, PSF) beschrieben. Aufgrund der Symmetrie des Strahlengangs im Rahmen des konfokalen Prinzips beschreibt die Airy-Funktion sowohl die Anregungswahrscheinlichkeit eines Emitters, da diese proportional zu Anregungsintensität ist (s. 2.1.1 und Gl. 2.9) als auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein emittiertes Photon sich so ausbreitet, dass es die Lochblende passieren kann. Das Auflösungsvermögen kann entsprechend anhand der Halbwertsbreite *FWHM* (*engl.* full width at half maximum) dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung bestimmt werden. Diese ist experimentell zugänglich, indem ein Emitter, dessen räumliche Ausdehnung deutlich unter der des Anregungsvolumens liegt, beobachtet wird. Dieser gibt dann in seiner Abbildung die PSF nahezu perfekt wieder. Für ein konfokales Mikroskop ist die PSF lateral in der Probenebene symmetrisch und kann durch

$$FWHM_{\text{lateral}} = \frac{0.51 \cdot \lambda}{\sqrt{2}NA} \quad (2.56)$$

abgeschätzt werden. Dabei ist  $\lambda$  die mittlere Wellenlänge von Anregung und Emission und NA die numerische Apertur der Optik. Diese ergibt sich durch

$$NA = n \cdot \sin(\theta) \quad (2.57)$$

aus dem halben Öffnungswinkel der Objektivlinse  $\theta$  (Abb. 2.8) und dem Brechungsindex  $n$  des Mediums zwischen Objektivlinse und Emitter. Deshalb wird das Auflösungsvermögen häufig durch den Einsatz eines Immersionsmediums mit hohem Brechungsindex zwischen Probe und Linse verbessert. Der Faktor  $\sqrt{2}$  in Gleichung 2.56 stellt darüber hinaus den Unterschied zwischen einfachem Lichtmikroskop und konfokalem Mikroskop dar. Entlang der optischen Achse ergibt sich die Halbwertsbreite nach

$$FWHM_{\text{axial}} = \frac{0.64 \cdot \lambda}{n - \sqrt{n^2 - NA^2}} \quad (2.58)$$

wobei  $n$  erneut den Brechungsindex des Mediums zwischen Emitter und Objektivlinse beschreibt.[74, S. 89 – 146][117][118, S. 931 – 947]

# 3

## Experimentelle Aufbauten

---

In diesem Kapitel werden die für die Datenerhebung genutzten experimentellen Aufbauten und Geräte beschrieben. Dies beinhaltet zum einen die zur optischen Ensemblespektroskopie eingesetzten Geräte und zum anderen die konfokalen Mikroskope. Für die mikroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur und bei kryogenen Temperaturen werden die Variationen der Aufbauten für verschiedene Messreihen aufgelistet.

### 3.1 Ensemblespektroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden mit kommerziellen Spektrometern aufgenommen.

Die Absorptionsspektren wurden jeweils mit einem Zweistrahl-UV-VIS-Spektrometer aufgezeichnet. Hierzu wurde entweder ein Spektrometer vom Typ Omega 20 der Firma Bruins Instruments mit einer Auflösung  $< 0.1$  nm oder eines vom Typ Lambda 850 der Firma Perkin Elmer mit einer Auflösung von  $\leq 0.05$  nm eingesetzt. Die Absorptionsspektren wurden mit einer Schrittweite von 0.1 – 1 nm aufgenommen.

Die Fluoreszenzspektren wurden mit Fluoreszenzspektrometern der Marke HORIBA Jobin Yvon aufgezeichnet. Dabei kamen entweder das FluoroMax-2- oder das FluoroLog-3-Spektrometer zum Einsatz. An beiden Spektrometern wurden Spektren typischerweise mit einem Inkrement von 1 nm bei einer Integrationszeit im Bereich von 0.1 – 1 s und Spaltbreiten im Bereich 1 – 5 nm aufgenommen. Die Spaltbreiten und Integrationszeiten wurden zur Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Konzentration und Fluoreszenzquantenausbeute der untersuchten Probe angepasst.

Zur Bestimmung der Fluoreszenzanisotropie wurde im Fluorolog-3-Spektrometer die Emission unter Einsatz der Polarisatoren des Spektrometers in Anregungs- und Detektionstrahlengang aufgezeichnet. Dabei wurden in beiden Strahlengängen um  $90^\circ$  versetzte Polarisatorstellungen genutzt, die als vertikal  $V$  und horizontal  $H$  im Index der gemessenen

Intensität  $I$  angegeben werden. Der erste Index bezieht sich dabei auf den Anregungs- der zweite auf den Detektionsstrahlengang. Aus dem Intensitätsverhältnis

$$\hat{I} = \frac{I_{VV}I_{HH}}{I_{VH}I_{HV}} \quad (3.1)$$

ergibt sich die Fluoreszenzanisotropie

$$A = \frac{\hat{I} - 1}{\hat{I} + 2} \quad (3.2)$$

direkt, wobei die Korrektur der Empfindlichkeit des Detektors implizit berücksichtigt wird.[33, S. 361 – 366]

Die Histogramme der Photonenankunftszeiten zur Bestimmung der Photolumineszenz-Lebenszeiten von Ensembleproben wurden ebenfalls am FluoroLog-3-Spektrometer aufgezeichnet, wobei als Detektor ein PMA Hybrid 50 der Firma PicoQuant zum Einsatz kam. Die Spaltbreiten wurden auch hier im Bereich 1 – 5 nm eingestellt. Als Elektronik zur Zeitmessung wurde entweder die zugehörige Elektronik des FluoroLog-3-Spektrometers zusammen mit der HORIBA Jobin Yvon Datastation oder die extern angeschlossene PicoHarp300 beziehungsweise HydraHarp400 der Firma PicoQuant eingesetzt. Die für eine gepulste Anregung genutzten Lichtquellen mit den eingesetzten Wellenlängen und Wiederholraten sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

**Tabelle 3.1:** Eingesetzte Lichtquellen mit Wellenlängenbereich und Wiederholrate für Fluoreszenz-Lebenszeitmessungen am FluoroLog-3-Spektrometer.

Lichtquelle	Eingesetzte Wellenlänge $\lambda_{\text{ex}}$	Wiederholrate $f_{\text{rep}}$
YSL SC-OEM	400 – 410 nm 475 nm 575 nm	1 MHz
	480 nm	4 MHz
Coherent Obis	455 nm	100 Hz 1 MHz
HORIBA Scientific NanoLED	370 nm	25 kHz
		1 MHz

## 3.2 Konfokale Mikroskopie

Die mikroskopischen und einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen wurden mit verschiedenen konfokalen Mikroskopen durchgeführt. Der Aufbau dieser Mikroskope wird im Folgenden beschrieben. Dazu werden zunächst die verschiedenen als Anregungslichtquellen verwendeten Lasersysteme vorgestellt. Danach werden der allgemeine Aufbau der Mikroskope sowie verschiedene Modifikationen erläutert und die eingesetzten Komponenten



aufgelistet. Dabei wird auch auf mikroskopische Messungen an Proben in flüssigem Helium in einem Kryostaten eingegangen. Abschließend wird das allgemeine Messprozedere beschrieben.

### 3.2.1 Lasersysteme

Als Anregungslichtquellen wurden verschiedene Lasertypen eingesetzt. Bei der Mehrzahl der Laser handelt es sich um Halbleiterlaser. Hierbei wird das aktive Halbleitermaterial entweder elektrisch oder optisch zur Laseremission angeregt. Bei elektrischer Anregung liegt ein Halbleiter-Diodenlaser (HL) vor, während bei optischer Anregung von einem optisch gepumpten Halbleiterlaser (*engl.* optically pumped semiconductor laser, OPSL) gesprochen wird. Mit beiden Lasertypen ist abhängig vom verwendeten Halbleitermaterial Emission bei einer Wellenlänge des gesamten visuellen Spektrums sowie im nahen UV- und IR-Spektralbereich möglich. Diese Laser kommen typischerweise in einer abgeschlossenen, kompakten Bauform zum Einsatz. Sowohl HL als auch OPSL liefern dabei in der Regel Ausgangsleistungen bis zu etwa 150 mW bei kontinuierlicher Emission (Dauerstrichbetrieb, *engl.* continuous wave, cw). Mit spezieller Schaltelektronik können diese Laser moduliert werden, wobei diese rasch ein- und wieder ausgeschaltet werden. Damit kann ein Pulsbetrieb simuliert werden, wobei die minimal erreichbare Pulsbreite typischerweise  $\sim 1$  ns entspricht.

#### 3.2.1.1 Weißlicht-Faserlaser

Für die gepulste Anregung bei verschiedenen Wellenlängen wurden Weißlicht-Faserlaser eingesetzt. Diese Faserlaser zeichnen sich durch Emission in einem breiten Spektralbereich ( $\approx 400 - 2400$  nm) und einstellbare Repetitionsraten ( $\approx 100$  kHz – 40 MHz) aus. Auch bei diesen Lasern handelt es sich um Festkörperlaser, wobei das optische Medium hier eine dotierte optische Faser darstellt. Durch nichtlineare optische Prozesse in einer weiteren Faser wird ein breites Emissionsspektrum erzeugt. Durch Einstellung des Pumpelements sowie Pulsselektion kann die Repetitionsrate der Emission variiert werden. Es wurde zwei Faserlaser der Firma YSL Photonics vom Typ SC-OEM eingesetzt. Zur Selektion der Wellenlänge aus dem Weißlichtspektrum stand für einen der YSL Photonics SC-OEM Laser ein akustooptischer Filter (AOTF) vom Typ AOTF-VIS-DR der Firma Fianium zur Verfügung, mit dem eine schmalbandige Emission von wenigen Nanometer Halbwertsbreite im Spektralbereich von 450 – 700 nm ausgewählt werden konnte. Für den zweiten YSL Photonics SC-OEM Laser wurde ein variabler Bandpassfilter YSL Photonics VLF eingesetzt. An diesem können die untere und obere Filterkante des Bandpasses manuell selektiert werden, wodurch im Spektralbereich von 400 – 840 nm eine Emission mit einer Bandbreite von 10 – 300 nm ausgewählt werden konnte.

### 3.2.1.2 Farbstofflaser

Zur Aufnahme von Anregungsspektren bei kryogenen Temperaturen wurde ein Farbstofflaser eingesetzt. Eine detaillierte Beschreibung des Ring-Farbstofflasers 899-01 der Firma Coherent findet sich bei Feist[119].

Der Farbstofflaser wurde mit dem Farbstoff Coumarin 334 der Firma Radiant Dyes betrieben. Es wurden  $\approx 1.0$  g des Farbstoffs in 100 ml Ethylenglykolmonophenylether und  $\approx 1000$  ml Ethylenglykol gelöst. Die genaue Menge an Ethylenglykol wurde so erhöht, dass eine geeignete Absorption des Pumplasers durch die Farbstofflösung von  $\approx 80\%$  erreicht wurde. Mit dieser Farbstofflösung konnte der Laser in einem Wellenlängenbereich von  $\approx 505 - 550$  nm betrieben werden. Hierzu wird der Farbstoff in einem Kreislauf mit einem Druck von  $\approx 2.75$  bar durch eine Düse gepumpt. Der Farbstoffstrahl liegt senkrecht zur Resonatorebene des Lasers und ist zu dessen Strahlengang im Brewsterwinkel verkippt. Der Farbstofflaser wird mit einem Argon-Ionen-Gaslaser bei einer Wellenlänge von 476.5 nm und einer Leistung von 3 W gepumpt. Durch geeignete Orientierung der optischen Bauteile wird die Polarisationsrichtung der Laseremission kontrolliert. Gleichzeitig wird eine Umlaufrichtung im Resonator durch eine optische Diode unterdrückt, sodass eine stabile Emission des Lasers gewährleistet werden kann.

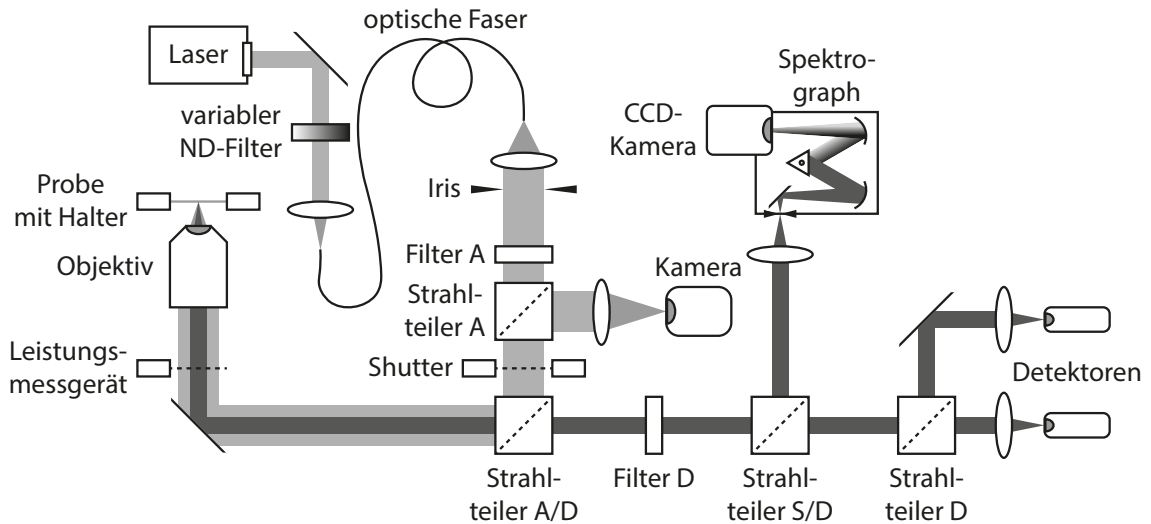
Durch das Verdrehen eines Drei-Platten-Lyotfilters kann der Resonator zur Auswahl der Emissionswellenlänge verändert werden. Die Ansteuerung des elektrischen drehbaren Halters des Filters erlaubt das gezielte Scannen mit dem Laser durch eine kontinuierliche Filterdrehung. Der Lyotfilter ist ebenfalls für Anzahl und Breite der aktiven Moden im Resonator verantwortlich. Im Breitbandbetrieb wird so eine Emissionsbandbreite von  $\approx 2 - 3$  GHz erreicht. Bei einer Veränderung der Emissionswellenlänge verändert sich auch die Emissionsintensität des Farbstofflasers. Um eine konstante Emissionsintensität über den gesamten verfügbaren Wellenlängenbereich zu erreichen, wurde ein Intensitätsstabilisator der Firma Lot-Oriel von Typ CRi LS-100 eingesetzt.

Zur Überwachung der Laseremission wurde ein Spektrumanalysator der Firma Coherent (Modell 240) sowie ein Wellenlängenmessgerät vom Typ WS5/512 der Firma High Finesse eingesetzt.

### 3.2.2 Konfokales Mikroskop

Der schematische Grundaufbau eines konfokalen Mikroskops ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Das dargestellte Konzept ist für alle durchgeführten Messungen identisch und wird im Folgenden zunächst erläutert. Für unterschiedliche Experimente ist jedoch die Modifikation des Anregungs- sowie Detektionsschemas erforderlich. Die verschiedenen Varianten werden nach der Beschreibung des allgemeinen Aufbaus erläutert. Im Gegensatz zu Messungen bei Raumtemperatur werden für die Messungen bei kryogenen Temperaturen die

Probe sowie das Objektiv in einen Kryostaten eingebracht, welcher mit flüssigem Helium gefüllt werden kann. Die für diese Messungen bei kryogenen Temperaturen erforderlichen Modifikationen des Aufbaus sowie der Aufbau des Kryostaten werden abschließend dargestellt.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau mit Anregungsschema A1 und den typischerweise eingesetzten Komponenten eines konfokalen Mikroskops.

### 3.2.2.1 Allgemeiner Aufbau

Im Anregungsstrahlengang wird das vom Lasersystem (s. 3.2.1) emittierte Licht in eine für die vorliegende Wellenlänge geeignete polarisationserhaltende single-mode Faser geleitet. Vor der Einkopplung in die optische Faser mithilfe eines Faserkopplers der Firma Schäfter+Kirchhoff kann die Anregungsleistung durch einen variablen Neutraldichtefilter (ND-Filter) eingestellt werden. Die single-mode Faser dient zur Selektion der  $TEM_{00}$  Mode des Anregungslichts und stellt gleichzeitig das Anregungspinhole des Aufbaus dar. Der aus dem Faserende austretende Strahl wird mithilfe einer zur numerischen Apertur der Faser und dem gewünschten Strahldurchmesser passenden Linse parallelisiert. So entsteht ein in Querschnitt gaußförmiges Strahlprofil. Durch eine Iris kann der Strahldurchmesser nochmals begrenzt werden. Für einige Experimente wurden mehrere Anregungslichtquellen parallel genutzt. Die daraus resultierenden Modifikationen sind in Abschnitt 3.2.2.2 beschrieben.

Im Anregungsstrahlengang findet darüber hinaus eine Präparation des Anregungslichts durch entsprechende Anregungsfilter (Filter A) statt. Hierbei wird in der Regel durch den Einsatz eines Laserlinien- oder Bandpassfilters Störlicht entfernt sowie durch einen Polarisationsfilter und gegebenenfalls den zusätzlichen Einsatz von  $\lambda/2$ - oder  $\lambda/4$ -Plättchen der Polarisationszustand des Lichtes festgelegt. Die eingesetzten Bauteile zur Kontrolle des Polarisationszustands stammen aus den Sortimenten der Firmen Thorlabs und Newport.

Als Anregungsstrahlteiler (Strahlteiler A) wird in der Regel ein 80:20-Neutralstrahlteiler eingesetzt, welcher das vom Probensträger zurückreflektierte Licht auf ein Kamerasystem umlenkt. Die Abbildung dieses Rückreflexes kann zur Kontrolle der Fokussierung des Lasers in der Probe mit dem Objektiv während der Messung eingesetzt werden.

Am Übergang zwischen Anregungs- und Detektionsstrahlengang wird ein weiterer Strahlteiler (Strahlteiler A/D) eingesetzt, der das Anregungslicht in Richtung des Objektivs umlenkt und gleichzeitig das von der Probe emittierte Licht transmittiert. Hierzu können ein dichroitischer Strahlteiler mit geeigneter Trennwellenlänge oder ein Neutralstrahlteiler eingesetzt werden, wobei letzterer je nach Trennungsverhältnis zu einem entsprechenden Intensitätsverlust in beiden Strahlengängen führt. Vor diesem Strahlteiler ist ein mechanischer Shutter zur Unterbrechung der Beleuchtung der Probe angebracht.

Das Anregungslicht wird durch den Strahlteiler A/D zum Objektiv umgelenkt. Für die Raumtemperaturexperimente wurde ein Ölimmersionsobjektiv des Firma Zeiss vom Typ Plan-Apochromat mit einer NA von 1.4 und einer Vergrößerung von  $63\times$  oder  $100\times$  mit dem passenden Immersionsöl Zeiss Immersol 518F eingesetzt. Für die Messungen bei kryogenen Temperaturen kam ein 01F/OAS017 Objektiv der Firma Melles Griot mit einer nominellen NA von 0.85 und einer Vergrößerung von  $60\times$  zum Einsatz. Vor dem Objektiv ist ein Leistungsmessgerät zur Bestimmung der Anregungsleistung zum manuellen Einbringen in den Strahlengang angebracht. Im Raumtemperaturaufbau wurde ein Leistungsmessgerät vom Typ 1830-C des Herstellers Newport verwendet. Im Aufbau für kryogene Temperaturen wurde das Leistungsmessgerät bereits vor dem Strahlteiler A/D eingebracht. Hier wurde ein Gerät der Firma Thorlabs vom Typ S130C eingesetzt.

Die Probe ist über dem Objektiv auf einem Halter angebracht. Für die Messung bei kryogenen Temperaturen kann die Position der Probe in z-Richtung durch eine Mechanik manuell bewegt werden, um den Abstand zwischen Objektiv und Probe einzustellen (s. 3.2.2.4 und Abb. 3.6). Für die Raumtemperaturmessungen befindet sich der Probenhalter auf einem x-y-z-Piezotisch, mit dem die Probe zusätzlich lateral zum Objektiv bewegt werden kann. Es wurden Piezotische der Firma Physikinstrumente PI vom Typ P-512.3 oder P-731.8C eingesetzt.

Für die Messungen bei Raumtemperatur ist mit einem passenden Aufsatz für den Probenhalter das kontinuierliche Überströmen der Probe mit Argongas möglich. Somit können die Messungen sowohl in Luft als auch unter Argon durchgeführt werden. In beiden Fällen wird das Eintreten von Umgebungslicht durch die Probe in das Objektiv mit einer Abdeckung verhindert.

Im Detektionsstrahlengang wird das von der Probe emittierte Licht vom gleichen Objektiv, durch das auch das Anregungslicht auf die Probe gelenkt wird, eingesammelt. Es tritt ohne Ablenkung durch den Strahlteiler A/D hindurch. Durch geeignete Detektionsfilter (Filter D) wird danach Störlicht entfernt. Hierzu wird in der Regel ein Langpassfilter

eingesetzt, um gestreutes und reflektiertes Anregungslicht zu unterdrücken. Es können zusätzlich noch weitere Filter eingesetzt werden, um gezielt Wellenlängenbereiche auszublenzen.

Durch einen Neutralstrahlteiler (Strahlteiler S/D) wird entsprechend dessen Teilerverhältnisses ein Teil der Emission zum Spektrographen umgelenkt. Durch eine Linse wird der Strahl auf den Eingangsspalt des Spektrographen fokussiert. Über mehrere Spiegel wird das Licht über ein Blazegitter als dispergierendes Element auf eine CCD-Kamera gelenkt. Es wurden von der Firma Princeton Instruments vertriebene Spektrographen eingesetzt in denen jeweils Gitter mit unterschiedlicher Strichzahl sowie Blazewellenlänge gewählt werden konnten. Bei Raumtemperatur kam das Modell Acton SpectraPro 300i zum Einsatz, für die Experimente bei kryogenen Temperaturen wurde das Modell Acton SpectraPro 500i eingesetzt. Als CCD-Kameras wurden zwei Modelle der Firma Andor genutzt. Hierbei kamen die Kameras IXON<sup>EM+</sup> und Newton 970 bei Raumtemperatur zum Einsatz, letztere wurde auch für die Messungen bei kryogenen Temperaturen genutzt. Die Verstärkung der Elektronenervielfältigung der eingesetzten CCD-Kameras wurde stets so gewählt, dass in Fällen maximaler Emission keine Überbelichtung auftrat und der Dynamikbereich der Kameras möglichst vollständig ausgeschöpft wurde.

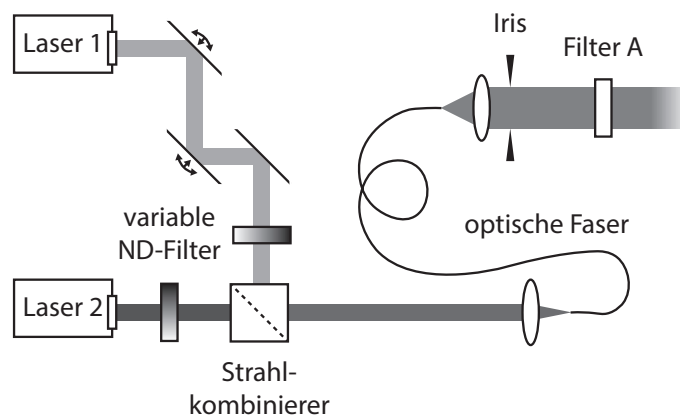
Der vom Strahlteiler S/D transmittierte Anteil des Emissionslichts wird auf einzelphotonempfindliche Photodioden gelenkt. Je nach Energiebereich der Emission und benötigter Zeitaufösung wurden verschiedene Photodioden genutzt. Dabei kamen bei Raumtemperatur vorwiegend Detektoren vom Typ Photo Counting Module SPCM-AQRH-15 und Photo Counting Module SPCM-AQR-14 der Firma Perkin Elmer zum Einsatz. Ebenfalls wurde das Modell PDM 50ct der Firma Micro Photon Devices eingesetzt. Bei kryogenen Temperaturen wurde das Modell Count 20B von Laser Components genutzt. Für einige Messungen wurde das Emissionslicht vor den Detektoren durch einen Strahlteiler (Strahlteiler D) nach bestimmten Eigenschaften aufgeteilt und jeder Anteil auf einen eigenen Detektor gelenkt. Die daraus resultierenden Detektionsschemata sind in Abschnitt 3.2.2.3 beschrieben.

Zur koordinierten Steuerung der Hardware eines Mikroskops wurden Echtzeitcomputer der Firma Jäger eingesetzt. Hierbei kam entweder das Modell Adwin-Gold oder Adwin-Pro mini mit dem Pro-CPU-T9 Modul zu Einsatz. Zur Messung von Einzelphotonenankunftszeiten wurden die Signale der Detektoren darüber hinaus parallel zur Weiterleitung an den Echtzeitcomputer mit einem Modul der Firma Picoquant aufgezeichnet. Hier wurde entweder das Modell PicoHarp300 oder HydraHarp400 eingesetzt. Zur Steuerung der einzelnen Hardwarekomponenten wurde neben der Steuersoftware des jeweiligen Herstellers für spezielle Geräte eine angepasste Steuersoftware verwendet, welche im Labview-Framework von National Instruments realisiert wurde. Für einige mechanische Umschaltvorrichtungen wurden darüber hinaus einfache Applets zur Kontrolle genutzt.

### 3.2.2.2 Anregungsschemata

Das einfachste Anregungsschema **A1** mit genau einer Anregungslichtquelle ist bereits in Abbildung 3.1 dargestellt und in Abschnitt 3.2.2.1 erläutert worden. Darüber hinaus wurden auch Experimente mit zwei Anregungslichtquellen durchgeführt. Hierdurch konnte entweder zwischen verschiedenen Anregungswellenlängen oder cw- und gepulster Anregung umgeschaltet werden, während die gleiche Position einer Probe untersucht wurde. Um zwei Anregungslichtquellen zu kombinieren, wurden zwei unterschiedliche Aufbauten eingesetzt.

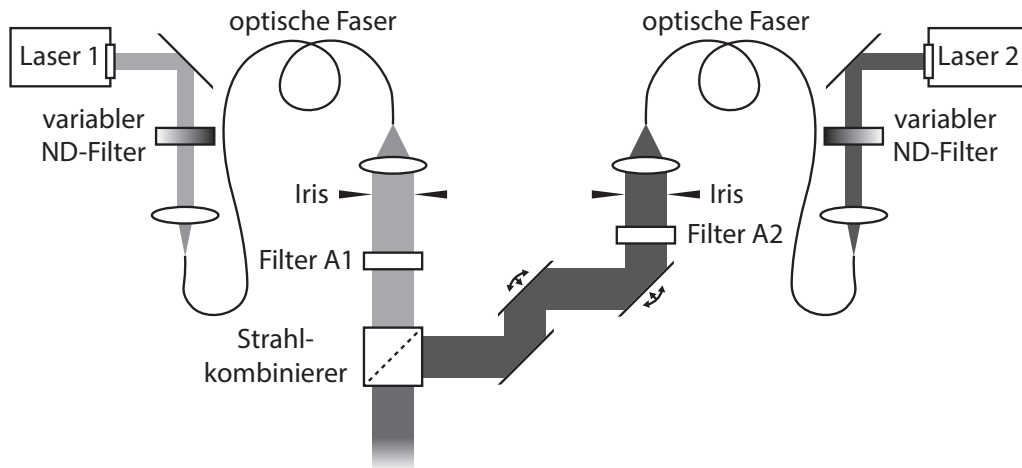
Zum einen kann die Laseremission der beiden Lichtquellen durch einen Strahlteiler räumlich überlagert werden und dann durch den selben Koppler in dieselbe optische Faser gelenkt werden (Abb. 3.2, Anregungsschema **A2**). Je nach Anregungsenergie der Laser kann ein Neutralstrahlteiler oder ein dichroitischer Strahlteiler zur Kombination der Strahlen genutzt werden. Die präzise Überlagerung kann durch die Verwendung von mindestens zwei dreh- und kippbaren Spiegel in Strahlengang eines der beiden Laser erreicht werden (Abb. 3.2. Am Faserende tritt das Licht beider Laser durch dasselbe Anregungspinhole und ist somit so überlagert, dass ein identischer Strahlengang nach dem Faserende erzeugt wird. Aufgrund von chromatischer Aberration wird diese ideale Überlagerung jedoch nur für Lichtquellen mit identischer oder sehr ähnlicher Wellenlänge erreicht. Gegebenenfalls müssen auch die Anregungsfilter (Filter A) beim Wechsel zwischen den Lichtquellen gewechselt werden.



**Abbildung 3.2:** Schematischer Aufbau des Anregungsschemas **A2** im Anregungsstrahlengang des Mikroskops. Die Überlagerung der Laserstrahlen zur Einkopplung in dieselbe Faser erfolgt mithilfe der dreh- und kippbaren Spiegel.

Um den Einfluss der chromatischen Aberration am Faserende zu vermeiden, wird im Anregungsschema **A3** das Licht jedes Lasers in eine eigene optische Faser eingekoppelt. Nach der separaten Parallelisierung des Lichts der Laser kann dieses analog zum Anregungsschema **A2** durch einen Strahlteiler und die Verwendung von Spiegeln räumlich überlagert werden (Abb. 3.3). Da jede Lichtquelle in diesem Anregungsschema über ein separates An-

regungspinhole verfügt, muss die ideale Überlagerung der Strahlen manuell sichergestellt werden. Gleichzeitig können jeder Lichtquelle geeignete Anregungsfilter fest zugeordnet werden. Dieses Schema eignet sich daher besonders beim Einsatz von Lasern mit verschiedenen Emissionswellenlängen.



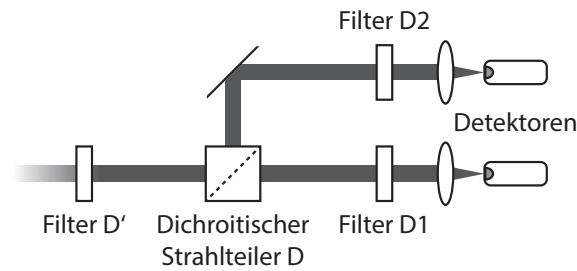
**Abbildung 3.3:** Schematischer Aufbau des Anregungsschemas **A3** im Anregungsstrahlengang des Mikroskops. Die Überlagerung der Laserstrahlen zur identischen Ausleuchtung des Objektivs durch beide Laser erfolgt mithilfe der dreh- und kippbaren Spiegel vor der Strahlkombination.

### 3.2.2.3 Detektionsschemata

Für eine Mehrzahl der Messungen bei Raumtemperatur wurde ein Detektionsschema mit zwei Detektoren eingesetzt, wie in Abbildung 3.1 gezeigt. Im Detektionsschema **D1** wurde ein 50:50-Neutralstrahlteiler als Strahlteiler D genutzt, wodurch die Berechnung der Pseudokreuzkorrelationsfunktion des Emissionssignals unter Umgehung der Totzeit eines einzelnen Detektors möglich ist.

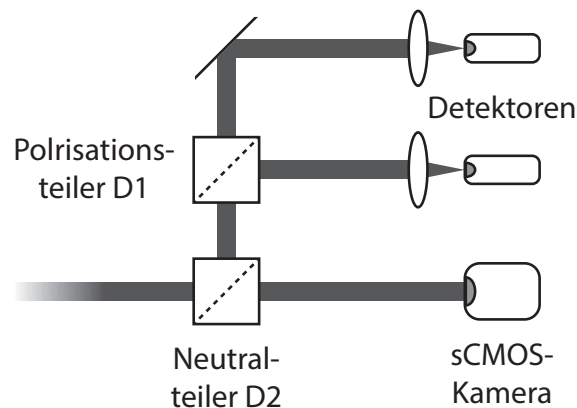
In Schema **D2** wurde als Strahlteiler D hingegen ein dichroitischer Strahlteiler eingesetzt, um die Emission in Abhängigkeit der Wellenlänge aufteilen zu können. Wie Abbildung 3.4 zeigt, wurden für diesen Fall häufig zusätzliche Lang- oder Bandpassfilter vor den Detektoren eingesetzt, um den detektierten Energiebereich weiter einzuschränken. Der Einsatz dieser Filter D1 und D2 wurde teilweise als Erweiterung auch im Detektionsschema **D1** eingesetzt. Auch die gleichzeitige Einschränkung der detektierten Wellenlängen für beide Detektoren durch den Filter D' zwischen Strahlteiler S/D und Strahlteiler D, wie ihn Abbildung 3.4 zeigt, war für beide Detektionsschemata **D1** und **D2** möglich.

Im Detektionsschema **D3** wurde als Strahlteiler D ein polarisationsabhängiger Strahlteiler eingesetzt, sodass der Polarisationszustand des Emissionslichts anhand der relativen Intensitäten an den beiden Detektoren für die beiden orthogonalen Polarisationsrichtungen bestimmt werden konnte. Zusätzlich wurde das allgemeine Detektionsschema **D3** durch einen dritten Detektor erweitert, wie in Abbildung 3.5 gezeigt. Dies diente zur Analyse der



**Abbildung 3.4:** Schematischer Aufbau des Detektionsschemas **D2** im Detektionsstrahlengang des Mikroskops. Die gezeigten Filter sind optional und wurden in verschiedenen Kombinationen eingesetzt.

Intensitätsverteilung des räumlichen Querschnitts des Emissionsstrahls. Hierzu wurde in Schema **D3a** vor den Strahlteiler D ein weiterer 50:50-Neutralstrahlteiler eingesetzt, wobei die eine Hälfte der Intensität des Emissionsstrahls in Form des räumlichen Querschnitts über eine sCMOS-Kamera des Typs KURO 1200B der Firma Princeton Instruments abgebildet wurde. Die Integrationszeiten der Kamera wurden jeweils so gewählt, dass der Dynamikbereich ausgeschöpft wurde, ohne dass eine Überbelichtung auftrat. Die andere Hälfte des Emissionsstrahls wurde entsprechend des Detektionsschemas **D3** polarisationsabhängig detektiert.



**Abbildung 3.5:** Schematischer Aufbau des Detektionsschemas **D3a** im Detektionsstrahlengang des Mikroskops. Die Variante ermöglicht neben der polarisationsabhängigen Detektion nach Schema **D3** auch die Aufzeichnung der Intensitätsverteilung des Emissionsstrahls durch die sCMOS-Kamera.

In einer einfachen Variante des Detektionsschemas (Schema **D4**, keine Abbildung) wurde der Strahlteiler D (Abb. 3.1) vollständig entfernt und nur ein Detektor eingesetzt. Dieses Detektionsschema stellt auch den für Messungen bei kryogenen Temperaturen eingesetzten Aufbau dar.



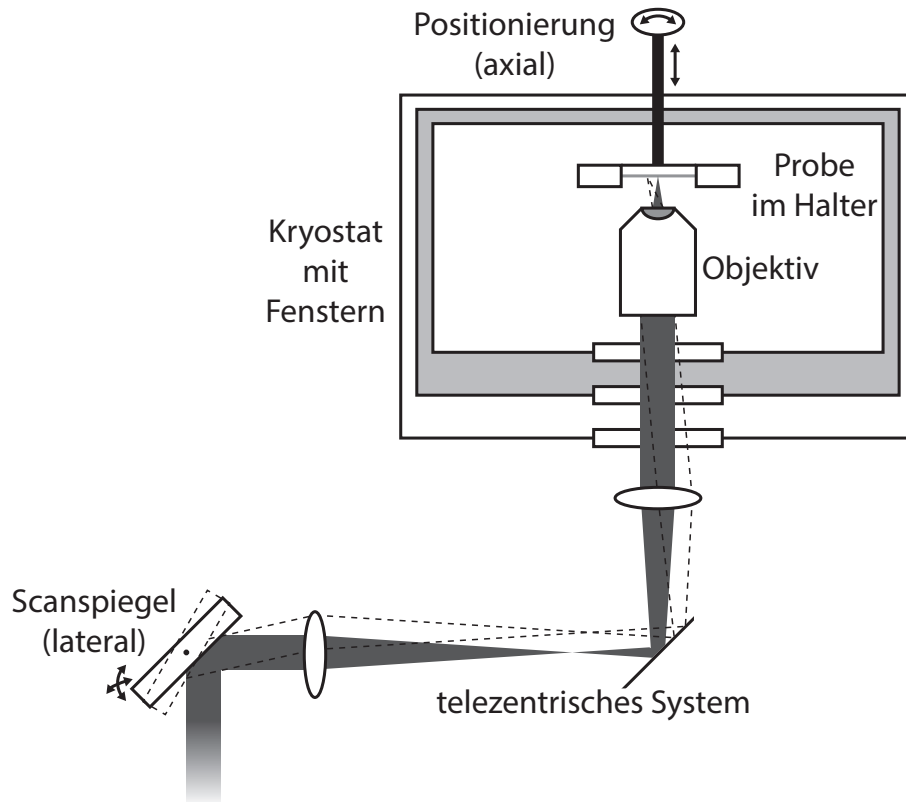
#### 3.2.2.4 Kryostat

Zur Messung bei kryogenen Temperaturen wurde ein Kryostat für flüssiges Helium vom Typ Cryostat 10CNDT der Firma Janis Research Company eingesetzt. Ebenso wurden zum lateralen Abrastern der Probe nicht wie bei Raumtemperatur Piezoaktuatoren eingesetzt, sondern der Anregungslaserstrahl mit einem kippbaren Spiegel über ein telezentrisches System versetzt. Sowohl der Kryostat als auch das telezentrische System sind detailliert bei Kulzer[120] beschrieben.

Zur Durchführung der Messung wurde die Probe mit einem Probenstab in den Kryostaten eingebracht. Am Probenstab waren neben der mechanischen Vorrichtung zur Bewegung der Probe entlang der z-Achse zur Einstellung des Abstands zwischen Probe und Objektiv ebenso Sensoren für die Temperaturmessung im Kryostaten angebracht. Als Temperaturmesssystem wurde der Model 330 Autotuning Temperature Controller der Firma LakeShore eingesetzt. Auch das Objektiv war am Probenstab angebracht. Der Kryostat wurde mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt und durch ein Hochvakuum in der Hülle isoliert. Zur Messung wurde der Probenraum mit flüssigem Helium geflutet, sodass Probe und Objektiv vollständig von flüssigem Helium umgeben waren. Nach unten schließt der Proberaum mit einem Fester ab, durch welches das Objektiv und damit die Probe bestrahlt werden können. Durch das kontinuierliche Abpumpen des Gasraums über dem flüssigen Helium konnte eine Temperatur von 1.4 K im Kryostaten erreicht werden.

Mithilfe des telezentrischen Systems, bestehend aus zwei Linsen und einem in zwei Richtungen durch Schrittmotoren kippbaren Spiegel, kann das Anregungslicht über die Probe bewegt werden (Abb. 3.6). Durch diese Variante des Rasterns können die beweglichen Teile außerhalb des Kryostaten montiert werden, Probe sowie Objektiv befinden sich fest positioniert im Inneren der Heliumbads des Kryostaten.

Eine weitere Variation des Aufbaus für kryogene Temperaturen liegt in der Verwendung eines Detektionspinholes, welches sich zwischen dem Strahlteiler A/D und dem Filter D befindet. Hierzu werden zwei Linsen gleichen Brennweite (160 mm) eingesetzt, um das Licht auf das Pinhole mit einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$  zu fokussieren und danach wieder zu parallelisieren. Dadurch wird Störlicht, welches nicht aus dem Fokalvolumen des Objektivs stammt, blockiert und so das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert. Bei den Raumtemperaturmessungen genügt die Verwendung der begrenzten aktiven Fläche der Detektoren zum Erreichen des selben Effekts.



**Abbildung 3.6:** Aufbau zur Messung bei kryogenen Temperaturen mit lateraler Scanmöglichkeit über den bewegbaren Spiegel und das telezentrische System. Die axiale Positionierung und damit Fokussierung erfolgt mit einer manuellen Stellschraube am Probenhalter.

### 3.2.3 Konfigurationen

Im Folgenden werden die für die einzelnen Messreihen eingesetzten Konfigurationen des verwendeten Mikroskops beschrieben, wobei diese mit dem Buchstaben **M** gefolgt von einer römischen Ziffern identifiziert werden. Zunächst wird zwischen einem Aufbau für die Messung bei Raumtemperatur (RT) und bei kryogenen Temperaturen (KT) differenziert und das Anregungsschema spezifiziert. Weiter wird der Polarisationszustand des Anregungslichts mit linear oder zirkular angegeben. Je nach eingesetzten optischen Bauteilen wurde im Falle der zirkularen Polarisation tatsächlich häufig eine schwach elliptische Polarisation erreicht, wobei jeweils ein Polarisationsverhältnis besser als 2:1 erhalten wurde. Es wird die Strichzahl des verwendeten Gitters für den Spektrographen angegeben und das Detektionsschema aufgelistet. Zusätzlich wird die Probenumgebung angegeben, wobei diese für Messungen bei kryogenen Temperaturen immer flüssiges Helium war und bei Raumtemperatur zwischen Luft, Argon und Vakuum variiert wurde. Diese allgemein Konfiguration wird in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Zusätzlich werden die verwendeten Lasersysteme mit Anregungswellenlängen  $\lambda_{\text{ex}}$  und Anregungsintensität  $I_{\text{ex}}$  angegeben. Ebenso wird der Modus der Emission des Anregungslasers

als cw für Dauerstrich oder Puls für den gepulsten Betrieb angegeben, wobei im Falle der gepulsten Emission ebenfalls die Wiederholrate  $f_{\text{rep}}$  spezifiziert wird. Die Lasersysteme für die jeweiligen Setups zeigt Tabelle 3.3.

Des Weiteren werden die verwendeten Anregungsfilter (Filter A), der eingesetzte Strahlteiler A/B sowie die Detektionsfilter (Filter D) angegeben. Bei der Verwendung zusätzlicher Detektionsfilter (Filter D', D1, D2) werden diese ebenfalls spezifiziert. Die eingesetzten Filter für eine Konfiguration werden in Tabelle 3.4 aufgeführt. In der Auflistung sind die Hersteller der Filter mit *S* für Semrock, *C* für Chroma, *A* für AHF analysetechnik, *O* für Omega, *L* für Linos und *B* für B.Halle abgekürzt.

**Tabelle 3.2:** Konfigurationen der Mikroskope für verschiedene im Rahmen der Arbeit durchgeführten Messreihen.

Setup	Temperatur	Anregungsschema	Polarisation	Gitter/ g/mm	Detektionsschema	Umgebung
<b>M-I</b>	RT	<b>A1</b>	linear	50	<b>D2</b>	Argon
<b>M-II</b>	RT	<b>A3</b>	linear	50	<b>D2</b>	Argon
<b>M-III</b>	RT	<b>A1</b>	linear	50	<b>D4</b>	Argon
<b>M-IV</b>	RT	<b>A1</b>	zirkular	150	<b>D3a</b>	Argon
<b>M-V</b>	RT	<b>A1</b>	zirkular	150	<b>D2</b>	Argon
<b>M-VI</b>	RT	<b>A3</b>	zirkular	150	<b>D2</b>	Argon
<b>M-VII</b>	RT	<b>A1</b>	zirkular	50	<b>D1</b>	Argon
<b>M-VIII</b>	RT	<b>A1</b>	zirkular	50	<b>D1</b>	Argon
<b>M-IX</b>	RT	<b>A1</b>	zirkular	50	<b>D2</b>	Argon
<b>M-X</b>	RT	<b>A1</b>	zirkular	50	<b>D2</b>	Vakuum
<b>M-XI</b>	RT	<b>A1</b>	zirkular	50	<b>D1</b>	Vakuum
<b>M-XII</b>	RT	<b>A1</b>	linear	50	<b>D1</b>	Luft, Argon
<b>M-XIII</b>	RT	<b>A1</b>	linear	50	<b>D1</b>	Luft, Argon
<b>M-XIV</b>	RT	<b>A1</b>	linear	300	<b>D1</b>	Luft, Argon
<b>M-XV</b>	RT	<b>A3</b>	linear	300	<b>D1</b>	Luft
<b>M-XVI</b>	RT	<b>A2</b>	linear	50	<b>D1</b>	Luft, Argon
<b>M-XVII</b>	RT	<b>A1</b>	linear	50	<b>D1</b>	Argon
<b>M-XVIII</b>	RT	<b>A1</b>	linear	50	<b>D2</b>	Argon
<b>M-XIX</b>	KT	<b>A3</b>	linear	300 1800	<b>D4</b>	Helium

**Tabelle 3.3:** Für die verschiedenen Konfigurationen der Mikroskope (Tab. 3.2) eingesetzten Lasersysteme mit den zugehörigen Parametern.

Setup	Laser	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$I_{\text{ex}}/\text{kW}/\text{cm}^2$	Modus	$f_{\text{rep}}/\text{MHz}$
<b>M-I</b>	Picoquant LDH	470	2.07	Puls	20
<b>M-II</b>	Picoquant LDH	470	2.07	Puls	20
	Picoquant LDH	635	1.16	Puls	20
<b>M-III</b>	YSL SC-OEM	520	3.39	Puls	10
<b>M-IV</b>	Toptica iChrome CLE	480	1.72	cw	–
<b>M-V</b>	Coherent Sapphire	488	1.97	cw	–
<b>M-VI</b>	Coherent Sapphire	488	1.97	cw	–
	Coherent Cube	640	1.14	cw	–
<b>M-VII</b>	Toptica iBeam smart	375	0.48	Puls	–
			0.12		$1 \cdot 10^{-4}$
			0.48		1.03
<b>M-VIII</b>	Coherent Obis	445	1.09	Puls	0.2
			4.37		$2.5 \cdot 10^{-4}$
<b>M-IX</b>	Coherent Obis	445	2.18	Puls	1.0
			15.3		4.9
			6.11		$2.5 \cdot 10^{-4}$
<b>M-X</b>	Toptica iBeam smart	375	0.05, 0.50	cw	–
<b>M-XI</b>	Toptica iBeam smart	375	0.50	Puls	1.0
					$3.1 \cdot 10^{-2}$
<b>M-XII</b>	Toptica iBeam smart	375	0.06, 0.15	cw	–
<b>M-XIII</b>	YSL SC-OEM	487	0.20, 0.40, 0.99	Puls	4.0
<b>M-XIV</b>	Toptica iBeam smart	785	95 – 3050	cw	–
<b>M-XV</b>	Coherent Sapphire	488	10	cw	–
	Toptica iBeam smart	785	7600 – 30500		
<b>M-XVI</b>	Picoquant LDH	470	0.99	Puls	5
	Coherent Sapphire	488	0.20, 0.99	cw	–
<b>M-XVII</b>	YSL SC-OEM	400 – 410	0.04 – 4.57	Puls	4
<b>M-XVIII</b>	YSL SC-OEM	400 – 410	0.91	Puls	4
<b>M-XIX</b>	Coherent Sapphire	488	0.13, 1.25, 12.5	cw	–
	Coherent C899	505 – 550	$96 \cdot 10^{-8}$ – $96 \cdot 10^{-3}$		

**Tabelle 3.4:** Verwendete Filter für die verschiedenen Konfigurationen der Mikroskope nach Tabelle 3.2. Die Filterhersteller sind durch die Abkürzungen *S* für Semrock, *C* für Chroma, *A* für AHF analysetechnik, *O* für Omega, *L* für Linos und *B* für B.Halle spezifiziert.

Setup	Filter A	Strahlteiler A/D	Filter D	Strahlteiler D	Zusätzliche Filter
<b>M-I</b>	<i>S</i> FF02 447/60	<i>L</i> 746908	<i>S</i> LP02 488RU	<i>A</i> H643 LPXR superflat	D1: <i>C</i> ET655LP D2: <i>S</i> FF01 550/88
<b>M-II</b>	A1: <i>S</i> FF02 447/60 A2: <i>C</i> Z633/10X	<i>L</i> 746908	<i>S</i> LP02 488RU	<i>A</i> H643 LPXR superflat	D1: <i>C</i> ET655LP D2: <i>S</i> FF01 550/88
<b>M-III</b>	<i>A</i> Z520/25X	<i>C</i> Z RDC 532	<i>S</i> LP03 532RU	–	D': <i>O</i> 3rd 670LP
<b>M-IV</b>	<i>S</i> LL01 488	<i>A</i> F21-008	<i>S</i> LP02 488RU	D1: <i>B</i> PTW20 D2: <i>M</i> 03 BSC 009	wechselbar D': <i>C</i> ET665 LP oder <i>S</i> SP01 633RU
<b>M-V</b>	<i>S</i> LL01 488	<i>S</i> FF500/646Di	<i>S</i> LP02 488RU	<i>S</i> LPD01 633RS	D1: <i>S</i> LP 647RU
<b>M-VI</b>	A1: <i>S</i> LL01 488 A2: <i>C</i> Z635/10X	<i>S</i> FF500/646Di	<i>S</i> LP02 488RU und <i>C</i> ZET635NF	<i>S</i> LPD01 633RS	D1: <i>S</i> LP 647RU
<b>M-VII</b>	<i>S</i> FF01 370/36	<i>S</i> Di02 R405	<i>S</i> LP02 407RU	<i>M</i> 03 BSC 009	–
<b>M-VIII</b>	<i>S</i> FF02 447/60	<i>C</i> ZT 491 RDCXT	<i>S</i> LP02 488RU	<i>M</i> 03 BSC 009	–
<b>M-IX</b>	<i>C</i> ZET445/10	<i>C</i> ZT 445 RDCXT	<i>S</i> LP03 458RE und <i>S</i> 442 LP	<i>L</i> Dichrolight O-56	–
<b>M-X</b>	<i>S</i> FF01 370/36	<i>S</i> FF376Di01	<i>S</i> 380/LP HC	<i>S</i> LPD01 633RS	–
<b>M-XI</b>	<i>S</i> FF01 370/36	<i>S</i> FF376Di01	<i>S</i> 380/LP HC	<i>M</i> 03 BSC 009	wechselbar D1: <i>A</i> Z488/10X oder <i>S</i> FF01 565/24 oder <i>C</i> ET655 LP D2: <i>S</i> FF01 417/60 und <i>S</i> 422LP EB
<b>M-XII</b>	<i>S</i> FF01 370/36 und <i>O</i> 3rd 400 SP <sup>(a)</sup>	<i>L</i> 746908	<i>S</i> 380/LP HC	<i>M</i> 03 BSC 009	–

<sup>(a)</sup> Filter um 30° im Strahlengang gedreht.

EXPERIMENTELLE AUFBAUTEN

Setup	Filter A	Strahlteiler A/D	Filter D	Strahlteiler D	Zusätzliche Filter
<b>M-XIII</b>	<i>C</i> Z488/10x und <i>S</i> FF01 510/84	<i>L</i> 746908	<i>S</i> LP02 488RU	<i>M</i> 03 BSC 009	–
<b>M-XIV</b>	<i>S</i> LL01 785	<i>L</i> 746908	<i>S</i> FF01 694SP	<i>M</i> 03 BSC 009	–
<b>M-XV</b>	A1: <i>S</i> LL01 488 A2: <i>S</i> LL01 785	<i>S</i> FF500/646Di	<i>S</i> LP02 488RU und <i>S</i> FF01 694SP	<i>M</i> 03 BSC 009	–
<b>M-XVI</b>	wechselbar: <i>S</i> FF02 447/60 oder <i>C</i> Z488/10x	<i>C</i> ZT 491 RDCXT	<i>S</i> LP02 488RU	<i>M</i> 03 BSC 009	–
<b>M-XVII</b>	<i>S</i> FF01 417/60	<i>C</i> ZT 491 RDCXT	<i>S</i> LP02 488RU	<i>M</i> 03 BSC 009	wechselbar D': keine Filter oder <i>S</i> FF01 536/40 oder <i>S</i> BLP01 594R
<b>M-XVIII</b>	<i>S</i> FF01 417/60	<i>C</i> ZT 491 RDCXT	<i>S</i> LP02 488RU	<i>S</i> FF580FDi01	D1: <i>S</i> BLP01 594R und <i>S</i> FF01 694SP D2: <i>S</i> FF01 536/40
<b>M-XIX</b>	A1: <i>S</i> LL01 488 A2: <i>S</i> TSP01-561 <sup>(b)</sup> oder kein Filter	<i>L</i> 746908	wechselbar: <i>S</i> LP02 488RU oder <i>S</i> TLP01-561 <sup>(b)</sup> oder <i>S</i> LP02 568RU	–	–

<sup>(b)</sup> Filter mit variabler Filterkurve auf elektrisch drehbarem Halter. Der Anregungsfilter wurde zur Aufzeichnung von Anregungsspektren jeweils so eingestellt, dass die höchste eingesetzt Laserwellenlänge gerade nicht abgeschwächt wurde. Der Emissionsfilter wiederum wurde so angepasst, dass die höchste Laserwellenlänge gerade ausreichend auf dem Einzelphotonendetektor unterdrückt wurde.

### 3.2.4 Messprozedere

Für die Messung der Emission einzelner Emitter entsprechend des unter 3.2.2.1 beschriebenen Aufbaus sind mehrere Schritte notwendig, wie im Folgenden dargestellt wird. Zunächst muss die Probe durch einen Rasterscan lateral abgebildet werden. Auf Basis dieser Scans können einzelne Emitter lokalisiert werden, um anschließend zum Beispiel deren Emission zeitaufgelöst und wellenlängenabhängig zu beobachten. Ebenso können Anregungsspektren dieser Emitter aufgezeichnet werden, was im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich bei kryogenen Temperaturen vorgenommen wurde.

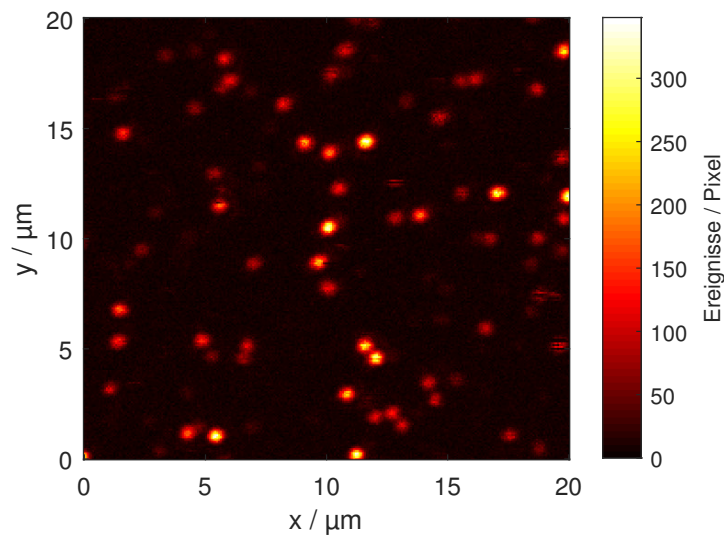
#### 3.2.4.1 Abbildung der Probe

Die Probe wird zur Aufnahme einer lateralen Abbildung im Fokus des Anregungsstrahls positioniert. Diese Positionierung wird mithilfe der jeweiligen axialen Positionsregelung des Mikroskops erreicht und über die Abbildung des zurückreflektierten Anregungslichts vom Probenträger kontrolliert (s. 3.2.2.1).

Durch die Fokussierung wird ein beugungsbegrenzter Bereich der Probe, der so genannte Anregungsspot, beleuchtet. Über die jeweiligen lateralen Positionierungselemente wird die Probe mit dem Anregungsspot abgerastert. Bei den Aufbauten für Raumtemperatur bleibt hierbei der Anregungsstrahlengang fest und die Probe wird lateral relativ zum Objektiv bewegt, während bei kryogenen Temperaturen die Probe ortsfest ist und der Anregungsspot mithilfe des Scanspiegels und des telezentrischen Systems über die Probe bewegt wird.

Beim Abrastern der Probe werden die aktuelle Position des Anregungsspots sowie die Emissionsintensität als Anzahl von Zählereignissen (*engl.* counts) auf den Detektoren in einem festen Zeitintervall aufgezeichnet, was zusammen einen Pixel des Rasterscans charakterisiert. Durch Auftragung dieser Intensität gegen die laterale Position kann eine Karte der Emissionsintensität erhalten werden (Abb. 3.7). Typischerweise wurden Fluoreszenzkarten mit 10 – 20  $\mu\text{m}$  Seitenlänge, bei einer Auflösung von 128 – 256 px/Zeile aufgezeichnet, wobei die Integrationszeiten pro Pixel im Bereich von 3 – 10 ms gewählt wurden.

Die meisten untersuchten Emitter waren deutlich kleiner als das Auflösungsvermögen des Mikroskops, sodass diese quasi punktförmigen Emitter durch die Beugungsbegrenzung als Beugungsscheibchen (auch Airy-Scheibchen, *engl.* airy disc) abgebildet wurden. Für die Untersuchung einzelner Emitter ist es entscheidend, dass diese lateral so stark separiert sind, dass die Beugungsscheibchen sich nicht überlagern. Dann ist es möglich, die Emission einzelner Emitter zu beobachten.



**Abbildung 3.7:** Typische Karte der Emissionsintensität einer zur Untersuchung einzelner Emittter geeigneten Probe am Beispiel von PDI bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm. Die einzelnen PDI-Chromophore sind als Beugungsscheibchen zu erkennen, die in den meisten Fällen lateral separiert sind und sich eindeutig vom Untergrund abheben.

### 3.2.4.2 Zeitabhängige Emissionsintensität einzelner Emittter

Zur zeitabhängigen Messung der Emissionsintensität einzelner Emittter wurde ausgehend von der zuvor aufgezeichneten Emissionskarte ein Emittter im Fokus des Mikroskops positioniert. Hierzu wurde jeweils der Punkt maximaler Intensität des Beugungsscheibchens als Position gewählt. Während der Positionierung fand keine Bestrahlung der Probe statt, was durch das Schließen des Shutters erreicht wurde.

Durch den Start einer Messung per Steuerungssoftware wurde der Shutter geöffnet. Mithilfe elektronischer Synchronisation wurde gleichzeitig das Aufzeichnen der Emissionsintensität durch die Detektoren in einem vorgegebenen Zeitintervall gestartet. Dadurch wird eine Zeitspur pro Detektor generiert, welche die Anzahl an detektierten Photonen pro Zeitintervall, typischerweise 10 – 100 ms, enthält. Wurde parallel die Messung von Einzelphotonenankunftszeiten (s. 3.2.2.1) durchgeführt, wurde die Aufzeichnung manuell vor Beginn der Messung gestartet. Aufgrund des gleichzeitigen Aufzeichnens der Photonenzahl als Zeitspur ist eine nachträgliche Synchronisation mit dem Beginn der Messung jedoch problemlos möglich.

Durch die elektronische Synchronisation mit der Steuerungssoftware wurde zeitgleich die zeitaufgelöste Detektion von Emissionsspektren durch den Spektrographen und die CCD-Kamera gestartet. Hierbei wurde ein Emissionsspektrum pro vorher festgelegtem Zeitintervall aufgezeichnet, sodass eine Zeitserie von Emissionsspektren erhalten wurde. Es wurden



typischerweise Integrationszeiten von 1 – 10 s pro Spektrum gewählt, um eine ausreichende Intensität pro Pixel der CCD-Kamera zu erreichen.

Die Messung an einem Emitter wurde beendet, wenn entweder die Emission vollständig verschwunden war oder eine bestimmte Anzahl von emittierten Photonen beziehungsweise eine festgelegte Messdauer erreicht wurde.

### 3.2.4.3 Anregungsspektren

Für die Aufnahme von Anregungsspektren bei kryogenen Temperaturen wurde zunächst die Messung der Emissionsintensität eines einzelnen Emitters auf der Probe durchgeführt (s. 3.2.4.2) um die energetische Lage des Emissionsmaximums dieses Emitters zu bestimmen. Hierzu wurde in der Regel nur eine kurze Messdauer von  $\approx 30 - 90$  s gewählt, um ein vorzeitiges Photobleichen des Emitters zu verhindern und gleichzeitig die Stabilität der energetischen Lage des Emissionsmaximums zu ermitteln. Die Bestimmung der energetischen Lage ist die Voraussetzung für die Auswahl eines geeigneten Wellenlängenbereichs für die darauffolgende Messung von Anregungsspektren.

Ohne laterale Positionsänderung wurden Anregungsspektren mit Hilfe eines Farbstofflasers (s. 3.2.1.2) als Anregungslichtquelle aufgenommen. Hierzu wurde die Wellenlänge des Farbstofflasers kontinuierlich verstimmt, während die Emissionsintensität auf dem Detektor in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge aufgezeichnet wurde. Dazu wurde eine Steuersoftware eingesetzt, mit der gleichzeitig Statusparameter des Lasersystems aufgezeichnet werden konnten. Für ein Anregungsspektrum wurden der Energiebereich sowie die spektrale Auflösung und die Integrationszeit pro Messpunkt gewählt. Um eine konstante, wellenlängenunabhängige Anregungsleistung zu gewährleisten ist der Einsatz des Intensitätsstabilisators entscheidend, da so während des Verstimmens des Lasers eine konstante Anregungsintensität des Emitters sichergestellt wird.

Um eine Detektion der Emission bei geringer Energiedifferenz zum Anregungslicht zu ermöglichen, wurde für einige Messungen ein System aus verstimmbaren Filtern eingesetzt, welches für jedes Molekül auf den gewählten Messbereich des Anregungsspektrums angepasst wurde. Die Verstimmung der Filter erfolgte durch Verdrehung weg von einer orthogonalen Ausrichtung zum Strahlengang, wozu eine elektronisch ansteuerbare Halterung für eine reproduzierbare Positionierung genutzt wurde. Es wurde ein Kurzpassfilter als Anregungsfilter eingesetzt, dessen Filterkante jeweils auf die maximale Anregungswellenlänge des zu messenden Spektrums eingestellt wurde. Gleichzeitig wurde als Detektionsfilter ein Langpassfilter eingesetzt, dessen Filterkante so an die Filterkante des Kurzpassfilters angepasst wurde, dass die Detektion des Anregungslichts bei maximaler Anregungswellenlänge gerade unterdrückt wurde. Hierzu musste die Filterkante des Langpassfilters typischerweise 1 – 2 nm oberhalb der Filterkante des Kurzpassfilters gewählt werden.

### 3.2.5 Datenaufbereitung und -analyseverfahren

Die Rohdaten mussten für die weitere Analyse aufbereitet werden. Hierzu zählt die Berechnung der Anregungsintensität aus der gemessenen Anregungsleistung sowie die Korrektur von Emissionsspektren und -zeitspuren bezüglich des Untergrunds und der spektralen Sensitivität des Aufbaus. Auch die Berechnung weiterer Messgrößen ausgehend von den Rohdaten der Messung wurde häufig vorgenommen. Hierzu zählt die Berechnung von Fluoreszenz-Zerfallskurven und Korrelationsfunktionen aus Photonenankunftszeiten. Im Folgenden werden neben diesen Verfahren auch verschiedene Anpassungen von erhaltenen Messdaten zu deren Parametrisierung beschrieben. Die Datenaufbereitung und -analyse im Rahmen der Arbeit wurde in der Programmierumgebung Matlab der Firma MathWorks durchgeführt.

#### 3.2.5.1 Bestimmung der Anregungsintensität

Zur Bestimmung der Anregungsintensität im Fokus des Mikroskops muss die Intensitätsverteilung des Beugungsscheibchens bekannt sein. Diese kann für ein Lichtmikroskop über die laterale Halbwertsbreite

$$FWHM_{\text{lat}} = \frac{0.51\lambda_{\text{ex}}}{NA} \quad (3.3)$$

mit der Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}}$  und der numerischen Apertur  $NA$  des Objektivs charakterisiert werden. Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei der Abbildung des Anregungslichts in die Probe nicht um ein vollständiges konfokales Mikroskop handelt, sodass hier die Auflösung eines Lichtmikroskops und nicht die eines konfokalen Mikroskops angewandt werden muss.[121]

Die Anregungsintensität  $I_{\text{ex}}$  kann aus der Anregungsleistung  $P_{\text{ex}}$  nach

$$I_{\text{ex}} = \frac{4 \ln 2}{\pi} \cdot \frac{P_{\text{ex}}}{FWHM_{\text{lat}}^2} \cdot \prod \eta_{\text{trans}}(\lambda_{\text{ex}}) \quad (3.4)$$

berechnet werden, wobei die laterale Halbwertsbreite nach Gleichung 3.3 sowie das Produkt aller Transmissionseffizienzen  $\eta_{\text{trans}}(\lambda_{\text{ex}})$  der Bauteile, die sich zwischen Leistungsmessgerät und Probe befinden, in die Berechnung eingehen.[120] In allen Fällen muss die Transmissionseffizienz des verwendeten Objektivs bei gegebener Anregungswellenlänge berücksichtigt werden. Bei den Aufbauten für die Messungen bei Raumtemperatur muss zusätzlich ein Faktor von 0.85 zur Kompensation der Überbeleuchtung des Objektivs berücksichtigt werden, welcher aus der Abweichung eines gaußförmigen Strahlprofils gegenüber einer ebenen Welle resultiert.[122] Für die Messungen bei kryogenen Temperaturen kommen die Transmissionseffizienz des Strahlteilers A/D, der Optik des telezentrischen Systems sowie des Kryostatfensters hinzu. Die Transmissionseffizienz des Gesamtsystems ohne Objektiv wurde von Feist zu 0.07 bestimmt, der ebenfalls die wellenlängenabhängige Transmissionseffizienz des Objektivs durch das Polynom  $\eta_{\text{trans}}(\lambda_{\text{ex}}) = -116.6 + 0.58293 \cdot \lambda_{\text{ex}}/\text{nm} - 0.00043317 \cdot (\lambda_{\text{ex}}/\text{nm})^2$  beschreibt.[119]

### 3.2.5.2 Korrektur und Anpassung von Emissionsspektren

Zur Kalibration der Wellenlängenskala des Spektrographen wurde vor jeder Messreihe eine Argon-Quecksilber-Lampe eingesetzt. An der bekannten Position der Emissionslinien beider Elemente wurde die Kalibration homogen über den gesamten Messbereich vorgenommen.

Die erhaltenen Emissionsspektren enthalten neben dem Signal des beobachteten Emitters auch einen Untergrund. Dieser Untergrund resultiert aus der Lumineszenz von sowie Streuung an Verunreinigungen im Probenträgermaterial sowie der eingesetzten Polymermatrix zur Einbettung der Emitters (s. z. B. 4.1.1.2). Der Untergrund ist dabei abhängig von den jeweils eingesetzten Materialien sowie der Anregungsleistung und -wellenlänge. Zusätzlich tragen auch die Verstärkung der CCD-Kamera sowie technisch bedingte Unterschiede zwischen einzelnen Pixeln zum Untergrund bei.

Zur Korrektur des Untergrunds wurde unter gleichen Bedingungen wie bei den Messungen eines einzelnen Emitters eine Messung an einer Stelle der Probe durchgeführt, an der sich kein Emitters befand. Solche Stellen können anhand der Emissionskarte als Bereich minimaler Intensität identifiziert werden. Um das Rauschen im so erhaltenen Untergrundspektrum zu reduzieren, wurden die einzelnen zeitaufgelösten Spektren arithmetisch gemittelt, sodass ein Untergrundspektrum passend zur Integrationszeit eines Spektrums einer Zeitserie erhalten wurde. Dieses Untergrundspektrum wurde zur Korrektur jedes einzelnen Spektrums einer Zeitserie eines Emitters subtrahiert.

Neben dem Untergrund unterscheidet sich das gemessene Spektrum auch in seiner Intensitätsverteilung vom tatsächlichen Spektrum des beobachteten Emitters. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass das emittierte Licht bis zum Erreichen der CCD-Kamera verschiedene optische Bauteile passiert, die eine wellenlängenabhängige Transmission beziehungsweise Reflexion aufweisen. Davon betroffen sind Objektiv, Strahlteiler, Spiegel mit entsprechender Beschichtung, das Gitter des Spektrographen sowie die CCD-Kamera selbst.

Zur Korrektur wurde die wellenlängenabhängige Transmission des gesamten optischen Pfads als Produkt der Transmissionskurven der einzelnen Bauteile bestimmt. Die Transmission der einzelnen Bauteile wurde entweder vom Hersteller des jeweiligen Bauteils zur Verfügung gestellt oder durch Absorptionsmessung ermittelt. Zuvor wurde die Wellenlängenskalisierung für die einzelnen Bauteile durch lineare Interpolation der Wellenlängenskalisierung des gemessenen Spektrums angepasst. Durch Division des gemessenen Spektrums durch die Transmissionskurve des optischen Pfades wurde ein sensitivitätskorrigiertes Spektrum erhalten.

Untergrund- und Sensitivitätskorrektur wurden für alle im Rahmen der Arbeit dargestellten und analysierten Spektren vor der weiteren Analyse durchgeführt. Häufig wurden

die Spektren der Zeitserie eines Emitters entlang der Zeitachse integriert, sodass ein einzelnes Spektrum für die gesamte Messdauer erhalten wurde. Hierdurch kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis unter Verlust der Zeitabhängigkeit stark verbessert werden. Dieser Ansatz in der Analyse wurde jedoch nur gewählt, wenn aus der Zeitserie auf eine stabile Form und spektrale Lage der Emission geschlossen werden konnte.

Die Analyse der Spektren wurde in der Regel über eine Anpassung vorgenommen. Die angepassten Funktionen wurden entsprechend der erwarteten oder beobachteten Bandenform ausgewählt. Die Anpassung wurde hierbei unter Minimierung der quadratischen Abweichung zwischen Daten und angepasster Funktion vorgenommen. Durch die Anpassung wurden die Spektren in der Regel zumindest durch Amplitude, Halbwertsbreite und spektrale Lage des Emissionsmaximums pro Emissionsbande parametrisiert, wobei je nach Bandenform noch weitere Parameter hinzukamen.

### 3.2.5.3 Korrektur von Emissionszeitspuren

Parallel zur Untergrundmessung für die Emissionsspektren (s. 3.2.5.2) wurden ebenfalls Emissionszeitspuren für die eingesetzten Detektoren aufgezeichnet. Die Emission, die als Untergrundspektrum in Erscheinung tritt, wird analog als Untergrundzählrate der Detektoren gemessen. Zusätzlich zeigen die Detektoren eine Dunkelzählrate, die vom Typ und der individuellen Charakteristik des Detektors abhängt. Aus den Untergrundzeitspuren wurde pro Detektor ein arithmetischer Mittelwert gebildet, der die beiden Komponenten, Untergrund- und Dunkelzählrate enthält. Diese treten dabei untrennbar als Summe beider Effekte in Erscheinung. Die Korrektur der Emissionszeitspuren wird dann durch Subtraktion dieses Mittelwerts von jedem Messwert einer Zeitspur pro Detektor erreicht.

### 3.2.5.4 Berechnung und Anpassung von Zerfallskurven

Die Messung der Einzelphotonenankunftszeiten erfolgte durch das Abspeichern des Ankunftszeitpunktes jedes Photons als Liste in einem geeigneten Format. Der Ankunftszeitpunkt, bezogen auf den Beginn der Messung, wird als Makrozeit bezeichnet. Je nach gegebenen Bedingungen und eingesetzter Hardware werden diese Zeiten mit einer Zeitauflösung im Bereich von 4 – 256 ps aufgezeichnet.

Wird eine gepulste Anregungslichtquelle eingesetzt und mit jedem ausgesendeten Puls ein Synchronisationssignal an das Modul zur zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung gesendet, so kann neben den Makrozeiten können dann auch die jeweiligen Zeitdifferenzen zu dem vorangegangenen Synchronisationssignal aufgezeichnet werden. Hierbei wird von Mikrozeiten gesprochen, die in der gleichen Auflösung wie die Makrozeiten aufgezeichnet werden. Laufzeiten der optischen sowie elektrischen Signale können elektronisch aneinan-

der angepasst werden. Gleiches gilt für die Signale verschiedener Detektoren, die ebenfalls synchronisiert wurden.

Durch die Messung der Mikrozeiten kann eine Zerfalls- beziehungsweise Abklingkurve der Emission generiert werden. Hierzu wird aus allen gemessenen Mikrozeiten ein Histogramm gebildet. Im Falle des Detektionsschemas **D1** mit einem Neutralstrahlteiler als Detektionsstrahlteiler (s. 3.2.2.3) können die Mikrozeiten der verschiedenen Detektoren zusammengefasst werden.

Für die Anpassung der Zerfallskurven muss neben der Funktion  $I(t)$ , die die zeitliche Charakteristik der jeweiligen Zerfallskurve beschreibt, auch die so genannte Instrumentenfunktion  $IRF(t)$  berücksichtigt werden. Neben der zeitlichen Intensitätsverteilung des Laserpulses tragen verschiedene optische und elektronische Laufzeiten zur Instrumentenfunktion bei. Die beobachtete Zerfallskurve

$$I_{\text{obs}}(t) = I(t) * IRF(t) \quad (3.5)$$

ergibt sich dann als Faltung der IRF sowie der tatsächlichen Zerfallsfunktion des Emitters.

Experimentell kann die Funktion  $IRF(t)$  gemessen werden, indem das am Probenträger reflektierte Licht gemessen wird und daraus eine Zerfallskurve, analog zum Vorgehen für die Emission eines einzelnen Emitters, gebildet wird. Da das Anregungslicht im konfokalen Aufbau im Detektionsstrahlengang in der Regel vollständig unterdrückt wird, muss zur Messung der IRF der Detektionsfilter entfernt werden. Um Abweichungen zwischen der gemessenen IRF und der während der Messung effektiven IRF zu verringern, wird das Laserlicht im Detektionsstrahlengang durch Neutralsichtfilter so abgeschwächt, dass sich die Zählraten bei Messung der IRF und während der Messung eines Emitters etwa entsprechen.

Zur Berücksichtigung der IRF wird bei einer Anpassung der Zerfallskurve die anzupassende Funktion nach Gleichung 3.5 mit der gemessenen IRF gefaltet und das Ergebnis der Faltung mit den Messdaten verglichen. So kann die tatsächliche Zerfallsfunktion auch ohne Entfaltung angepasst werden. Aufgrund der Poissonstatistik, die dem Zerfall im Falle einer Kinetik 1. Ordnung zu Grunde liegt, wurden die zu minimierenden Abweichungen für die Anpassung aller Zerfallsfunktionen im Rahmen dieser Arbeit mit  $\sqrt{N}$  gewichtet, wobei  $N$  die Anzahl der gezählten Photonen einer Klasse des Zerfallshistogramms ist.[33, S. 129 – 141]

### 3.2.5.5 Berechnung von Korrelationsfunktionen

Die Intensitätskorrelationsfunktionen  $g^{(2)}(\tau)$  der gemessenen Emission können aus den Makrozeiten (s. 3.2.5.4), die im Rahmen der Messung der Einzelphotonenankunftszeiten sowohl bei gepulster als auch bei cw-Anregung erhalten werden, berechnet werden.

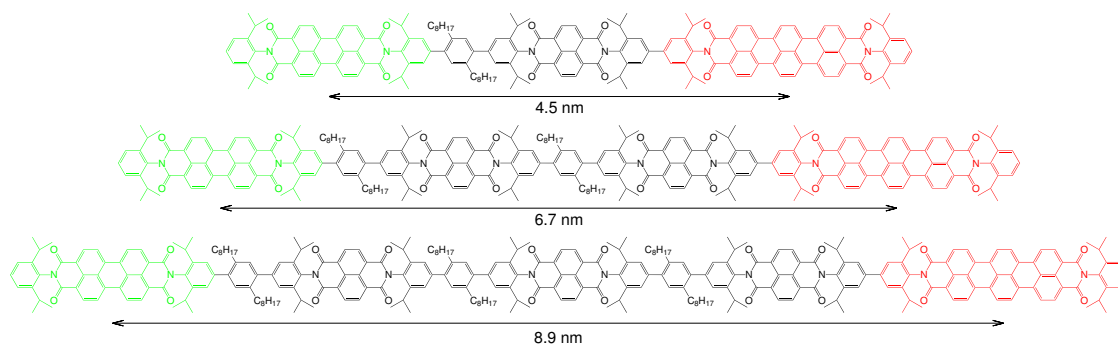
Hierzu müssen im Prinzip die Differenzen aller gemessenen Photonenankunftszeiten zweier Photonenströme berechnet und ausgewertet werden. Die Häufigkeitsverteilung dieser paarweisen Zeitdifferenzen stellt die, noch nicht normierte, Korrelationsfunktion dar.

Zur effizienten Berechnung aller benötigten Zeitdifferenzen wurde ein Algorithmus von Laurence *et al.*[123] eingesetzt, welcher die aufsteigende Ordnung der Photonenankunftszeiten ( $t_1 < t_2 < \dots < t_{n-1} < t_n$ ) einer Messung sowie die Begrenzung des Zeitbereichs der Korrelationsfunktion ausnutzt, um die relevanten Photonenpaare zu selektieren. Für die jeweilige Normierung der Korrelationsfunktion wurde zwischen einer linear und einer logarithmisch skalierten Auftragung der Verzögerungszeiten  $\tau$  unterschieden. Letztere ermöglicht die effiziente Berechnung der Korrelationsfunktion auch über mehrere Dekaden.

Bei den Korrelationsfunktionen kann weiterhin zwischen Kreuz-, Auto- und Pseudokreuzkorrelation unterschieden werden. Während die Kreuzkorrelation aus zwei Photonenströmen unterschiedlicher Detektoren beziehungsweise Quellen gebildet wird, handelt es sich bei der Autokorrelation um eine Korrelation eines einzelnen Photonenstroms mit sich selbst. Die Pseudokreuzkorrelation wird aus den Photonenströmen zweier verschiedener Detektoren gebildet, wobei die Photonenströme von einer Quelle ausgehen und durch einen Neutralstrahlteiler zufällig einem von zwei Detektoren zugeordnet werden. Hierbei wird eine Autokorrelation in einem Zeitbereich möglich, der aufgrund der Totzeit eines einzelnen Detektors durch eine einfache Autokorrelation nicht zugänglich wäre. Dieser Ansatz wird nach seinen Erfindern als Hanbury Brown-Twiss-Experiment bezeichnet.[124]

Auch einfache Histogramme der Differenz von Photonenankunftszeiten, die einer nicht normierten Korrelationsfunktion entsprechen, wurden im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt. Während die Normierung die Form der Funktion in Zeitbereichen, die deutlich kleiner sind als die gesamte Messdauer nur wenig verändert, kann durch die einer Photonenzählung zu Grunde liegende Poissonstatistik ein Fehler mit  $\sqrt{N}$  für die einzelnen Datenpunkte des Histogramms der Zeitdifferenzen, die der nicht normierten Korrelationsfunktion entsprechen, angegeben werden.





**Abbildung 4.2:** Strukturformeln der drei PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden in linear Konformation im Vergleich. Der angegebene Abstand zwischen den Schwerpunkten der Chromophore wird durch die Anzahl der NDI-Einheiten (schwarz) bestimmt.

ol bekannt sind.[122] Diese Stammlösungen wurden luft- und lichtdicht verschlossen und gekühlt bei  $\approx 5^\circ\text{C}$  gelagert.

#### 4.1.1.1 Ensemble

Die Ensemblecharakterisierung der Dyaden wurde sowohl in toluolischer Lösung als auch in fester PMMA-Matrix durchgeführt. Zur Messung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie Fluoreszenzlebenszeiten wurden die jeweiligen Stammlösungen der Proben in Toluol untersucht. Sowohl Absorptions- als auch Fluoreszenzmessungen wurden in geeigneten Suprasil-Quarzglasküvetten der Firma Hellma vom Typ 111-QS mit einer Schichtdicke von 1 cm durchgeführt.

Zur Untersuchung eines Ensembles der Dyaden in einer festen Matrix aus Polymethylmethacrylat (PMMA) wurden mit dem Probenmolekül dotierte Filme einer Schichtdicke von  $\approx 3$  mm hergestellt. Dazu wurde zu 3.3 mL einer PMMA-Lösung in THF mit einer Konzentration von 200 g/L 300  $\mu\text{L}$  der Stammlösung der jeweiligen Dyade gegeben. Die Lösung wurde auf einen Glasobjektträger aufgebracht und das Lösemittel langsam unter Verwendung eines Exsikkators sowie eines Vakuumtrockenschanks verdampft. Zur Messung wurden die dotierten Filme vom Glassubstrat gelöst. Die Lagerung erfolgte unter Lichtausschluss. Das detaillierte Vorgehen zur Herstellung solcher Filme ist bei Haase[122] beschrieben.

#### 4.1.1.2 Einzelmolekülspektroskopie

Alle Proben für einzelmolekülspektroskopische Messungen wurden mittels spin-coating hergestellt. Dazu wurden die Stammlösungen schrittweise um je eine Größenordnung mit einer Lösung des Cycloolefin-Polymers Zeonex 330R der Firma Zeon in spektroskopischem Toluol mit einer Konzentration von 20 g/L verdünnt. Die Konzentration der Probenlösung



wurde so gewählt, dass sich eine für die Messung geeignete laterale Verteilung der Moleküle (s. 3.2.4.1) ergab. Aufgrund der unbekanntenen Konzentrationen der Stammlösungen und der geringen Variationen in der Verdünnung bei verschiedenen Proben kann der verwendete Konzentrationsbereich auf  $\approx 1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-11}$  mol/L eingegrenzt werden.

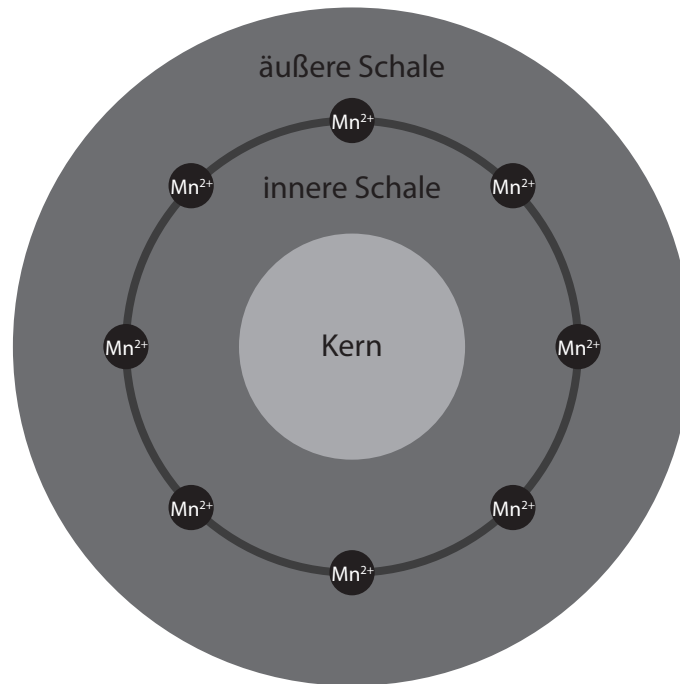
Es wurden 10  $\mu$ L der jeweiligen toluolischen Lösung aus Probenmolekül und Zeonex auf ein Borosilikatsubstrat von Typ No. 1 der Firma Glaswarenfabrik Karl Hecht mit einem Durchmesser von 20 mm aufgebracht. Das Substrat befand sich beim Aufbringen der Lösung in Rotation mit einer Umdrehungszahl von 2000 U/min und wurde nach dem Auftragen der Lösung für weitere 120 s rotiert. Darüber hinaus wurden Proben der Dyaden in PMMA hergestellt. Hierbei wurde lediglich anstelle des Polymers Zeonex 330R granulares PMMA der Firma Goodfellow eingesetzt, während die übrige Probenpräparation analog durchgeführt wurde. Die Lagerung der Proben erfolgte unter Lichtausschluss.

Die Substrate wurden jeweils kurz vor ihrer Verwendung in einem Luftplasma von lumineszierenden Verunreinigungen befreit. Dazu wurden die Substrate für 20 min bei einem Druck von  $\approx 0.5$  mbar in einer Niederdruckplasmaanlage vom Typ Zepto der Firma diener electronics behandelt.

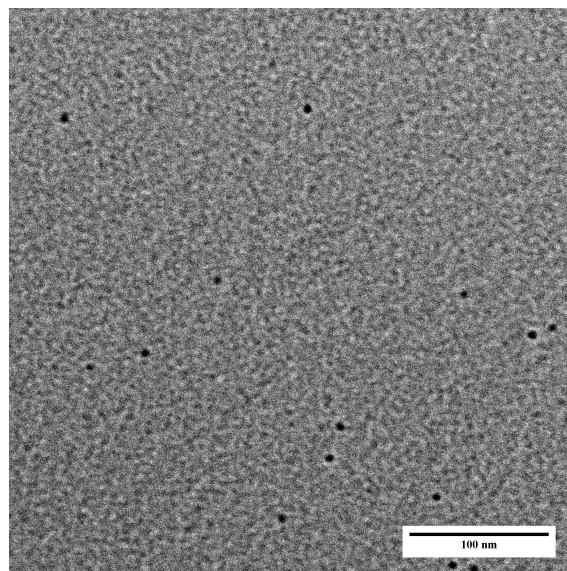
## 4.2 Mn<sup>2+</sup>-dotierte II-VI-Halbleiternanokristalle

Die Mn<sup>2+</sup>-dotierten II-VI-Halbleiternanokristalle wurden von in der Arbeitsgruppe von hergestellt. Es wurden jeweils Kern-Schale-Nanokristalle untersucht. Hierbei wurde als Kernmaterial sowohl Cadmiumsulfid (CdS) als auch Cadmiumselenid (CdSe) eingesetzt. Die Kerne hatte einen mittleren Durchmesser im Bereich von 2.0 – 2.2 nm. In jeder Synthese wurden dabei neu synthetisierte Kerne eingesetzt. Die Kerne wurden jeweils mit Zinksulfid (ZnS) beschichtet, wobei die Schichtdicke über die Anzahl atomarer Monolagen im Rahmen der Synthese eingestellt werden konnte. Die Dotierung der Schale erfolge durch das Aufbringen von Mn<sup>2+</sup>-Ionen auf die Partikeloberfläche während einer zweistufigen Beschichtung (Abb. 4.3). Im Mittel wurden jeweils 50 Mn<sup>2+</sup>-Ionen pro NC zur Dotierung eingesetzt. Die NCs mit CdS-Kernen wurden als Lösung in *n*-Hexan erhalten, die mit CdSe-Kernen in Toluol. Es wurden jeweils NCs mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 3.2 – 4.0 nm erhalten. Die Durchmesser wurden mittel Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt (Abb. 4.4). Die Synthese wurde nach einer modifizierten Synthesevorschrift ausgehend von Synthesestrategien von Xie *et al.*[125] und Yang *et al.*[54][126][127] durchgeführt.

Es wurden unterschiedliche Varianten dieser Kern-Schale-NCs gleicher Grundstruktur untersucht. Die Bezeichnung der NCs folgt deren Aufbau von Kern zu Schale. Zunächst wird das Kernmaterial, CdS oder CdSe, angegeben. Darauf folgen die Angaben der Anzahl von Monolagen von ZnS vor und nach Auftragen der Dotierionen. Diese werden letzt-



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung der Struktur von dotierten Kern-Schale-Nanokristalle. Zunächst wird ein Kern-Schale-Nanokristall synthetisiert, auf dessen Schale die Dotierungionen aufgebracht werden. Danach wird eine zweite, äußere Schale aufgebracht. Die dargestellten Größenverhältnisse entsprechen nicht den realen Verhältnissen.



**Abbildung 4.4:** Typisches TEM-Bild  $\text{Mn}^{2+}$ -dotierter Kern-Schale-Nanokristalle. Das Bild zeigt  $\text{CdS} \cdot 2\text{ZnS}(\text{Mn}^{2+})1\text{ZnS}$ -NCs. Die einzelnen NCs sind als schwarze, sphärische Objekte zu erkennen und weisen einen Durchmesser von  $3.8 \pm 0.1$  nm auf.

lich durch die Angabe von  $(\text{Mn}^{2+})$  repräsentiert. Kern und Schale sind dabei durch einen Punkt getrennt dargestellt. Die untersuchten Proben beziehungsweise deren Struktur zeigt Tabelle 4.1.

### 4.2.1 Probenpräparation

Die genaue Konzentration der aus der Synthese erhaltenen Stammlösungen mit Kern-Schale-NCs war nicht bekannt. Die Konzentration wurde jedoch auf Basis der Kernkonzentration abgeschätzt. Diese wiederum wurde anhand eines empirisch ermittelten Zusammenhangs zwischen der spektralen Lage des Absorptionsmaximums und dem Kerndurchmesser bestimmt, woraus der Extinktionskoeffizient abgeschätzt werden kann. Mithilfe des Extinktionskoeffizienten und der Absorbanz wird dann die Konzentration erhalten. Es wird zur Abschätzung der Größenordnung der Konzentration angenommen, dass die Kernkonzentration im Laufe der weiteren Synthese und Verarbeitung der Proben konstant bleibt. Dieses Vorgehen sowie die angewandten empirischen Gleichungen sind bei Yu *et al.*[128] beschrieben. Die Quanteneffizienz der Emission wurde gemeinsam für die Emission des Halbleitermaterials und der Dotierungionen durch Vergleich von Absorption und Emission mit dem Referenzfarbstoff Perylenemonoimid (PMI) bestimmt. Hierzu wurde die Wellenlänge gleicher Absorption von Probe und Referenz ermittelt. Die Flächen der Emissionsspektren bei einer Anregung bei der zuvor ermittelten Wellenlänge wurden verglichen und die Quanteneffizienz der Probe unter Berücksichtigung der Quanteneffizienz von PMI bestimmt. Tabelle 4.1 fasst die Zusammensetzung, die Konzentration sowie die Quanteneffizienz der einzelnen Proben zusammen. Die Stammlösungen wurden unter Lichtausschluss gelagert und jeweils kurz nach der Synthese untersucht beziehungsweise zur Präparation weiterer Proben eingesetzt.

**Tabelle 4.1:** Untersuchte Proben der Mn<sup>2+</sup>-dotierte II-VI-Halbleiternanokristalle mit Angabe der Struktur, der abgeschätzten Konzentration der Stammlösung  $c$  sowie der Quanteneffizienzen der Photolumineszenz  $\Phi_{\text{PL}}$ .

Probe	Konzentration $c$ / mol/L	Quanteneffizienz $\Phi_{\text{PL}}$
CdS.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )1ZnS	$9.2 \cdot 10^{-6}$	0.31
CdSe.1ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.39
CdSe.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0.35

#### 4.2.1.1 Ensemble

Die Ensemblecharakterisierung der dotierten NCs wurde in Lösung durchgeführt. Zur Messung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie Fluoreszenzlebenszeiten wurden die jeweiligen Stammlösungen in *n*-Hexan beziehungsweise Toluol untersucht. Sowohl Absorptions- als auch Fluoreszenzmessungen wurden in geeigneten Suprasil-Quarzglasküvetten der Firma Hellma vom Typ 111-QS mit einer Schichtdicke von 1 cm durchgeführt.

#### 4.2.1.2 Einzelpartikelspektroskopie

Alle Proben für einzelpartikelspektroskopische Messungen wurden mittels spin-coating hergestellt. Dazu wurden die Stammlösungen in einem Verdünnungsschritt um einen Faktor von 1000 – 2000 mit einer Lösung des Cycloolefin-Polymers Zeonex 330R der Firma Zeon in spektroskopischem *n*-Hexan vom Typ Uvasol der Firma Merck mit einer Konzentration von 20 g/L verdünnt. Die Verdünnung wurde in einer Protein LoBind Tube der Firma Eppendorf durchgeführt. Aufgrund der nur ungenau bekannten Konzentrationen der Stammlösungen und der hohen Adhäsionstendenz der NCs an die verwendeten Arbeitsmaterialien kann die Konzentration der verwendeten Probenlösungen nicht angegeben werden.

Es wurden 10 µl der jeweiligen hexanischen Lösung aus NCs und Zeonex auf ein Quarzglas-substrat von Typ Spectrosil 2000 der Firma UQG Optics mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 170 µm aufgebracht. Das Substrat befand sich beim Aufbringen der Lösung in Rotation mit einer Umdrehungszahl von 2000 U/min und wurde nach dem Auftragen der Lösung für weitere 120 s rotiert. Die Lagerung der Proben erfolgte unter Lichtausschluss.

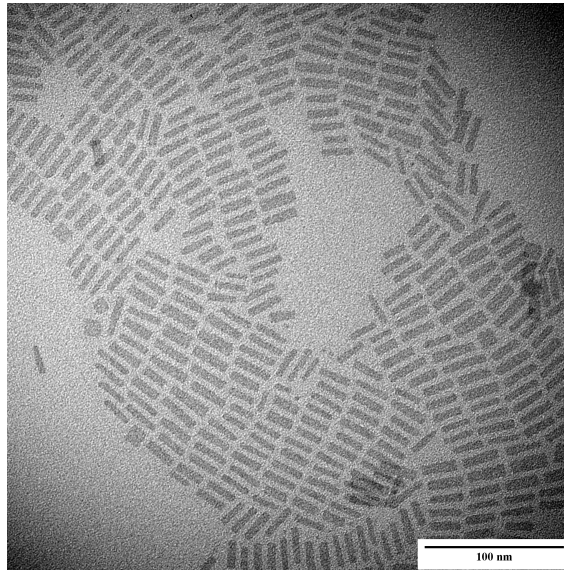
Die Substrate wurden jeweils kurz vor ihrer Verwendung in einem Luftplasma von lumineszierenden Verunreinigungen befreit. Dazu wurden die Substrate für 20 min bei einem Druck von  $\approx 0.5$  mbar in einer Niederdruckplasmaanlage vom Typ Zepto der Firma diener electronics behandelt.

### 4.3 CdSe-Nanoplättchen

Die Nanoplättchen wurden von  in der Arbeitsgruppe von  hergestellt. Hierbei wurden NPLs einer Schichtdicke von fünf Monolagen der Verbindung CdSe untersucht. Diese NPLs weisen eine Dicke von 1.5 nm auf und sind auf der Ober- und Unterseite mit Cd terminiert.[129][130] Wie das TEM-Bild einer typischen Probe in Abbildung 4.5 zeigt, wurden überwiegend rechteckige Morphologien erhalten, wobei die mittlere Breite im Bereich von 5.5 – 6.9 nm und die mittlere Länge im Bereich von 19.5 – 28.2 nm lag. Daraus resultieren mittlere Oberflächen einer Seite der NPLs im Bereich von 140 – 198 nm<sup>2</sup>.

Die Teilchen wurden nach einer modifizierten Synthesevorschrift, basierend auf einer Arbeit von Yeltik *et al.*[131] hergestellt. Dadurch wurden Stammlösungen der NPLs in Toluol erhalten.

Es wurden ebenfalls Komplexe aus CdSe-Nanoplättchen und dem Farbstoff DC-PDI (NPL-FS-Komplexe) in unterschiedlichen Belegungsdichten untersucht. Diese wurden von  durch Austausch von einigen der stabilisierenden Oberflächenliganden aus der Synthese

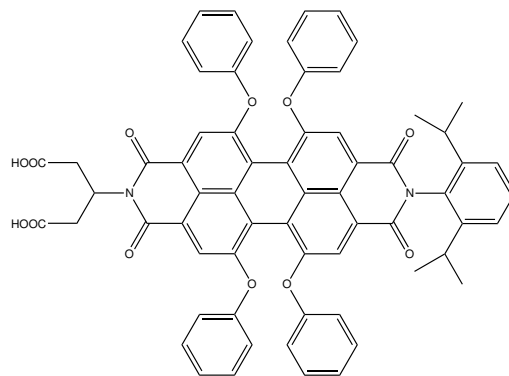


**Abbildung 4.5:** Typisches TEM-Bild von CdSe-Nanoplättchen mit fünf Monolagen Dicke. Das Bild zeigt NPLs einer mittleren Breite von  $7.0 \pm 1.1$  nm, einer mittleren Länge von  $25.4 \pm 2.7$  nm und der daraus resultierenden Fläche von  $180 \pm 37$  nm<sup>2</sup>. Die ausgeprägte Regelmäßigkeit der einzelnen NPLs ist deutlich sichtbar.

mit dem Farbstoffliganden in Toluol dargestellt, woraus die Stammlösungen der NPL-FS-Komplexe resultierten. Durch geeignete Wahl der Konzentration von NPL- sowie Farbstofflösung wurden Proben mit im Mittel 5 – 150 Farbstoffmolekülen pro NPL dargestellt. Es wird stets die durch den synthetischen Ansatz bei vollständiger Anbindung der zugesetzten Farbstoffe theoretisch erreichte Farbstoffanzahl angegeben. Auch ist eine Variation der Anzahl zwischen einzelnen NPLs zu erwarten, sodass die Angabe der Anzahl darüber hinaus lediglich einem Mittelwert dieser Verteilung entspricht. Als Farbstoff wurde das Dicarbonsäure-Perylenendiimid, kurz DC-PDI (Abb. 4.6), eingesetzt, welches in der Arbeitsgruppe von am Max-Planck-Institut für Polymerforschung dargestellt wurde.[41] Die Quanteneffizienz des reinen Farbstoffs in Toluol wurde durch eine Konzentrationsreihe und Vergleich mit Rhodamin-6G zu  $\Phi_{\text{DC-PDI}} = 0.86$  bestimmt.

### 4.3.1 Probenpräparation

Die genauen Konzentrationen der aus der Synthese erhaltenen Stammlösungen waren nicht bekannt. Die Konzentration wurde jedoch jeweils auf der Basis der mittels TEM bestimmten Dimensionalität der NPLs abgeschätzt. Hierzu wurde anhand der von Yeltik *et al.*[131] beschriebenen empirischen Gleichung der Extinktionskoeffizient der jeweiligen Probe ermittelt. Zusammen mit der Absorbanz der Lösungen wurden deren Konzentrationen bestimmt. Die Quanteneffizienz der Emission wurde durch Vergleich mit dem Absorptions- und Emissionsspektrum von PMI in Toluol bestimmt.



**Abbildung 4.6:** Strukturformel des Farbstoffmoleküls DC-PDI. Die Dicarbonsäure-Gruppe dient als bidentate Bindungsstelle zur Komplexierung der NPLs. Die Diisopropylphenyl-Gruppe sowie der vierfachen Phenoxy-Substitution in der *bay*-Position begünstigen die Löslichkeit des Farbstoffs in Toluol.

Tabelle 4.2 fasst Seitenlängen, Flächen, Konzentrationen und Quanteneffizienzen der einzelnen Proben zusammen. Zusätzlich ist angegeben, mit welcher Belegungsdichte ausgehend von dieser Probe eine Komplexierung mit DC-PDI durchgeführt wurde. Die Proben werden jeweils mit dem Kürzel **NPL** sowie einem fortlaufenden lateinischen Großbuchstaben bezeichnet.

Die Stammlösungen wurden unter Lichtausschluss gelagert und jeweils kurz nach der Synthese untersucht beziehungsweise zur Präparation weiterer Proben eingesetzt. Aufgrund einer eingeschränkten Lagerstabilität der Proben, vorwiegend durch auftretende Aggregation, wurden für verschiedene Messreihen unterschiedliche, jeweils kurz vor der Messung dargestellte Lösungen verwendet. Wie Tabelle 4.2 zeigt, wurde ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit zwischen einzelnen Proben erreicht, sodass eine Vergleichbarkeit gegeben ist.

#### 4.3.1.1 Ensemble

Die Ensemblecharakterisierung der NPLs wurde sowohl in toluolischer Lösung als auch in fester PMMA-Matrix durchgeführt.

Zur Messung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie Fluoreszenzlebenszeiten wurden die jeweiligen Stammlösungen der Proben in Toluol untersucht. Für jede Probe wurden die reinen NPLs sowie gegebenenfalls NPL-FS-Komplexe unterschiedlicher Belegungsdichte untersucht. Als Referenz wurde eine toluolische Lösung des reinen Farbstoffs DC-PDI mit einer Konzentration von  $c = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/L verwendet. Absorptions- und Fluoreszenzmessungen wurden in geeigneten Suprasil-Quarzglasküvetten der Firma Hellma vom Typ 111-QS mit einer Schichtdicke von 1 cm durchgeführt.

**Tabelle 4.2:** Untersuchte Proben der CdSe-Nanoplättchen mit Angabe der Seitenlängen  $a$  und  $b$ , der Fläche  $A$  einer Seite der NPLs sowie der Konzentration der Stammlösung  $c$ , der Quanteneffizienzen der Emission  $\Phi$  und der Farbstoffanzahl der Komplezierungen.

Probe	Breite $a/\text{nm}$	Länge $b/\text{nm}$	Fläche $A/\text{nm}^2$	Konzentration $c/\text{mol/L}$	Quanteneffizienz $\Phi$	Farbstoffanzahl
<b>NPL-A</b>	$6.5 \pm 0.7$	$26.3 \pm 3.3$	$170 \pm 28$	$3.9 \cdot 10^{-9}$	0.31	0, 150
<b>NPL-B</b>	$6.7 \pm 1.2$	$27.6 \pm 2.7$	$187 \pm 45$	$2.0 \cdot 10^{-9}$	0.38	0, 50
<b>NPL-C</b>	$6.9 \pm 1.5$	$28.2 \pm 5.8$	$198 \pm 79$	$2.3 \cdot 10^{-9}$	0.34	0, 5, 10, 20, 50, 100, 150
<b>NPL-D</b>	$6.5 \pm 1.3$	$23.2 \pm 3.5$	$152 \pm 48$	$2.3 \cdot 10^{-9}$	0.33	0, 5, 10, 20, 50, 100, 150
<b>NPL-E</b>	$7.0 \pm 1.1$	$25.4 \pm 2.7$	$180 \pm 37$	$2.3 \cdot 10^{-9}$	0.39	0
<b>NPL-F</b>	$5.5 \pm 1.0$	$25.2 \pm 3.2$	$140 \pm 37$	$3.4 \cdot 10^{-7}$	0.32	0
<b>NPL-G</b>	$5.5 \pm 0.6$	$19.5 \pm 1.8$	$108 \pm 20$	$2.3 \cdot 10^{-9}$	0.31	0, 10, 50, 100
<b>NPL-H</b>	$5.9 \pm 1.1$	$23.3 \pm 3.2$	$140 \pm 44$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	0.30	0
<b>NPL-I</b>	$5.6 \pm 1.1$	$26.1 \pm 3.1$	$149 \pm 46$	$5.0 \cdot 10^{-8}$	0.29	0, 100

Zur Untersuchung eines Ensembles der NPLs in einer fest PMMA-Matrix wurden dotierte Filme einer Schichtdicke von  $\approx 3 \text{ nm}$  hergestellt. Dazu wurde zu 3.3 mL einer PMMA-Lösung in spektroskopischem Toluol mit einer Konzentration von 200 g/L 300  $\mu\text{L}$  der Stammlösung der NPLs von Probe **NPL-B** gegeben. Die Lösung wurde auf einen Glasobjektträger aufgebracht und das Lösemittel langsam unter Verwendung eines Exsikkators sowie eines Vakuumtrockenschanks verdampft. Zur Messung wurden die dotierten Filme vom Glassubstrat gelöst. Die Lagerung erfolgte unter Lichtausschluss. Analog wurden auch dotierte PMMA-Filme der NPL-FS-Komplexe mit 50 DC-PDI pro NPL der Probe **NPL-B** dargestellt. Ebenso wurden PMMA-Filme des reinen Farbstoffs DC-PDI aus der entsprechenden Stammlösung hergestellt.

#### 4.3.1.2 Einzelpartikelspektroskopie

Alle Proben für einzelpartikelspektroskopische Messungen wurden mittels spin-coating hergestellt. Dazu wurden die Stammlösungen in einem Verdünnungsschritt um einen Faktor von 1000–5000 mit einer Lösung des Cycloolefin-Polymers Zeonex 330R der Firma Zeon in spektroskopischem Toluol vom Typ Uvasol der Firma Merck mit einer Konzentration von 20 g/L verdünnt. Je nach Konzentration der Stammlösung war vor der Ver-

dünnung mit der Polymerlösung bereits ein Verdünnungsschritt um eine Größenordnung mit reinem spektroskopischem Toluol nötig. Die Verdünnung wurde in einem Protein Lo-Bind Tube der Firma Eppendorf durchgeführt. Da die Konzentration der Stammlösung nur abgeschätzt werden konnte und zusätzliche Verluste durch Adhäsion an den verwendeten Gefäßen während der Verdünnung wahrscheinlich sind, kann die Konzentration der eingesetzten Probenlösungen nicht bestimmt werden.

Es wurden 10 µl der jeweiligen toluolischen Lösung aus Probenpartikeln und Zeonex auf ein Borosilikatsubstrat von Typ No. 1 der Firma Glaswarenfabrik Karl Hecht mit einem Durchmesser von 20 mm aufgebracht. Das Substrat befand sich beim Aufbringen der Lösung in Rotation mit einer Umdrehungszahl von 2000 U/min und wurde nach dem Auftragen der Lösung für weitere 120 s rotiert. Die Lagerung der Proben erfolgte unter Lichtausschluss.

Die Substrate wurden jeweils kurz vor ihrer Verwendung in einem Luftplasma von lumineszierenden Verunreinigungen befreit. Dazu wurden die Substrate für 20 min bei einem Druck von  $\approx 0.5$  mbar in einer Niederdruckplasmaanlage vom Typ Zepto der Firma diener electronics behandelt.

Es wurden ebenfalls Proben für mikroskopische Messungen präpariert, bei denen die laterale Verteilung der Partikel so eingestellt wurde, dass stets viele Partikel innerhalb des Fokus des Mikroskops angeregt wurden. Im Rahmen dieser Messungen wurde jeweils ein Subensemble in der Größenordnung von  $\approx 10^1 - 10^4$  Partikeln beobachtet. Hierzu wurde analog zur Probenpräparation für einzelpartikelspektroskopische Messungen vorgegangen, wobei die Verdünnung der Stammlösung mit der Polymerlösung nur um einen Faktor von 10 – 50 vorgenommen wurde. Die Verdünnung wurde somit gegenüber den einzelpartikelspektroskopischen Messungen um einen Faktor 100 – 500 reduziert.

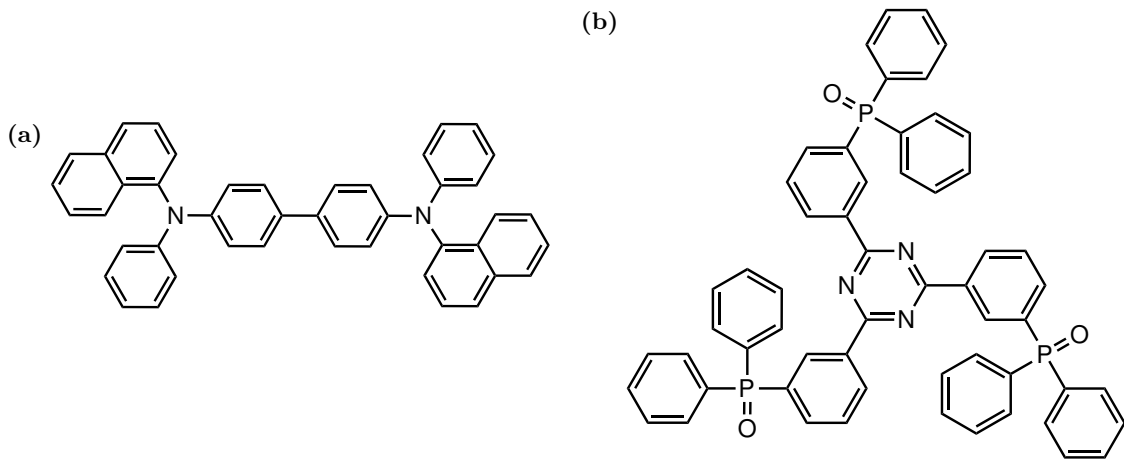
#### 4.4 NPB-dotierte PO-T2T-Filme

Die mit *N,N'*-di(1-naphyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine (NPB) Molekülen dotierten Filme aus 2,4,6-tris[*m*-diphenylphospinoyl]phenyl]-1,3,5-triazine (PO-T2T) wurden von in der Arbeitsgruppe von an der Seoul National University präpa-  
riert. Die beiden Komponenten, deren chemische Strukturen Abbildung 4.7 zeigt, wurden  
ebenfalls in der Arbeitsgruppe von dargestellt.

Im Folgenden werden die photophysikalisch aktiven Komponenten in den untersuchten NPB-dotierten PO-T2T-Filmen vorgestellt. Ein Energiediagramm dieser für die Untersuchung der Filme relevanten Emitter zeigt Abbildung 4.8.

Die Verbindung PO-T2T wird häufig als Elektronentransfermaterial für organische Leuchtdioden eingesetzt. Sie zeichnet sich durch eine hohe thermische Stabilität aus und zeigt





**Abbildung 4.7:** Chemische Strukturen der beiden Komponenten (a) *N,N'*-di(1-naphyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine (NPB) und (b) 2,4,6-tris[*m*-diphenylphosphinoyl]phenyl-1,3,5-triazine (PO-T2T) der untersuchten organischen Halbleiterfilme. PO-T2T stellt das Filmmaterial dar, welches mit NPB dotiert ist.

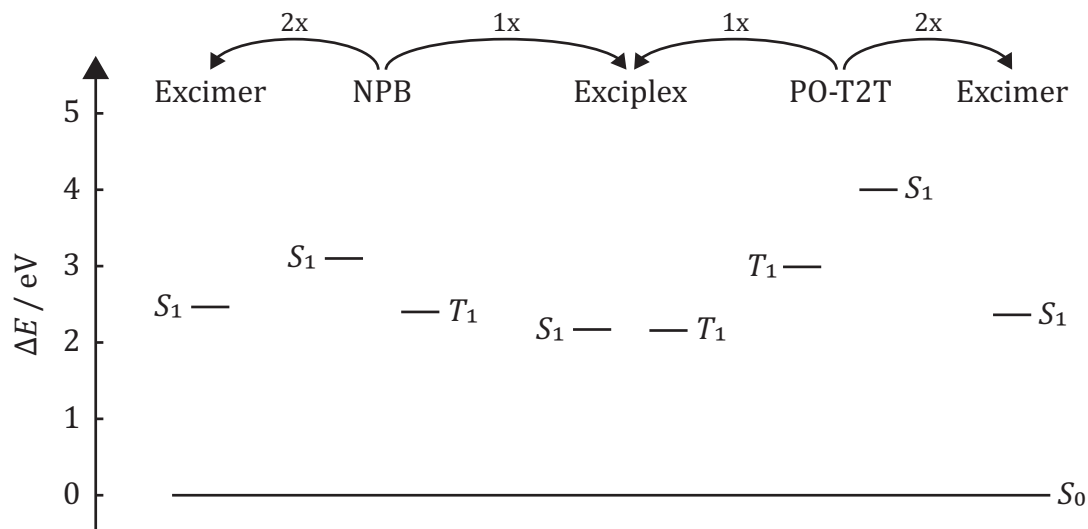
eine Bandlücke von 4.0 eV.[71] Die Energie der ersten Triplett-Zustands wird mit 2.99 eV angegeben.[71] Darüber hinaus kann bei ausreichender Nähe mehrerer PO-T2T-Moleküle auch ein Excimer beobachtet werden, welches eine Energie von 2.36 eV aufweist.[72]

Bei NPB handelt es sich um eine typisches Lochtransportmaterial für organische Leuchtdioden, welches mit einer Glasktemperatur von 95 °C für eine hohe Langzeitstabilität der Leuchtdioden sorgt.[132][133] NPB weist eine Bandlücke von 3.1 eV auf[72], während die Energie des Triplett-Zustands bei 2.4 eV liegt.[72]

Zusammen mit PO-T2T bildet NPB einen Exciplex, der eine Bandlücke von 2.17 eV zeigt.[73] Durch eine Kombination von NPB und PO-T2T in einer Schichtstruktur mit einer entsprechenden Vermischung an der Grenzfläche kann prinzipiell die Grundstruktur einer organischen Leuchtdiode realisiert werden, wobei die mit NPB dotierte PO-T2T-Schicht an der Grenzfläche die Emissionsschicht der Leuchtdiode darstellt.[72] Zusätzlich ist auch die Energie des Triplett-Zustandes des Exciplexes mit 2.16 eV mit der seines ersten angeregten Singulett-Zustands nahezu identisch. Daraus folgt, dass sowohl der ISC-Übergang als auch das Gegenstück, der so genannte reverse ISC- oder RISC-Übergang, bei Raumtemperatur möglich sind. Dies ist für die Elektrolumineszenz organischer Leuchtdioden entscheidend, da so aus den aufgrund der Spinstatistik in 75% der Fälle angeregten Triplett-Zuständen ebenfalls Emission erzeugt werden kann.[72]

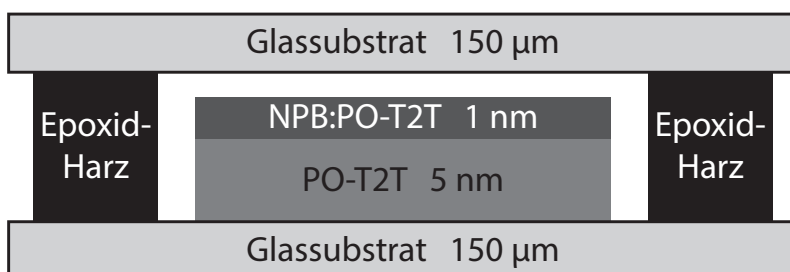
#### 4.4.1 Probenpräparation

Die Proben wurden durch Vakuumabscheidung hergestellt. Dazu wurde auf ein Glassubstrat von 150 µm Dicke zunächst eine Schicht von reinem PO-T2T mit einer Dicke von



**Abbildung 4.8:** Energiediagramm der optisch aktiven Spezies in NPB-dotierte PO-T2T-Filmen. Die angegebenen Energiedifferenzen sind jeweils bezogen auf den Grundzustand. Die angegebenen Energien stammen für das NPB-Excimer aus [134], für das NPB Monomer, den Triplett-Zustand der NPB:PO-T2T-Exciplex und das PO-T2T-Excimer aus [72], für den Singulett-Zustand der NPB:PO-T2T-Exciplex aus [73] und für das PO-T2T Monomer aus [71]

5 nm abgeschieden. Auf diese Schicht wurde durch gleichzeitiges Verdampfen von PO-T2T und NPB eine mit NPB dotierte PO-T2T-Schicht mit 1 nm Dicke aufgebracht. Diese dotierte Schicht wurde innerhalb von 10s aufgetragen, wobei die molare Zusammensetzung durch die Geschwindigkeit des Verdampfens der jeweiligen Verbindungen kontrolliert wurde. Es wurde eine Zusammensetzung mit einem molaren Anteil von 0.10% NPB erzeugt. Die Proben wurden mit einem identischen Glassubstrat und Epoxidharz-Kleber luftdicht versiegelt und unter Lichtausschluss aufbewahrt. Den schematischen Aufbau einer solchen Probe illustriert Abbildung 4.9.



**Abbildung 4.9:** Schematischer Aufbau der Proben der NPB-dotierten PO-T2T-Filme im Querschnitt. Die Proben sind schichtweise aus Glassubstrat, reinem PO-T2T-Film und NPB-dotiertem PO-T2T-Film aufgebaut sowie durch ein weiteres Glassubstrat und Epoxidharz luftdicht verschlossen.

Die beschriebenen Proben wurden fertig präpariert für die durchgeführten Untersuchungen zur Verfügung gestellt, und sowohl für die Messungen im Ensemble als auch für die mikroskopische Messungen verwendet. Zusätzlich stand das verwendete Glassubstrat für Referenzmessungen zur Verfügung.



# 5

## Energietransfer und molekulare Struktur von PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden

---

In diesem Kapitel wird die spektroskopische Untersuchung der drei Dyaden PDI-(NDI)<sub>1</sub>-TDI (PN1T), PDI-(NDI)<sub>2</sub>-TDI (PN2T) und PDI-(NDI)<sub>3</sub>-TDI (PN3T) dargestellt. Zunächst werden die Ergebnisse der Ensemblecharakterisierung beschrieben. Dies umfasst sowohl die spektrale Charakterisierung in Lösung, in PMMA-Filmen, als auch die Charakterisierung der Fluoreszenz-Lebenszeiten beider Chromophore der Dyaden in Lösung. Darauf folgend werden die Untersuchungen einzelner Dyaden durch Einzelmolekülspektroskopie und -mikroskopie diskutiert. Dabei wird zunächst die Charakterisierung des Energietransfers zwischen den Chromophoren einzelner Dyaden mit verschiedenen Verfahren diskutiert. Danach wird die Untersuchung der Orientierungen der Chromophore in einzelnen Dyaden dargestellt. Abschließend werden Erkenntnisse zu verschiedenen dynamischen Prozessen vorgestellt, die zu einer zeitlichen Fluktuation der Emissionsintensität der Chromophore in einzelnen Dyaden führen.

### 5.1 Spektroskopische Ensemblecharakterisierung

Zur Analyse der photophysikalischen Eigenschaften der drei untersuchten PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden wurden Absorptions- und Emissionsspektren von toluolischen Lösungen aufgenommen. Diese Lösungen wurden darüber hinaus bezüglich der Fluoreszenzlebenszeiten der beiden Chromophore der Dyaden charakterisiert. Anhand der in PMMA-Filme eingebetteten Dyaden wurde die Fluoreszenz-Anisotropie bestimmt. Die experimentellen Aufbauten sind unter Kapitel 3.1 und die Probenpräparation unter Kapitel 4.1 beschrieben. Die Ergebnisse dieser Messungen und deren Interpretation bezüglich der Zusammensetzung der Probe werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

#### 5.1.1 Spektrale Charakterisierung

Die für die quantitative spektrale Charakterisierung der Stammlösungen in Toluol benötigte genaue Konzentration der Stammlösungen war nicht bekannt (s. 4.1), sodass mithilfe der Absorptionsspektren zunächst nur die Absorbanz der Lösungen bestimmt wer-

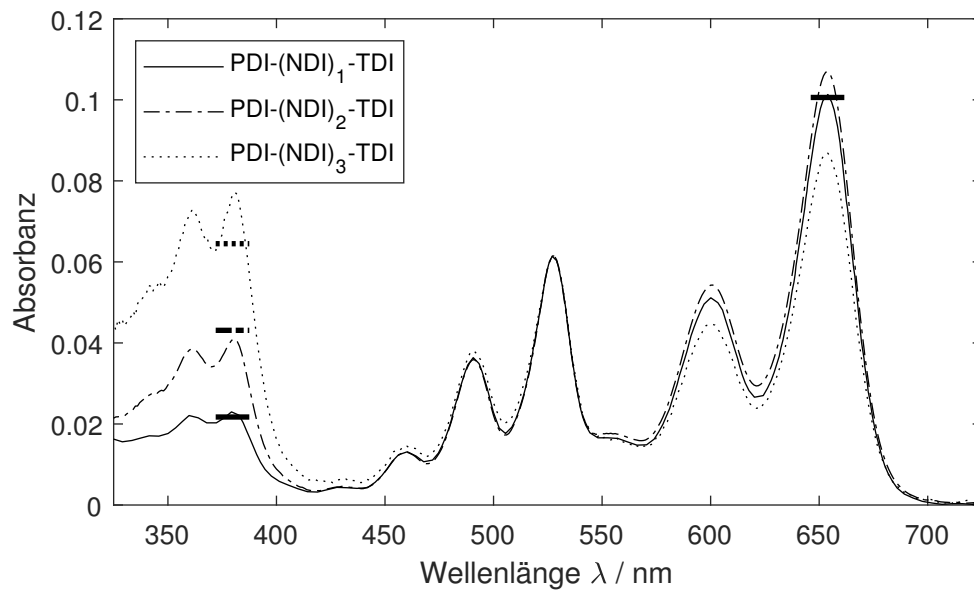
den konnte. Für die Emissionsspektren ist die genaue Konzentration der Lösung hingegen nicht entscheidend, solange eine ausreichende Verdünnung der Lösung zur Vermeidung von Aggregation und Reabsorption sichergestellt wird. Hiervon ist bei den vorliegenden Proben aufgrund der experimentell bestimmten Absorbanz im Vergleich mit der bekannten Extinktionskoeffizienten der Chromophore auszugehen.[122, S. 82] Die Charakterisierung der Fluoreszenz-Anisotropie wurde mithilfe der in PMMA-Filmen eingebetteten Dyaden durchgeführt, da so eine Vergleichbarkeit mit den Proben für die einzelmolekülspektroskopische Charakterisierung erzielt werden konnte. In beiden Fällen sind die Moleküle in ihrer Geometrie eingefroren und im Gegensatz zur Lösung von einem amorphen Polymer anstelle eines flüssigen Lösemittels umgeben.

#### 5.1.1.1 Absorptionsspektren

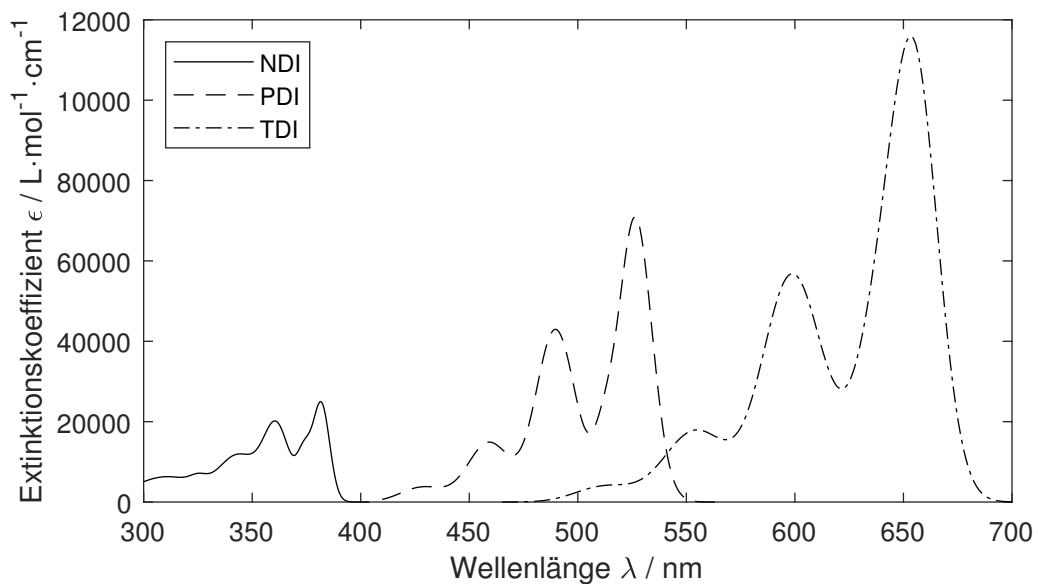
In allen Absorptionsspektren (Abb. 5.1) konnten die elektronischen Übergänge der einzelnen Chromophore beobachtet werden. Die aus der Literatur entnommenen Absorptionsspektren der einzelnen Komponenten zeigt Abbildung 5.2 zum Vergleich. Im Spektralbereich  $< 420 \text{ nm}$  ( $< 23800 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigt sich die Absorption von NDI, im Bereich von  $420 - 550 \text{ nm}$  ( $18200 - 23800 \text{ cm}^{-1}$ ) tritt die Absorption von PDI auf und im Bereich von  $550 - 700 \text{ nm}$  ( $14300 - 18200 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt die Absorption von TDI. Die Absorptionen von NDI mit drei sichtbaren vibronischen Übergängen sowie die von PDI mit vier sichtbaren vibronischen Übergängen sind spektral klar getrennt. Das Absorptionsspektrum von TDI weist jedoch eine Überlagerung mit dem Absorptionsspektrum von PDI auf, so dass im Spektrum nur drei vibronischen Übergänge erkennbar sind und im Bereich von  $500 - 550 \text{ nm}$  ( $18200 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ ) beide Chromophore absorbieren.

Bei einer detaillierten Betrachtung der Absorptionsspektren der verschiedenen Dyaden zeigt sich, dass diese sich in der spektralen Lage und der Form der Absorptionsbanden im Rahmen der Auflösung der Spektren nicht unterscheiden. So liegen die jeweiligen Absorptionsmaxima für alle drei Dyaden bei gleichen Wellenlängen. NDI zeigt ein Absorptionsmaximum bei  $380 \pm 1 \text{ nm}$  ( $26316 \pm 69 \text{ cm}^{-1}$ ), PDI bei  $527 \pm 1 \text{ nm}$  ( $18975 \pm 37 \text{ cm}^{-1}$ ) und TDI bei  $654 \pm 1 \text{ nm}$  ( $15291 \pm 24 \text{ cm}^{-1}$ ). Die spektrale Lage der Absorption stimmt darüber hinaus mit der spektralen Lage der reinen Komponenten der Dyaden in Toluol, beziehungsweise Chloroform für NDI, überein.[122, S. 80 – 83][135] Daraus folgt, dass die Knotenebenen im HOMO und LUMO der elektronischen Struktur an den Imid-Stickstoffen tatsächlich zu einer effizienten Unterbrechungen der Konjugation führt, da deren Verbindung nicht zu einer Veränderung der elektronischen Struktur der Chromophore führt, die sich in einem veränderten Absorptionsverhalten äußern würde.

Es sind jedoch signifikante Unterschiede in der relativen Absorbanz der einzelnen Komponenten der Dyaden zu erkennen. Der in Abbildung 5.1 dargestellte Bezug der Absorbanz auf das Absorptionsmaximum von PDI ist zunächst willkürlich gewählt. Hierbei zeigt



**Abbildung 5.1:** Absorptionsspektren der PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden in Toluol. Die Absorbanz wurde zur besseren Vergleichbarkeit auf das Absorptionsmaximum von PDI in PN1T skaliert. Die tatsächliche Absorbanz der PN2T-Stammlösung wurde mit 0.60 und die von PN3T mit 3.15 skaliert. Die Balken über den Absorptionsmaxima von NDI und TDI zeigen das ideale Verhältnis der Absorbanzen auf Basis der aus der Literatur bekannten Extinktionskoeffizienten der reinen Komponenten an (Abb. 5.2).[122, S. 82][135]



**Abbildung 5.2:** Absorptionsspektren der reinen Komponenten der Dyaden. Das Spektrum von NDI in Chloroform wurde aus [135] digitalisiert. Die Spektren von PDI und TDI in Toluol wurden aus [122, S. 80–82] digitalisiert.

sich, dass sich die Verhältnisse der Absorbanzen der einzelnen vibronischen Übergänge nicht wesentlich unterscheiden. Die geringen sichtbaren Abweichungen, vor allem für die PN3T-Dyade, sind vermutlich auf die unterschiedlichen Konzentrationen zurückzuführen. Diese führen zu einer Variation des Signals, während Untergrund und Rauschen konstant sind. Somit wirken sich geringe Abweichungen in der Untergrundkorrektur auf Lösungen geringerer Konzentration stärker aus. Gleiche Ergebnisse liefert auch der Vergleich der Absorbanzen der einzelnen vibronischen Übergänge für NDI und TDI.

Im Vergleich der relativen Absorbanz zwischen den einzelnen Komponenten sind hingegen deutliche Unterschiede für NDI und geringere Abweichungen für TDI zu beobachten. Für NDI sind diese Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von Wiederholeinheiten im Spacer zu erwarten. Abweichend von einem idealen Verhältnis von 1 : 2 : 3 wurde durch Vergleich der Absorptionsmaxima der auf PDI normierten Spektren ein Verhältnis von 1 : 1.78 : 3.35 beobachtet. Da durch die Aufreinigung der Proben nicht damit zu rechnen ist, dass sich einzelne Komponenten der Dyaden in der Probe befinden, muss davon ausgegangen werden, dass unvollständige Dyaden oder Dyaden mit verschiedener Anzahl von Wiederholeinheiten im Spacer in einer Probe vorhanden sind. Bezogen auf die Absorption von TDI in der PN1T-Dyade ist die Absorbanz im normierten Spektrum in Abbildung 5.1 für die PN2T-Dyade um den Faktor 1.06 erhöht und für PN3T um den Faktor 0.86 erniedrigt. Auch dies deutet auf das Vorkommen von unvollständigen Dyaden in den Proben hin.

Ausgehend von den Absorptionsspektren allein kann aufgrund des fehlenden Bezugspunktes durch die jeweils unbekanntes Konzentration die Ursache für die Abweichungen und somit die Komposition der Proben nicht bestimmt werden, da nicht zwischen einer Mischung der Komponenten NDI, PDI und TDI und den Dyaden unterschieden werden kann. Zusammen mit den im Folgenden vorgestellten Ensemblecharakterisierungen ist unter Berücksichtigung der Synthesestrategien für die einzelnen Dyaden jedoch ein solcher Rückschluss möglich (s. 5.1.4).

### 5.1.1.2 Emissionsspektren

Die Fluoreszenzemissionsspektren in Abbildung 5.3 zeigen die normierte Fluoreszenz der Dyaden bei selektiver Anregung des PDI-Chromophors. Die Emission von TDI resultiert somit einzig aus einer Anregung per Energietransfer mit PDI als Donor und TDI als Akzeptor. In den Spektren ist dabei für jede Dyade die Fluoreszenz von PDI im spektralen Bereich zwischen 500 – 640 nm ( $15600 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten, während die Fluoreszenz von TDI im Bereich von 640 – 800 nm ( $12500 - 15600 \text{ cm}^{-1}$ ) auftritt. Zusätzlich zeigt sich, insbesondere im Spektrum der PN3T-Dyade, eine Überlagerung der dritten und gegebenenfalls auch höherer Schwingungsbanden der PDI-Emission mit der Hauptemissionsbande der TDI-Emission im Spektralbereich von 640 – 700 nm ( $14300 - 15600 \text{ cm}^{-1}$ ).



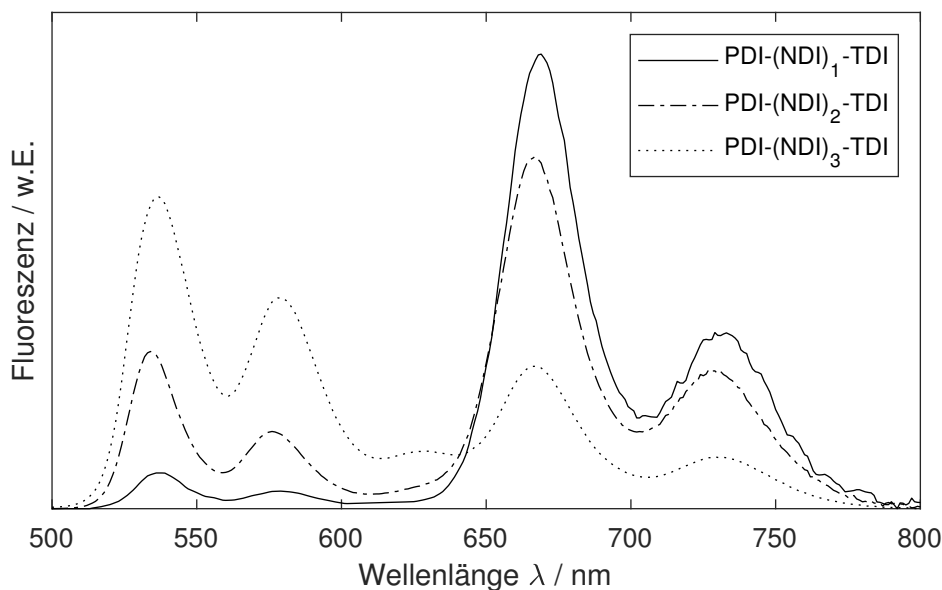
Diese Überlagerung ist ähnlich zur Überlagerung der Absorptionsbanden. Sowohl die Form als auch die spektrale Lage der Emissionsbanden von PDI und TDI unterscheiden sich im Rahmen der Auflösung der Spektren nicht für die unterschiedlichen Dyaden. So wurde das Emissionsmaximum für PDI bei  $536 \pm 1 \text{ nm}$  ( $18657 \pm 35 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet, während es für TDI bei  $667 \pm 1 \text{ nm}$  ( $14993 \pm 23 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt. Für die Halbwertsbreite der jeweiligen Banden maximaler Intensität wird für PDI ein Wert von  $796 \pm 123 \text{ cm}^{-1}$  erhalten, für TDI  $724 \pm 53 \text{ cm}^{-1}$ . Die spektralen Lagen sowie die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden stimmen mit der der reinen Chromophore im Rahmen der Fehlergrenzen überein, was ebenfalls auf eine effiziente Entkopplung der einzelnen Komponenten voneinander hinweist.[122, S. 82]

Im Vergleich der Absorptions- (Abb. 5.1) und Emissionsspektren zeigt sich die erwartete Spiegelbildsymmetrie. Es wurde eine Stokes-Verschiebung von  $9 \text{ nm}$  ( $318 \text{ cm}^{-1}$ ) für PDI und  $13 \text{ nm}$  ( $298 \text{ cm}^{-1}$ ) für TDI beobachtet. Der sichtbare spektrale Überlapp zwischen dem Emissionsspektrum von PDI und dem Absorptionsspektrum von TDI ist entscheidend für die Effizienz des Förster-Resonanz-Energietransfers zwischen den Chromophoren. Für dieses Energietransferpaar wurde dieser von Haase[122] zu  $J_0 = 2.8 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt. Da sich die spektralen Eigenschaften der Chromophore in den Dyaden nicht von denen der reinen Farbstoffe unterscheiden, kann dieser Wert für den spektralen Überlapp auch für die hier untersuchten Dyaden als gültig angenommen werden.

Mit steigender Anzahl an NDI-Einheiten in den Dyaden zeigt sich eine Verschiebung der relativen Emissionsintensität von TDI zu PDI, was einer Abnahme der Energietransfereffizienz entspricht. Für die quantitative Auswertung der Energietransfereffizienz (s. 5.1.3) ist jedoch die Kenntnis der Probenkomposition nötig, da gegebenenfalls vorliegendes PDI ohne Verknüpfung zu einem Akzeptor zwar zur Emission von PDI jedoch nicht zur Anregung von TDI mittels Energietransfer beiträgt. Diese Analyse der Zusammensetzung der Proben ist in Abschnitt 5.1.4 beschrieben.

### 5.1.1.3 Fluoreszenz-Anisotropie

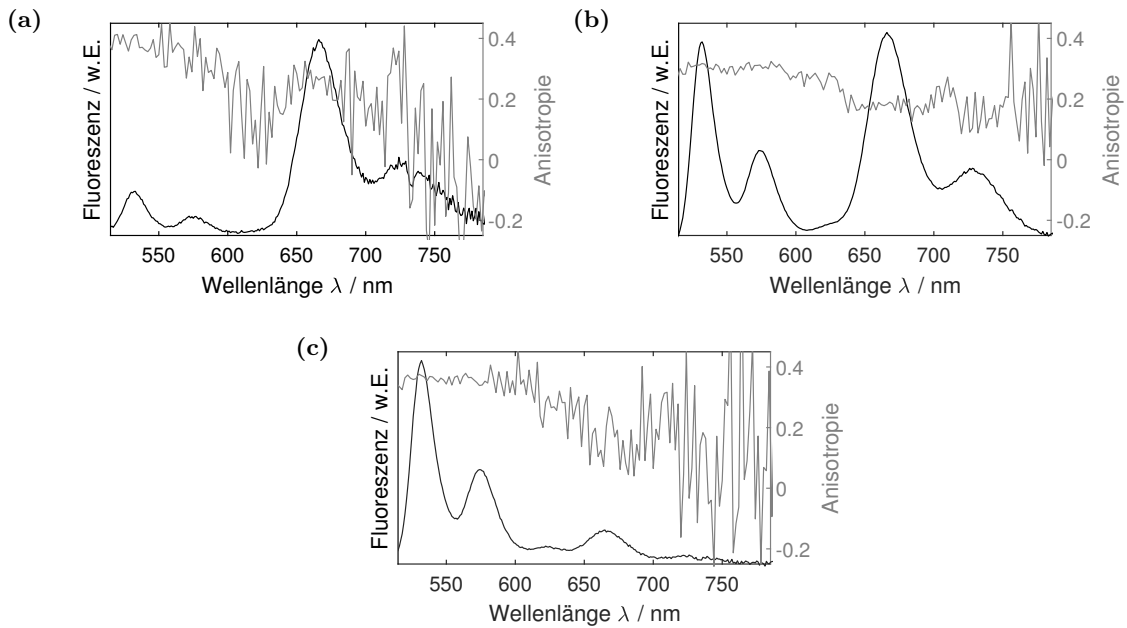
Durch die Untersuchung der Fluoreszenz-Anisotropie (Gl. 3.2) einer Ensembleprobe können die mittleren Unterschiede zwischen der Orientierung der Übergangsdipolmomente der Absorption und der Emission von Chromophoren bestimmt werden. Für reines PDI und TDI sind die Orientierungen der Übergangsdipolmomente der Emission und Absorption identisch und entlang der langen Molekülachsen ausgerichtet.[136][137] Da bei einer Anregung von TDI mittels Energietransfer das Übergangsdipolmoment der Absorption von PDI und das Übergangsdipolmoment der Emission von TDI zum Tragen kommt, kann durch die Fluoreszenz-Anisotropie bei geeigneter Anregungs- und Detektionswellenlänge die relative Orientierung der beiden Chromophore zueinander untersucht werden.[33, S. 353 – 366]



**Abbildung 5.3:** Emissionsspektren der PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden in Toluol normiert auf einen konstanten Flächeninhalt. Für alle Proben wurde PDI mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm angeregt.

Die beobachtete Fluoreszenz-Anisotropie der in PMMA-Filme eingebetteten Dyaden zeigt eine signifikante Abweichung von einer kollinearen Anordnung der Übergangsdipolmomente von PDI und TDI. Die Emissionsspektren der Dyaden in PMMA sowie die zugehörigen Anisotropiespektren zeigt Abbildung 5.4. Die Fluoreszenz-Anisotropie der einzelnen Komponenten jeder Dyade wurde durch Mittelwertbildung mit Standardabweichung als Fehler über den Spektralbereich der jeweiligen Hauptbande der Emission ermittelt. Die dadurch erhaltenen Werte zeigt Tabelle 5.1. Die starken Fluktuationen in den Anisotropiespektren (Abb. 5.4) werden aufgrund von signifikanten Unterschieden in den Emissionsintensitäten bei verschiedenen Polarisationen erhalten. Dieser Effekt wird durch die Bildung des Verhältnisses zur Bestimmung der Anisotropie nochmals verstärkt. Deshalb wurde zur Bestimmung der Anisotropie ausschließlich der Bereich maximaler Emissionsintensität herangezogen.

Für die Fluoreszenz-Anisotropie des direkt angeregten PDI-Chromophors wird in allen Dyaden ein Wert nahe an 0.4 erhalten. Dies entspricht der Erwartung, da die Übergangsdipolmomente von Absorption und Emission kollinear ausgerichtet sind. Die Abweichung von diesem Wert für TDI kann durch eine Verbiegung des Spacers erklärt werden, sodass Absorptionsdipolmoment (PDI) und Emissionsdipolmoment (TDI) nicht mehr kollinear ausgerichtet sind. Entsprechend kann die Abnahme des Anisotropiewerts auf den Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten von PDI und TDI zurückgeführt werden. Der



**Abbildung 5.4:** Emissionsspektren von (a) PN1T, (b) PN2T und (c) PN3T, eingebettet in PMMA sowie durch polarisationsabhängige Messungen ermittelte Anisotropiespektren, jeweils bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 490 \text{ nm}$ . Es zeigt sich eine signifikante und mit der Länge des Spacers zunehmende Änderung der Anisotropie für TDI. Ebenso sind starke Fluktuationen des Anisotropiewerts aufgrund der geringen Emissionsintensität bei bestimmten Kombinationen aus Anregungs- und Emissionspolarisationen zu erkennen, die mit fallender Intensität der Gesamtintensität zunehmen. Gleichzeitig hängt die Gesamtintensität von der Konzentration der Proben ab, die aufgrund der verfügbaren Probenmenge begrenzt war.

**Tabelle 5.1:** Fluoreszenz-Anisotropie  $A_{\text{PDI}}$  und  $A_{\text{TDI}}$  der beiden Chromophore PDI und TDI der drei Dyaden, bestimmt im Spektralbereich der Hauptbande der Emission (525 – 540 nm für PDI, 650 – 680 nm für TDI), sowie der daraus resultierende Winkel  $\alpha$  zwischen den Übergangsdipolmomenten beider Chromophore, bestimmt nach Gleichung 5.1.

Dyade	$A_{\text{PDI}}$	$A_{\text{TDI}}$	$\alpha$
PN1T	$0.39 \pm 0.02$	$0.25 \pm 0.04$	$30 \pm 4^\circ$
PN2T	$0.31 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.01$	$37 \pm 2^\circ$
PN3T	$0.37 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.08$	$39 \pm 8^\circ$

Winkel  $\alpha$  kann anhand des Anisotropiewerts  $A$  von TDI für eine isotrope Verteilung der Moleküle in der Probe entsprechend des Zusammenhangs

$$A = \frac{2}{5} \left( \frac{3 \cos^2(\alpha) - 1}{2} \right) \quad (5.1)$$

erhalten werden (Tab. 5.1).[33, S. 358] Hierbei wurde eine Zunahme des Winkels mit der Anzahl der NDI-Einheiten beobachtet, was durch eine erhöhte strukturelle Flexibilität der längeren Spacer erklärt werden kann. Die ermittelten Winkel stehen mit dem mittleren

Winkel einer Dyade aus PDI und TDI mit einem Spacer aus drei Phenylen-Einheiten in guter Übereinstimmung. Diese wurde von Fückel *et al.*[138] zu 22° bestimmt, wobei für den kürzeren Spacer aus drei Phenylen-Einheiten auch eine geringere Flexibilität zu erwarten ist als für mehrerer NDI-Einheiten mit zusätzlicher Phenylen-Verknüpfung.

### 5.1.2 Fluoreszenz-Zerfälle

Es wurden die Fluoreszenz-Zerfälle der drei PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden untersucht. Dazu wurden die jeweiligen Stammlösungen in Toluol mit Konzentrationen im Bereich von  $10^{-6} - 10^{-7}$  mol/L eingesetzt und mit dem Puls laser YSL SC-OEM bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 480$  nm mit einer Wiederholrate von  $f_{\text{rep}} = 4$  MHz angeregt. Hierdurch war, entsprechend der Absorptionsspektren (s. 5.1.1.1 und Abb. 5.1 und 5.2), eine direkte Anregung von TDI vernachlässigbar, sodass die signifikante Emission von TDI nur nach Anregung mittels Energietransfer von PDI stattfinden konnte. Es wurde die Emission von PDI bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{em}} = 540$  nm und die Emission von TDI bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{em}} = 730$  nm detektiert. Durch die Detektion der Emission von TDI in der zweiten vibronischen Emissionbande kann eine Überlagerung mit der Emission von PDI (s. 5.1.1.2 und Abb. 5.3) ausgeschlossen werden. Die Anpassung der erhaltenen Fluoreszenz-Zerfallskurven wurde wie unter 3.2.5.4 beschrieben durchgeführt.

#### 5.1.2.1 PDI als Donor

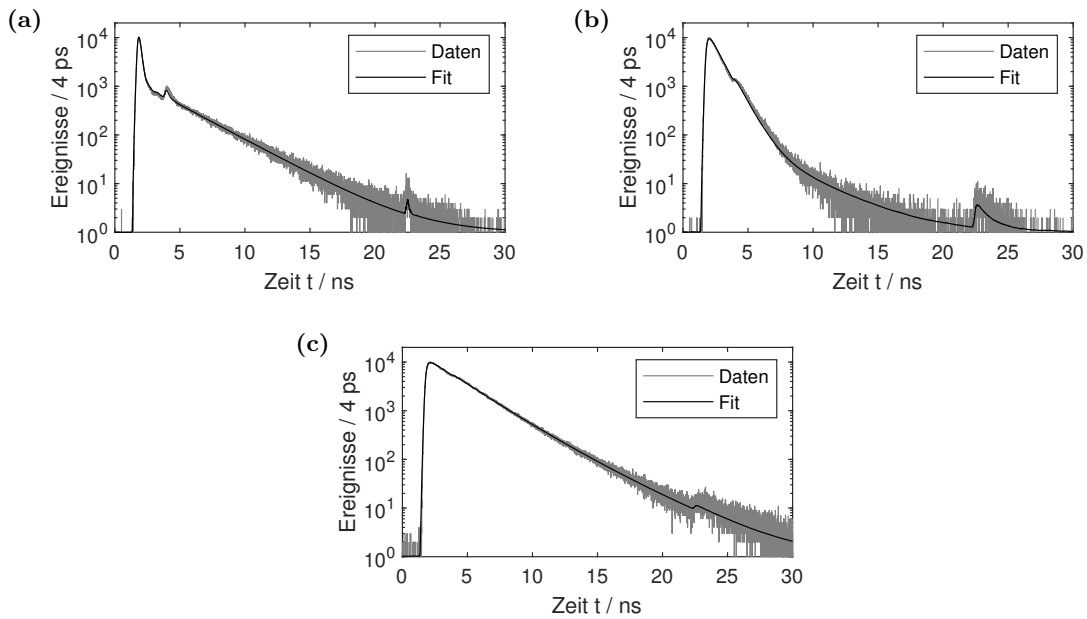
Entgegen der Erwartungen kann für keine der drei Dyaden eine hinreichende Anpassung der Fluoreszenz-Zerfallskurve des Donors PDI mit einem einfachen exponentiellen Zerfall (Gl. 2.16) erreicht werden. Die Zerfallskurven waren jedoch mit einem zweifachen exponentiellen Modell (Gl. 2.17,  $N = 2$ ) parametrisierbar. Die so angepassten Zerfallskurven zeigt Abbildung 5.5. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

**Tabelle 5.2:** Lebenszeiten und relative Amplituden aus der Parametrisierung der Zerfallskurven von PDI ( $\lambda_{\text{ex}} = 480$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 530$  nm) in den drei Dyaden. Die relativen Amplituden geben den molaren Anteil der Komponenten wieder.

<sup>(a)</sup>Wert zur Konvergenz der Anpassung auf den Mittelwert von  $\tau_2$  von PN1T und PN3T festgesetzt.

Dyade	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$
PN1T	0.98	0.07	0.02	3.05
PN2T	0.99	0.80	0.01	3.25 <sup>(a)</sup>
PN3T	0.77	2.19	0.23	3.45

Es zeigt sich, dass der Hauptanteil der Emission jeweils mit der kürzeren Fluoreszenz-Lebenszeit ( $\tau_1$  in Tab. 5.2) auftritt. Diese Lebenszeit nimmt mit steigender Anzahl von



**Abbildung 5.5:** Fluoreszenzzerfallskurven von PDI in (a) PN1T, (b) PN2T und (c) PN3T in toluolischer Lösung. Die Anregung erfolgte bei  $\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ nm}$  und die Detektion im Emissionsmaximum bei  $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$ . Zur Anpassung der Zerfallskurven wurde eine biexponentielle Zerfallsfunktion eingesetzt. Das Signal bei  $t = 5 \text{ ns}$  ist auf die Pulsform des Lasers zurückzuführen, das Signal bei  $t = 23 \text{ ns}$  auf das Nachpulsen des Detektors. Beides wurde durch die IRF berücksichtigt (Gl. 3.5).

NDI-Einheiten zu und kann somit der durch den Energietransfer als weiteren Relaxationskanal verkürzten Lebenszeit von PDI zugeordnet werden. Durch Vergleich mit der Lebenszeit des reinen PDI Farbstoffs  $\tau_{\text{PDI}} = 3.68 \text{ ns}$  kann aus  $\tau_1$  die Energietransfereffizienz bestimmt werden (s. 5.1.3, Tab. 5.4).

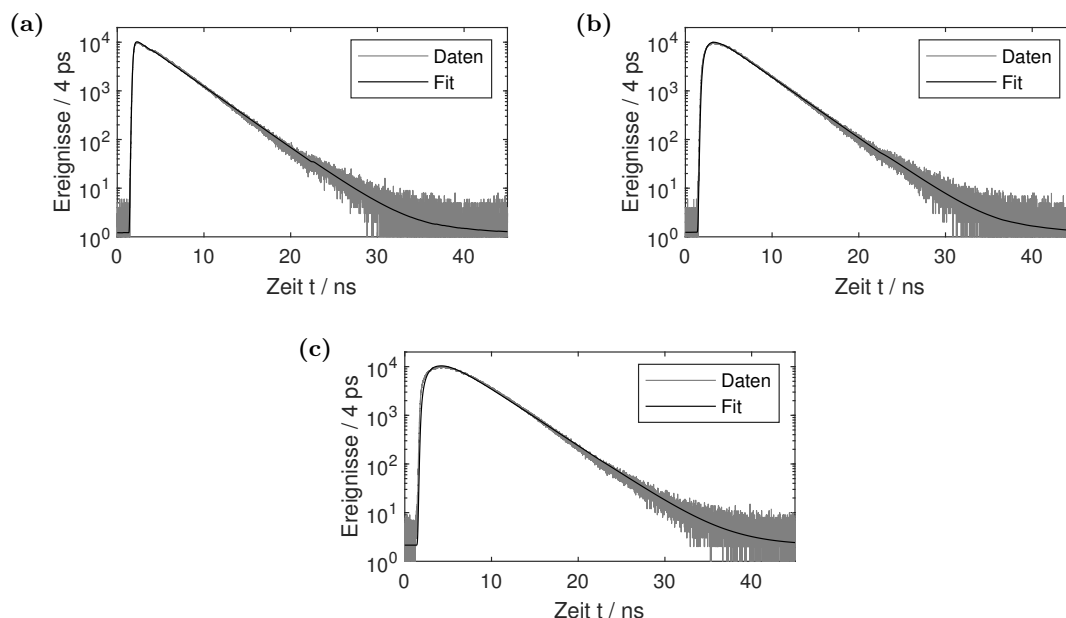
Die zweite Komponente der Zerfallsfunktion  $\tau_2$  liegt im Bereich der Lebenszeit von reinem PDI und unterscheidet sich weniger stark zwischen den unterschiedlichen Dyaden. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass ein Anteil der Moleküle in der Probe PDI-Chromophore enthält, von denen kein Energietransfer zu TDI stattfinden kann. Der molare Anteil dieser Moleküle lässt sich anhand der relativen Amplitude  $A_2$  bestimmen, wobei dieser für PN1T und PN2T gering ist und für PN3T deutlich höher ausfällt. Die daraus möglichen Rückschlüsse auf die Komposition der einzelnen Proben werden unter 5.1.4 diskutiert.

Die Abweichung der beobachteten Fluoreszenz-Lebenszeiten  $\tau_2$  von denen des reinen Farbstoffs sind möglicherweise auf einen systematischen Einfluss der NDI-Einheiten zurückzuführen. Aufgrund der Synthese und Aufreinigung der Proben ist es wahrscheinlicher, dass Moleküle ohne TDI-Chromophor NDI-Einheiten enthalten und lediglich die TDI-Einheit fehlt. Somit unterscheiden sich die defekten Dyaden vom reinen Farbstoff darin, dass erstere von Lösemittel sowie von NDI-Einheiten umgeben sind, die zusätzlich eine anisotrope

Anordnung bezüglich des PDI-Chromophors aufweisen. Gleichzeitig unterscheiden sich die verschiedenen Dyaden bezüglich der Anzahl der NDI-Einheiten in ihrer direkten Umgebung.

### 5.1.2.2 TDI als Akzeptor

Die Zerfallskurven von TDI in allen drei Dyaden können mit einer Kombination eines exponentiellen Anstiegs und eines exponentiellen Zerfalls angepasst werden (Gl. 2.53). Während der Zerfall die Lebenszeit des TDI-Chromophors beschreibt, ergibt sich der Anstieg aus der Lebenszeit des Donors und der Energietransferrate. Bei ausschließlicher Anregung von TDI durch Energietransfer entspricht der Anstieg somit der für PDI beobachteten Verkürzung der Lebenszeit um die Energietransferrate (s. 5.1.2.1). Die so angepassten Zerfallskurven zeigt Abbildung 5.6, während die erhaltenen Parameter in Tabelle 5.3 dargestellt ist.



**Abbildung 5.6:** Fluoreszenzzerfallskurven von TDI in (a) PN1T, (b) in PN2T und (c) PN3T in toluolischer Lösung. Die Anregung von PDI erfolgte bei  $\lambda_{\text{ex}} = 480$  nm und die von TDI somit ausschließlich durch Energietransfer. Die Detektion erfolgte im zweiten Emissionsmaximum von TDI bei  $\lambda_{\text{em}} = 730$  nm. Zur Anpassung der Zerfallskurven wurde eine Kombination aus exponentieller Anstiegsfunktion und exponentieller Zerfallsfunktion eingesetzt.

Mit zunehmender Anzahl von NDI-Einheiten und damit abnehmender Energietransfereffizienz vergrößert sich die Zeitkonstante des Anstiegs  $\tau_{\text{DA}}$ , welche der Lebenszeit des Donors in Anwesenheit des Akzeptors entspricht (Gl. 2.53). Während für PN1T ein sehr schneller Anstieg beobachtet wurde, trat dieser für PN2T und PN3T deutlich langsamer hervor (Abb. 5.6). Die aus dem Anstieg bestimmten Energietransferraten sind in Abschnitt 5.1.3 beschrieben und diskutiert.

**Tabelle 5.3:** Lebenszeiten des Anstiegs  $\tau_{DA}$  und des Zerfalls  $\tau_A$  der Fluoreszenz von TDI aus der Parametrisierung der Zerfallskurven ( $\lambda_{ex} = 480$  nm,  $\lambda_{em} 730$  nm) der drei Dyaden.

Dyade	$\tau_{DA}/\text{ns}$	$\tau_A/\text{ns}$
PN1T	0.06	3.45
PN2T	0.69	3.47
PN3T	1.42	3.68

Zusätzlich wurde eine im Vergleich zum reinen TDI-Farbstoff ( $\tau_{TDI} = 3.26$  ns) erhöhte Lebenszeit des Akzeptors  $\tau_A$  beobachtet, die mit zunehmender Anzahl von NDI-Einheit nochmals leicht ansteigt. Auch hier könnte ein systematischer Einfluss der mit dem Farbstoff verknüpften NDI- und PDI-Einheiten und die daraus resultierende anisotrope Umgebung des TDI-Chromophors in der Dyade die Ursache der veränderten Lebenszeit sein, ähnlich wie bereits für PDI beschrieben (s. 5.1.2.1).

Möglicherweise vorhandene defekte Dyaden, die nur ein TDI- jedoch keinen PDI-Chromophor tragen, können im Unterschied zu Dyaden, die lediglich den PDI-Chromophor enthalten (s. 5.1.2.1), nicht durch die Messung der Fluoreszenz-Zerfälle nachgewiesen werden, da TDI bei  $\lambda_{ex} = 480$  nm nicht direkt angeregt werden kann.

### 5.1.3 Energietransfereffizienz

Zur Bestimmung der Energietransfereffizienz anhand der Fluoreszenzspektren nach Gleichung 2.52 müssen die Integrale der Donor- und der Akzeptoremission in den Spektren bestimmt werden. Durch die Überlagerung der Emission von PDI und TDI ist dies für die vorliegenden Spektren der Dyaden durch einfache Integration jedoch nicht möglich.

Um dennoch eine möglichst genau Bestimmung der Energietransfereffizienz zu ermöglichen, wurden die Emissionsspektren und Fluoreszenzquanteneffizienzen ( $\Phi_F^{\text{PDI}} = 0.93$  und  $\Phi_F^{\text{TDI}} = 0.73$ ) der reinen Farbstoffe PDI und TDI in Toluol genutzt.[122, S. 80 – 91] Diese wurden mit den relativen Intensitäten des Fluoreszenzmaximums von PDI beziehungsweise des zweiten Emissionsmaximums von TDI aus den Emissionsspektren der Dyaden (Abb. 5.3) skaliert und dann integriert. Dadurch kann ein Einfluss der spektralen Überlagerung ausgeschlossen werden, während Ungenauigkeiten aufgrund von geringen Emissionsintensitäten und Rauschen minimiert werden. Die Emissionsintensitäten von PDI wurden zusätzlich noch um den molaren Anteil defekter Dyaden ohne TDI verringert, der anhand der Lebenszeitmessungen von PDI ermittelt wurde (s. 5.1.2.1). Die so erhaltenen Energietransfereffizienzen zeigt Tabelle 5.4.

Unter Verwendung der Fluoreszenz-Lebenszeit von reinem PDI ( $\tau_{\text{PDI}} = 3.68$  ns) kann sowohl aus der Verkürzung der Lebenszeit von PDI (s. 5.1.2.1) als auch aus dem Anstieg

der Fluoreszenz von TDI (s. 5.1.2.2) die Energietransferrate beziehungsweise -effizienz bestimmt werden (Gl. 2.50 und 2.53). Die für die verschiedenen Dyaden ermittelten Transfereffizienzen stellt Tabelle 5.4 gegenüber.

Neben den ermittelten Energietransfereffizienzen sind in Tabelle 5.4 ebenfalls die Abstände der Chromophore dargestellt, die anhand der Bindungslängen in einer linearen Molekülgeometrie abgeschätzt wurden. Mit diesen Abständen zwischen den Schwerpunkten der Chromophore und dem von Haase bestimmten Försterabstand für die Chromophore PDI und TDI in einer linearen Anordnung ( $\kappa^2 = 4$ ) [122, S. 87] können die theoretisch zu erwartenden Energietransfereffizienzen abgeschätzt werden, welche ebenfalls in Tabelle 5.4 eingetragen sind.

**Tabelle 5.4:** Energietransfereffizienzen  $E_{ET}$  der Dyaden, bestimmt anhand der Integrale der Emissionsspektren, der Lebenszeit des PDI-Zerfalls und der Lebenszeit des TDI-Anstiegs der Fluoreszenz-Zerfallskurven. Abstände  $d$  zwischen den Schwerpunkten der Chromophore in einer linearen Konformation sowie die daraus mit dem Försterabstand  $R_0 = 7.6$  nm bestimmten theoretischen Energietransfereffizienzen entsprechend der Förster-Theorie.

Dyade	$d/\text{nm}$	Energietransfereffizienz $E_{ET}$			
		Emissionsspektren	PDI-Zerfall	TDI-Anstieg	Förster-Theorie
PN1T	4.5	0.93	0.98	0.98	0.96
PN2T	6.7	0.69	0.78	0.81	0.68
PN3T	8.9	0.37	0.41	0.61	0.28

Zunächst zeigen die ermittelten Energietransfereffizienzen für identische Dyaden eine signifikante Variabilität zwischen den verschiedenen experimentellen Methoden. Für die Berechnungen anhand der Emissionsspektren wurde die Intensitätskorrektur auf Basis des ermittelten Anteils defekter Dyaden aus den Lebenszeitmessungen vorgenommen, deren Einfluss jedoch nur für PN3T signifikant ist. Zusätzlich wurde die Fluoreszenzquanteneffizienz der reinen Farbstoffe in der Berechnung zu Grunde gelegt. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Chromophore in den Dyaden unterschieden sich nicht von denen der reinen Farbstoffe, sodass diese Annahme zunächst gerechtfertigt erscheint. Dagegen spricht jedoch, dass die Lebenszeit von PDI in den defekten Dyaden signifikant von der des reinen Farbstoffs abweicht. Ist diese Abweichung auf eine Änderung der nicht-strahlenden Raten zurückzuführen, so wäre auch eine Veränderung der Quanteneffizienz gegeben. Die Bestimmung der Transfereffizienz aus den Lebenszeitmessungen basiert hingegen direkt auf der Fluoreszenz-Lebenszeit des reinen PDI-Chromophors. Entsprechend ist auch hier unklar, inwiefern sich diese Lebenszeit in den Dyaden möglicherweise vom reinen Farbstoff unterscheidet.

Die wahre Transfereffizienz in den verschiedenen Dyaden kann somit nicht genau bestimmt werden, wobei alle drei Messverfahren den Trend einer abnehmenden Transfereffizienz mit



steigender Anzahl von NDI-Einheit in unterschiedlichem Maße bestätigen. Eine geringere Fluoreszenzquanteneffizienz von PDI und die damit verbundene Reduktion der Lebenszeit würde zu einer Zunahme der aus den Emissionsspektren ermittelten Transfereffizienz bei gleichzeitiger Abnahme der aus den Zerfällen ermittelten Transfereffizienz führen. Damit würden sich die ermittelten Werte annähern, sodass unter Berücksichtigung der Lebenszeit der defekten Dyaden von diesem Effekt auszugehen ist.

Insgesamt zeigen sich jedoch für fast alle Messungen im Vergleich zur theoretischen Erwartung erhöhte Energietransfereffizienzen. Diese Abweichungen nehmen mit zunehmender Anzahl von NDI-Einheiten leicht zu. Eine mögliche Verbiegung der Spacer führt zur gleichzeitigen Abnahme von Abstand und Orientierungsfaktor, wobei die konkrete Veränderung der Energietransfereffizienz von der genauen Geometrie abhängt. Diese lässt sich auf Basis der Ensemblemessungen jedoch nicht bestimmen. Die anhand der Fluoreszenz-Anisotropie ermittelten mittleren Verbiegungswinkel allein können die Beschleunigung des Energietransfer allerdings nicht erklären (s. 5.1.1.3).

Ähnlich wie bei den Fluoreszenzlebenszeiten kann durch die inhomogene Umgebung der Chromophore aus NDI und Lösemittel eine Beschleunigung des Energietransfer erklärt werden. Dabei ist es möglich, dass allein die anisotrope Polarisierbarkeit der Umgebung ebenso wie Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Molekülteilen eine Beschleunigung des Energietransfer hervorrufen.[48][49][139] Ebenso ist jedoch auch ein gerichteter Energietransfer mit direktem Einfluss des Spacers auf den Transferprozess denkbar. Ein gerichteter Energietransferprozess wurde bereits für andere Systeme aus aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet.[140][141][142]

#### 5.1.4 Probenzusammensetzung

Die Absorptionsspektren (s. 5.1.1.1) und Fluoreszenz-Lebenszeiten (s. 5.1.2.1) deuten bereits auf das Vorliegen von defekten Dyaden hin, die nicht die beiden Chromophore PDI und TDI enthalten. Durch die Kombination der Ergebnisse beider Messungen kann die Zusammensetzung der Proben bestimmt werden. Dabei können sowohl defekte Dyaden, die nur eines der beiden Chromophore tragen, unterschieden werden, als auch Hinweise auf das Vorliegen von Molekülen mit einer anderen Anzahl von NDI-Einheiten im Spacer gefunden werden (Tab. 5.5).

Ausgehend von den Lebenszeitmessungen ist der Anteil von Dyaden, die keinen TDI-Chromophor tragen direkt bekannt, da dies sich im Amplitudenverhältnis beider Lebenszeitkomponenten widerspiegelt. Unter Berücksichtigung dieses Anteils können die Absorptionsspektren auf den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten des reinen Farbstoffs PDI bezogen werden. Dabei wird als Bezugspunkt die dritte Absorptionsbande bei  $\approx 459 \text{ nm}$  genutzt ( $\epsilon_3^{\text{PDI}} = 15390 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [122, S. 82]), um eine Überlagerung mit der Absorption von TDI auszuschließen.

Aus den so skalierten Spektren können die Extinktionskoeffizienten von NDI und TDI entnommen werden, die sich lediglich auf die intakten Dyaden beziehen, da der Anteil an defekten Dyaden kompensiert wurde. Im Vergleich der Extinktionskoeffizienten von TDI in den jeweiligen Dyaden mit dem Wert von reinem TDI ( $\epsilon_1^{\text{TDI}} = 115960 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , [122, S. 82]) zeigt sich für alle Proben ein gegenüber dem erwarteten Extinktionskoeffizienten erhöhter Wert. Dieser kann auf eine zweite Art von defekten Dyaden zurückgeführt werden. Hierbei handelt es sich um Dyaden, welche einen TDI- jedoch keinen PDI-Chromophor enthalten, sodass diese lediglich zur Absorption im Spektralbereich von TDI beitragen. Der relative molare Anteil dieser defekten Dyaden kann anhand der relativen Erhöhung des Extinktionskoeffizienten im Vergleich zum reinen Farbstoff ermittelt werden. Daraus ergeben sich Anteile von 0.05 für PN1T, 0.10 für PN2T und 0.02 für PN3T.

Werden die Extinktionskoeffizienten in den Absorptionsspektren ebenfalls bezüglich des Anteils dieser zweiten Art von defekten Dyaden ohne PDI-Chromophor korrigiert, können die Extinktionskoeffizienten von NDI mit der Absorbanz des reinen NDI-Chromophors ( $\lambda = 381 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_1^{\text{NDI}} = 24980 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  in Chloroform [135]) verglichen werden. Es zeigen sich für PN1T und PN2T etwas verringerte Extinktionskoeffizienten. Diese können entweder durch das unterschiedliche Lösemittel erklärt werden, da die Vergleichsdaten von reinem NDI nur für Chloroform bekannt sind, oder dadurch, dass bei einem Teil der defekten Dyaden auch NDI-Einheiten fehlen. Dyaden mit zu geringer oder erhöhter Anzahl von NDI-Einheiten im Spacer würden zu einer signifikanten Änderung der Fluoreszenz-Lebenszeiten des Donor PDI führen. Eine solche Komponente wurde in den Lebenszeitmessungen nicht beobachtet. Für PN3T wurde hingegen ein gegenüber der Erwartung erhöhter Extinktionskoeffizient beobachtet. Da diese Dyade durch Auftrennung eines Gemischs von Dyaden verschiedener Spacer-Längen mittels HPLC erhalten wurde, könnten auch Moleküle mit mehr als drei NDI-Einheiten im Spacer in der Probe vorhanden sein. Aufgrund der größten chemischen und strukturellen Ähnlichkeit ist es jedoch wahrscheinlich, dass defekte Dyaden mit einer zusätzlichen NDI-Einheit anstelle des zweiten Chromophors für die Überhöhung des Extinktionskoeffizienten verantwortlich sind. Da für Dyaden mit vier oder fünf NDI-Einheiten auf Basis der Förster-Theorie nur eine geringe Energietransfereffizienz zu erwarten ist, kann deren Vorkommen in der Probe aufgrund der Lebenszeitmessungen nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

Die Komposition der Proben mit dem Anteil an defekten Dyaden und möglicher Kontamination mit intakten Dyaden anderer Spacer-Länge fasst Tabelle 5.5 zusammen. Für die im Folgenden vorgestellten einzelmolekülspektroskopischen und -mikroskopischen Messungen kann festgestellt werden, dass die Kontamination für die Untersuchung des Energietransfers kein wesentliches Hindernis darstellt. Erfolgt nach Anregung von PDI Emission von TDI, so kann von einer intakten Dyade ausgegangen werden, da für alle drei Dyaden ein erkennbarer Energietransfer zu erwarten ist. Defekte Dyaden zeigen dagegen in keinem

**Tabelle 5.5:** Komposition der Proben auf Basis der Komponenten des Fluoreszenz-Zerfalls von PDI sowie der Absorptionsspektren unter Verwendung der Extinktionskoeffizienten der reinen Farbstoffe.

Dyade	Anteil Dyaden nur PDI	Anteil Dyaden nur TDI	Unterschiedliche Spacer-Längen
PN1T	0.02	0.05	keine
PN2T	0.01	0.10	keine
PN3T	0.23	0.02	möglicherweise $n \geq 4$

Fall Emission beider Chromophore. Gleichzeitig kann für die Dyaden mit ein und zwei NDI-Einheiten sicher und für die mit drei NDI-Einheiten mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass intakte Dyaden tatsächlich die erwartete Anzahl von NDI-Einheiten als Spacer enthalten und somit ein Molekül identischer chemischer Struktur für alle einzelnen Dyaden untersucht wird.

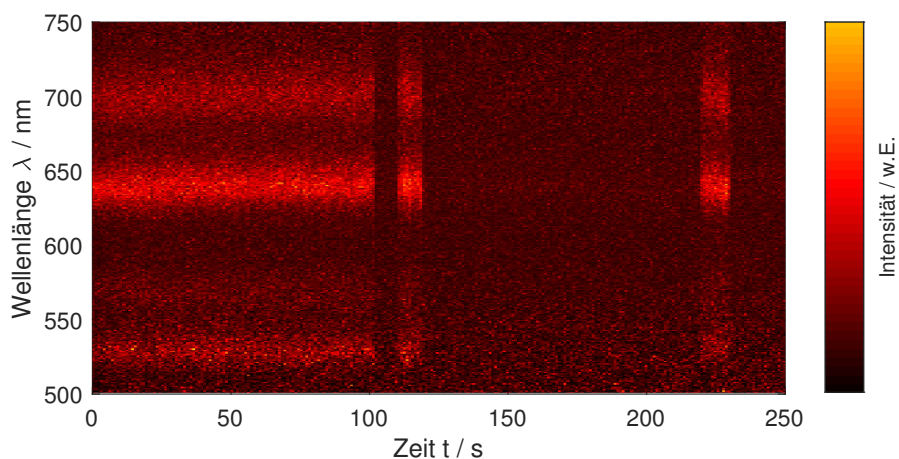
## 5.2 Untersuchung einzelner Dyaden

Durch die Untersuchung einzelner Dyaden kann im Vergleich zu Ensemblemessungen die Variabilität der bestimmten Parameter zwischen verschiedenen, gleichartigen Molekülen ermittelt werden. Im Folgenden werden die Resultate der spektralen Charakterisierung einzelner Dyaden sowie der Bestimmung der Energietransfereffizienz mit verschiedenen experimentellen Methoden vorgestellt. Ebenso werden Untersuchungen bezüglich der räumlichen Orientierung der Chromophore diskutiert, die Hinweise zur räumlichen Struktur der einzelnen Dyaden geben. Darüber hinaus werden verschiedene dynamische Prozesse diskutiert, die sich in einer Fluktuation der Emissionsintensität der Chromophore in einzelnen Dyaden äußern. Diese Fluktuationen können durch die Mittelung über viele Moleküle im Ensemble nicht beobachtet werden und sind nur durch Untersuchungen an einzelnen Molekülen zugänglich.

### 5.2.1 Spektrale Charakterisierung

Es wurden mit dem experimentellen Aufbau **M-I** Emissionsspektren einzelner Dyaden als Zeitserie bei Anregung des Donors PDI aufgezeichnet. Es wurden 62 PN1T-Moleküle, 227 PN2T-Moleküle und 204 PN3T-Moleküle untersucht. Die Moleküle waren jeweils in einer Zeonex-Matrix eingebettet. Die in diesem Abschnitt beschriebene Messreihe wurden im Rahmen eines Forschungsmoduls im Masterstudium Chemie sowie einer hilfswissenschaftlichen Tätigkeit am Institut für physikalische Chemie durchgeführt.

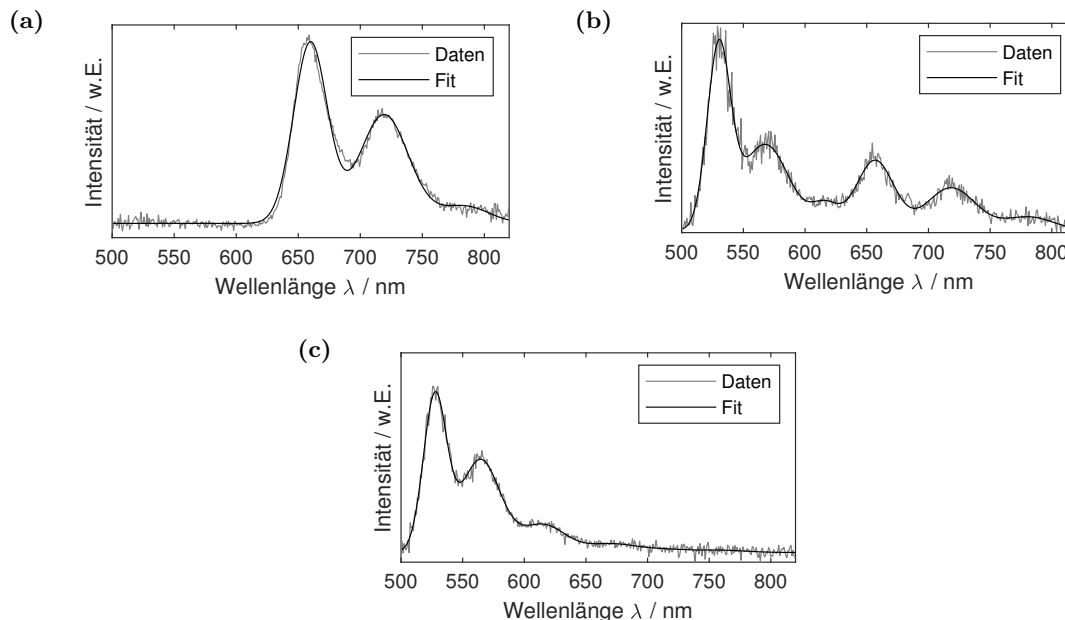
Anhand der Zeitserie von Emissionsspektren können gegebenenfalls vorhandene zeitliche Veränderung der spektralen Charakteristika beobachtet werden. Wie das charakteristische Beispiel in Abbildung 5.7 zeigt, tritt als einzige zeitabhängige Veränderung das temporäre Verschwinden der Emissionsintensität beider Chromophore der Dyade auf. Bei einer Rückkehr der Emission ohne Veränderung der Eigenschaften liegt somit das für einzelne Emitter typische Blinken vor. Das Verschwinden der Intensität am Ende der Spektrenserie kann auf das Photobleichen des PDI-Chromophors zurückgeführt werden, wonach keine Anregung der Dyade mehr stattfinden kann, da zumindest im Rahmen der Messdauer keine Rückkehr der Emission zu beobachten war. Ausgehend von den stabilen spektralen Charakteristika wird für die weitere Analyse das Integral der Zeitserie über die Zeitachse betrachtet, sodass ein mittleres Emissionsspektrum pro Dyade erhalten wird.



**Abbildung 5.7:** Beispiel einer typischen Zeitserie von Emissionsspektren eines PN2T-Moleküls unter Anregung bei  $\lambda_{\text{ex}} = 470 \text{ nm}$ . Die Emission von PDI ist im Bereich von 510 – 590 nm und die von TDI im Bereich von 620 – 730 nm zu erkennen. Die Zeitbereiche ohne Emission werden durch Blinken beziehungsweise Photobleichen der Dyade hervorgerufen.

Die Emissionsspektren wurden durch je drei Gaußverteilungen pro Chromophor angepasst. Die relative Intensität der Emission beider Chromophore zeigt sowohl zwischen den verschiedenen Dyaden als auch zwischen verschiedenen Molekülen gleicher Struktur eine signifikante Variabilität, die auf unterschiedliche Effizienz des Energietransfers zurückzuführen ist (s. 5.2.2.1). Abbildung 5.8 zeigt exemplarische Emissionsspektren der verschiedenen Dyaden. Diese Beispiele zeigen die komplette Bandbreite der möglichen Intensitätsverhältnisse von vollständigem Energietransfer, bei dem nur die Emission von TDI zu beobachten ist, über mittlere Transfereffizienzen bis zu ineffizientem Energietransfer, bei dem die Emission von TDI nur noch schwach sichtbar ist. In Fällen, in denen nur ein Chromophor im Emissionsspektrum zu erkennen ist, wurde die Anpassung auf die drei zugehörigen Gaußverteilungen reduziert. Zu bemerken ist, dass es sich bei Dyaden, die nur Emission von TDI zeigen, nicht um defekte Dyaden handeln kann, da die Anregung bei der gewählten Anregungswellenlänge nur über den Energietransfer von PDI möglich ist.

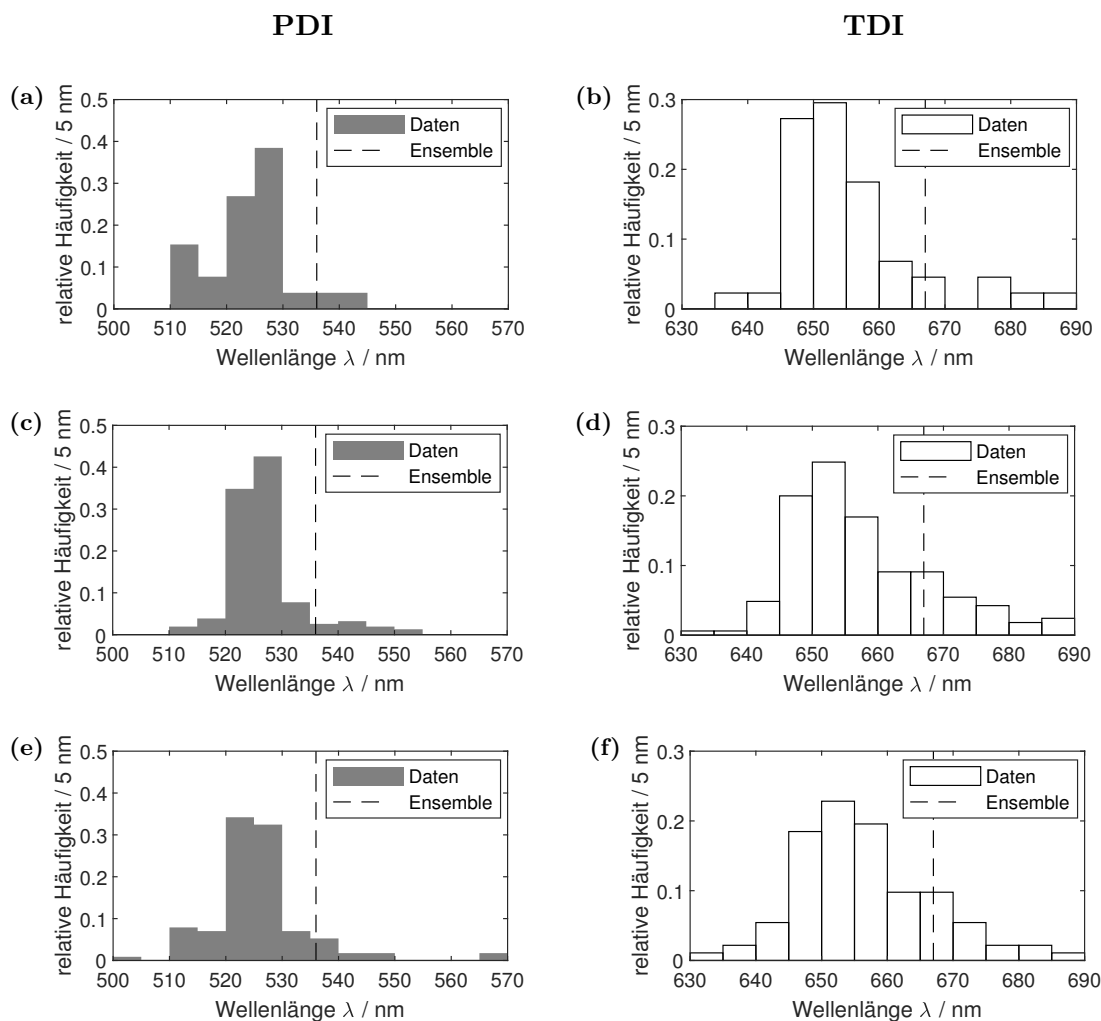
Im Gegensatz dazu kann bei alleinigem Auftreten von PDI im Emissionsspektrum nicht zwischen verschwindender Energietransfereffizienz oder dem Fehlen von TDI in der Dyade unterschieden werden.



**Abbildung 5.8:** Exemplarische Emissionsspektren einzelner (a) PN1T-, (b) PN2T- und (c) PN3T-Moleküle in Zeonex-Matrizen bei Anregung des Donors PDI mit einer Wellenlänge von 470 nm. Die Anpassung erfolgte mit je drei Gaußverteilungen pro Chromophor. Bei (a) zeigt sich ein nahezu vollständiger Energietransfer, das Emissionsspektrum vom PDI ist nicht mehr zu erkennen und wurde nicht angepasst, (b) zeigt deutlich die Emission von Donor und Akzeptor. Bei (c) ist die Emission des Akzeptors TDI nur noch schwach sichtbar, der Energietransfer ist ineffizient.

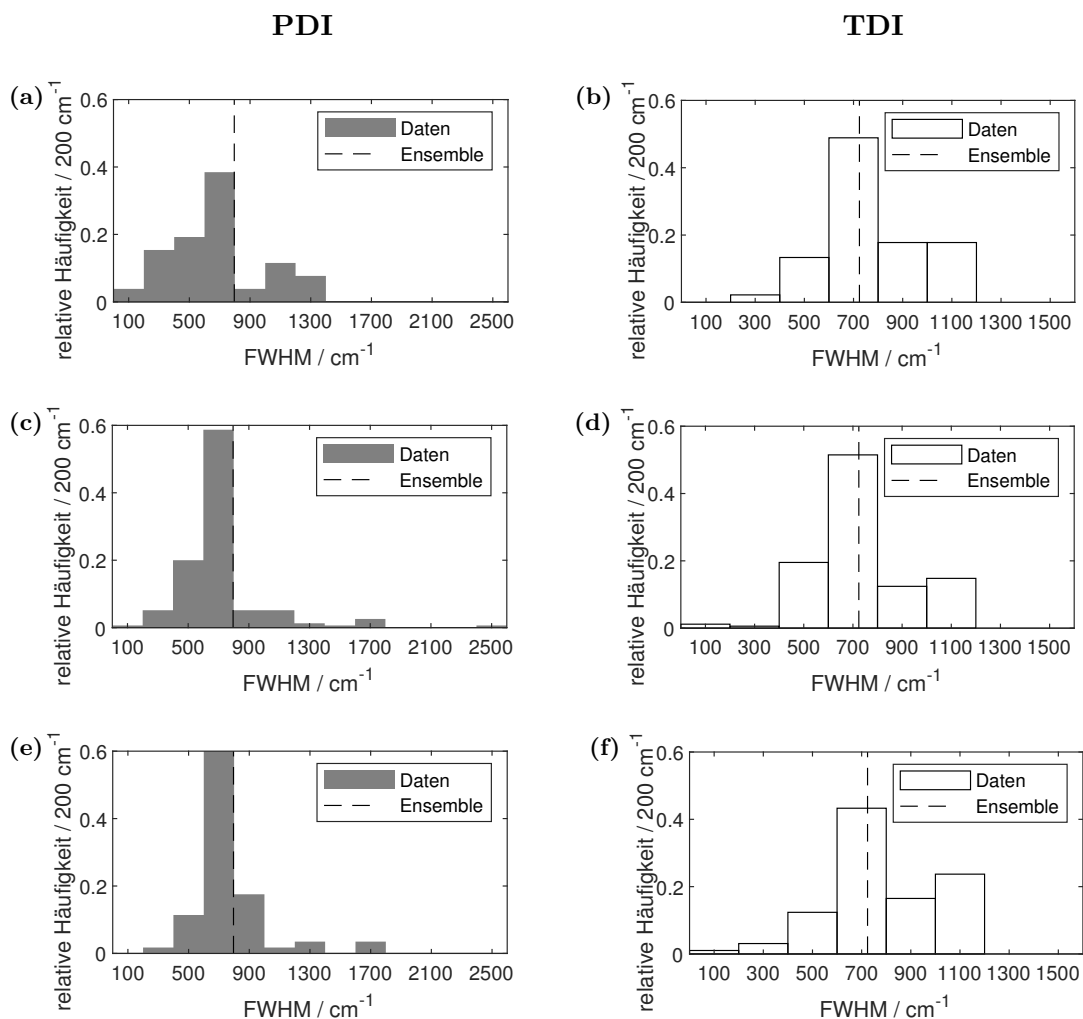
Zur spektralen Charakterisierung wurden ausgehend von der Anpassung der Emissionsspektren die spektrale Lage und die Halbwertsbreite der Hauptemissionsbanden von PDI und TDI untersucht. Die Auswertung wurde anhand der jeweiligen Hauptbanden aufgrund deren maximaler Intensität durchgeführt, um den Fehler der Analyse zu minimieren. Abbildung 5.9 zeigt die Verteilungen der spektralen Lage der Emissionsmaxima, Abbildung 5.10 die der Halbwertsbreiten. Mittelwerte und Standardabweichungen dieser Parameter fasst Tabelle 5.6 zusammen.

Anhand der Verteilung der spektralen Charakteristika wird deutlich, dass sowohl die spektrale Lage des Emissionsmaximums als auch die Halbwertsbreite der Hauptemissionsbande für beide Chromophore eine signifikante Varianz zwischen einzelnen Molekülen gleichartiger Dyaden aufweisen. Mögliche Erklärungen für diese Varianz sind etwa Unterschiede in der lokalen Umgebung einzelner Chromophore beziehungsweise Dyaden in der amorphen Polymermatrix sowie unterschiedliche Konformationen und damit intramolekulare Wechselwirkungen der Dyaden.



**Abbildung 5.9:** Verteilung der spektralen Lagen der Emissionsmaxima von PDI ((a), (c) und (e)) und TDI ((b), (d) und (f)) in den Dyaden PN1T ((a) und (b)), PN2T ((c) und (d)) und PN3T ((e) und (f)) in Zeonex-Matrizen bei Anregung des Donors PDI bei einer Wellenlänge von 470 nm. Es ist eine deutliche Varianz zwischen verschiedenen Molekülen zu erkennen, während sich die Verteilungen für die drei Dyaden nicht signifikant unterscheiden. Die spektrale Lage aus den Ensemblespektren (s. 5.1.1.2) ist durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

Im Vergleich mit den spektralen Charakteristika der Chromophore in Lösung fällt zunächst eine hypsochrome Verschiebung der mittleren spektralen Lage der Emissionsmaxima für beide Chromophore in allen Dyaden um  $\approx 10$  nm auf. Für PDI und TDI wurde von Haase[122, S. 81 – 84 und S. 124 – 129] im Vergleich zwischen toluolischer Lösung und einer amorphen PMMA-Matrix ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsmaxima, allerdings um maximal 4 nm, beobachtet. Dieser Trend wird auch für die zum Vergleich in PMMA untersuchten PN3T-Dyaden bestätigt (Tab. 5.6), sodass die beobachteten Abweichungen nicht auf unterschiedliche molekulare Strukturen von Dyaden und reinen Farbstoffen, sondern auf die die Farbstoffe umgebende Matrix zurückzuführen sind.



**Abbildung 5.10:** Verteilung der Halbwertsbreiten der Hauptemissionsbanden von PDI ((a), (c) und (e)) und TDI ((b), (d) und (f)) in den Dyaden PN1T ((a) und (b)), PN2T ((c) und (d)) und PN3T ((e) und (f)) in Zeonex-Matrizen bei Anregung des Donors PDI bei einer Wellenlänge von 470 nm. Es ist eine deutliche Varianz zwischen verschiedenen Molekülen zu erkennen, während sich die Verteilungen für die drei Dyaden nicht signifikant unterscheiden. Die Halbwertsbreite aus den Ensemblespektren (s. 5.1.1.2) ist durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

Vermutlich ist der stärkere Einfluss von Zeonex im Vergleich zu PMMA darauf zurückzuführen, dass das vollständig aliphatische Zeonex-Polymer weniger zur Stabilisierung des angeregten Zustands der Chromophore beiträgt als das polare PMMA mit den enthaltenen Carbonylgruppen oder das ebenso wie die Chromophore aromatische Toluol. Diese verringerte Stabilisierung führt dann zu einer geringeren Absenkung der Energie des angeregten Zustands, die wiederum eine höherenergetische Emission bedingt.

**Tabelle 5.6:** Mittlere spektrale Charakteristika der Hauptemissionsbanden von PDI und TDI einzelner Dyaden in Zeonex. Pro Chromophor sind die spektrale Lage des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$  sowie die Halbwertsbreite der zugehörigen Bande  $FWHM$  aufgeführt. Zusätzlich sind zum Vergleich die Werte der Ensemblemessungen der reinen Farbstoffe in Toluol nach Haase[122, S. 83] angegeben.

<sup>(a)</sup>Daten der Dyade mit drei NDI-Einheiten in PMMA zum Vergleich. Die Daten wurden mit dem experimentellen Aufbau **M-V** erhoben. Die zugehörige Messreihe ist unter 5.2.4.1 beschrieben.

Dyade)	Matrix / Lösemittel	PDI		TDI	
		$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$
PN1T	Zeonex	$524 \pm 7$	$716 \pm 303$	$656 \pm 11$	$751 \pm 189$
PN2T	Zeonex	$527 \pm 6$	$702 \pm 281$	$658 \pm 12$	$728 \pm 187$
PN3T	Zeonex	$526 \pm 8$	$749 \pm 243$	$658 \pm 13$	$784 \pm 221$
PN3T <sup>(a)</sup>	PMMA	$533 \pm 3$	$671 \pm 117$	$665 \pm 6$	$672 \pm 80$
Ensemble	Toluol	536	744	667	683

### 5.2.2 Energietransfereffizienz

Mithilfe der spektroskopischen Untersuchungen der PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyade im Ensemble konnten die mittleren Energietransfereffizienz mit unterschiedlichen Methoden bestimmt werden (s. 5.1.3). Um nun die Variabilität der Energietransfereffizienz zwischen unterschiedlichen Molekülen zu charakterisieren und die möglichen Ursachen für diese Variabilität zu untersuchen, wurden verschiedene experimentelle Ansätze gewählt. Hierbei wurden zum einen die bereits für das Ensemble verwendeten Analysen auch für einzelne Dyaden eingesetzt. Dies sind die Bestimmung der Verhältnisse der Emissionsintensität aus den Emissionsspektren sowie die Bestimmung der Fluoreszenz-Lebenszeiten des Donors PDI und des Anstiegs der Fluoreszenz des Akzeptors TDI mit anschließendem Vergleich mit der Lebenszeit des freien Donors. Weiterhin wurde ein von Hinze *et al.*[116] beschriebenes Verfahren zur Analyse von schnellem Energietransfer eingesetzt, bei dem die Fluoreszenz-Zerfallskurven des Akzeptors TDI bei intaktem und bei inaktivem Donor verglichen werden. Zusätzlich wird die Kreuzkorrelationsfunktion der Photonenankunftszeiten von Donor und Akzeptor bezüglich der Energietransfereffizienz analysiert.

Die mit dem experimentellen Aufbau **M-I** bereits unter 5.2.1 beschriebenen Daten liegen auch der Diskussion in den Abschnitten 5.2.2.1, 5.2.2.2, 5.2.2.3 und 5.2.2.5 zugrunde. Hierbei wurden die während dieser Messreihen ebenfalls für die beiden Chromophore nach Wellenlänge separiert aufgezeichneten Emissionsintensitätszeitspuren sowie die Einzelphotonenankunftszeiten zur Bestimmung der Fluoreszenz-Zerfallskurven und Kreuzkorrelationsfunktionen genutzt.



Als Vergleich zur Anregung per Energietransfer und dem daraus resultierenden Anstieg in der Fluoreszenz-Lebenszeit von TDI wird mit dem Aufbau **M-II** die indirekte Anregung mittels Energietransfer sowie die direkte Anregung von TDI im identischen Molekül realisiert. Es wurden 22 PN1T-Moleküle, 23 PN2T-Moleküle und 21 PN3T-Moleküle, jeweils eingebettet in Zeonex, untersucht.

Zur Messung der Emissionsintensitätszeitspuren und Einzelphotonenankunftszeiten von TDI für die Analyse der Fluoreszenz-Zerfallskurven mit intaktem und inaktivem Donor (s. 5.2.2.4) wurde der experimentelle Aufbau **M-III** genutzt und es wurden 138 PN1T-Moleküle, 35 PN2T-Moleküle und 34 PN3T-Moleküle untersucht. Auch diese Moleküle waren in eine Zeonex-Matrix eingebettet.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Messreihen wurden ebenfalls von durchgeführt.

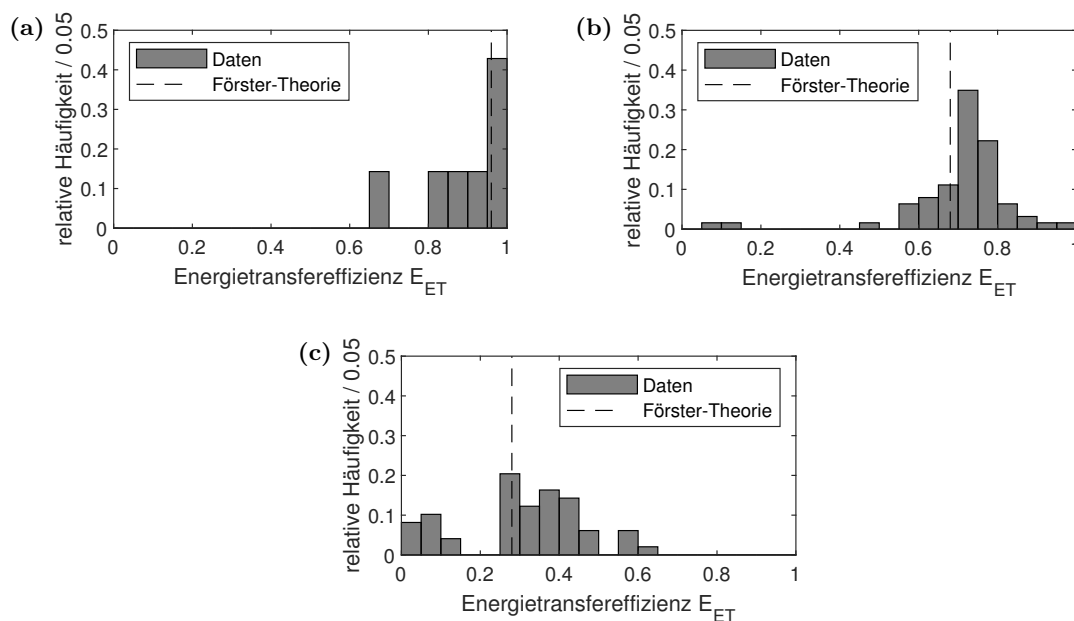
### 5.2.2.1 Verhältnis der Emissionsintensitäten

Während sich die spektrale Lage des Emissionsmaximums und die Halbwertsbreite der Emissionshauptbande der Chromophore für jede einzelne Dyade im Zeitverlauf einer Messung nicht wesentlich verändern (s. 5.2.1), sind in den Zeitserien der Emissionsspektren sowie in den Emissionsintensitätszeitspuren Fluktuationen der Emissionsintensität beobachtbar. Neben dem Blinken und Photobleichen, wie exemplarisch in Abbildung 5.7 dargestellt, traten noch weitere dynamische Prozesse auf, durch die sich auch das Verhältnis der Emissionsintensität von PDI und TDI in einer einzelnen Dyade im zeitlichen Verlauf veränderten. Diese Intensitätsdynamiken werden detailliert in Abschnitt 5.2.4 diskutiert. Zur Analyse der Energietransfereffizienz anhand der Emissionsintensität, wurden im Folgenden nur solche Spektren herangezogen, bei denen in der Zeitserie keine Veränderung des Intensitätsverhältnisses der Emission beider Chromophore zu beobachten waren.

Die Integrale der über die Messdauer integrierten Emissionsspektren wurden anhand der Anpassung der Spektren erhalten, indem die Integrale der drei Gaußverteilungen pro Chromophor addiert wurden. Entsprechend Gleichung 2.52 wurden die Integrale mit den Fluoreszenzquanteneffizienzen der reinen Chromophore in Toluol ( $\Phi_F^{\text{PDI}} = 0.93$  und  $\Phi_F^{\text{TDI}} = 0.73$ ) [122, S. 87 – 91]) gewichtet.

Die erhaltenen Verteilungen der Energietransfereffizienzen für die unterschiedlichen Dyaden zeigt Abbildung 5.11. Es wurden dabei auch Moleküle berücksichtigt, für die nur die Emission einer der beiden Chromophore beobachtet werden konnte. Tritt nur Emission von TDI auf, ist sicher von vollständigem Energietransfer ( $E_{\text{ET}} = 1$ ) auszugehen, während für das alleinige Auftreten der Emission von PDI nicht zwischen einer defekten Dyade und verschwindender Transfereffizienz ( $E_{\text{ET}} \approx 0$ ) unterscheiden werden kann. Letzteres wurde

jedoch nur für drei PN3T-Dyaden beobachtet, sodass die Inklusion dieser unklaren Fälle keine signifikante Veränderung der Statistik bedingt.



**Abbildung 5.11:** Verteilung der Energietransfereffizienzen einzelner (a) PN1T-, (b) PN2T- und (c) PN3T-Dyaden ausgehend von den relativen Intensitäten der Chromophore in den Emissionsspektren. Mit steigender Länge des Spacers zeigt sich eine signifikante Abnahme der mittleren Transfereffizienz sowie eine Zunahme der Streuung. Die Energietransfereffizienzen nach der Förster-Theorie für eine lineare Geometrie sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

Ausgehend von Mittelwert und Standardabweichung der Energietransfereffizienzen wird für PN1T ein Wert von  $0.95 \pm 0.09$ , für PN2T von  $0.73 \pm 0.15$  und für PN3T von  $0.35 \pm 0.23$  erhalten. Der beobachtete Trend der Werte entspricht der erwarteten Abnahme der Energietransfereffizienz mit dem Abstand durch die größere Anzahl von NDI-Einheiten.

Für die gemessene Intensität der Emissionsspektren ist zusätzlich zu den Parametern des Energietransfers für eine gegebene Dyade auch deren Orientierung relativ zur Fokalebene des Mikroskops entscheidend. Durch die Abstrahlcharakteristik des Dipols jedes Chromophors wird die Anzahl der Photonen bestimmt, die durch das Objektiv eingesammelt werden können. Sind beide Chromophore bezüglich der Fokalebene unterschiedlich orientiert, kommt es zu einer Abweichung des beobachteten vom tatsächlichen Intensitätsverhältnis. Entsprechend der im Ensemble beobachteten Flexibilität der Spacer für alle drei Dyaden (s. 5.1.1.3) ist mit einer Abweichung von einer kollinearen Anordnung der Chromophore zu rechnen. Sind die Moleküle jedoch zusätzlich zufällig in der Probenmatrix orientiert, so wird bei ausreichender Statistik zumindest der korrekte Mittelwert der Transfereffizienzen erhalten, wobei die Verteilung verbreitert wird. Die Aussagekraft, die für eine einzelne Dyade aus den Emissionsintensitäten ermittelten Transfereffizienz ist somit begrenzt, während aber der erhaltene Mittelwert über viele einzelne Dyaden als robust eingeschätzt wer-

den kann. Zusätzlich ist noch von einer erhöhten Ungenauigkeit für die Extremwerte der Energietransfereffizienz zu rechnen, da hier jeweils eines der beiden Spektren eine geringe Intensität aufweist. Daraus resultiert ein stärkerer Einfluss des Untergrunds beziehungsweise des Rauschens auf das ermittelte Integral der Emissionsbanden dieses Chromophors, da die Parametrisierung mit steigendem Rauschen ungenauer wird. Der Vergleich mit den durch unterschiedliches experimentelles Vorgehen ermittelten Transfereffizienzen erfolgt in Abschnitt 5.2.2.6.

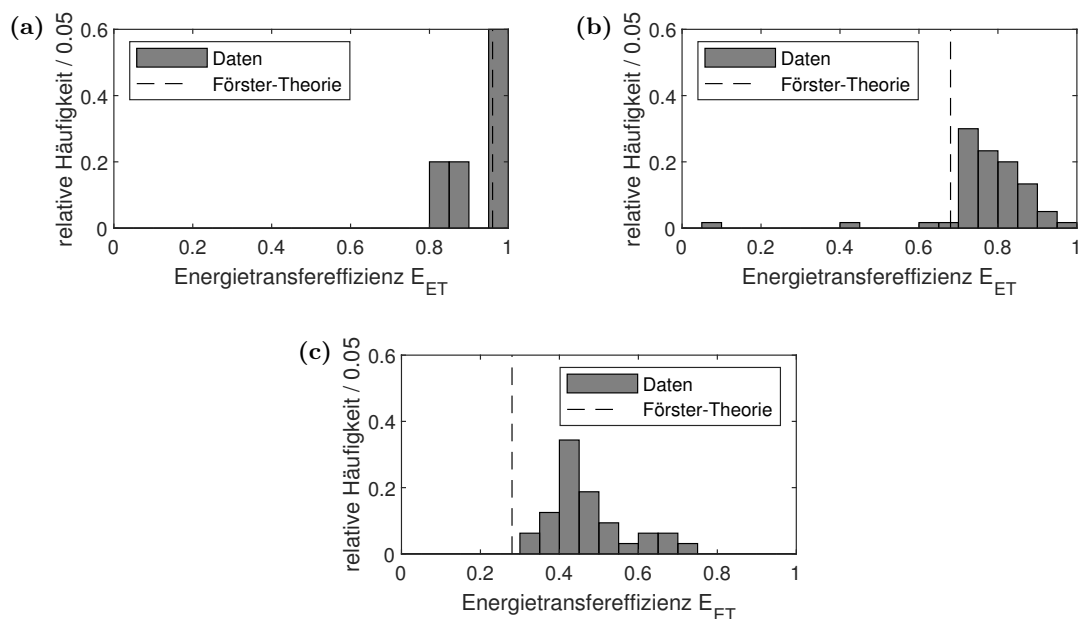
### 5.2.2.2 Lebenszeitverkürzung von PDI

Aus den Einzelphotonenankunftszeiten des Donors PDI wurden dessen Fluoreszenz-Zerfallskurven bestimmt. Durch Anpassung mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion wurde die Parametrisierung mit einer Fluoreszenz-Lebenszeit erreicht. Aufgrund des zusätzlichen Relaxationspfades durch Energietransfer tritt eine Verkürzung der Fluoreszenz-Lebenszeit im Vergleich mit der des reinen Donors auf (Gl. 2.50). Da diese nicht für eine einzelne Dyade ermittelt werden kann, wird als Referenz die Lebenszeit des reinen Farbstoffs in Toluol ( $\tau_{\text{PDI}} = 3.68 \text{ ns}$  [122, S. 91 – 94]) genutzt.

Es wurden erneut nur Datensätze analysiert, bei denen keine Intensitätsdynamik beobachtet wurde, die zu einer Veränderung der Energietransfereffizienz im zeitlichen Verlauf führen könnte (s. 5.2.2.1). Im Gegensatz zur Analyse der Emissionsintensitäten kann Energietransfereffizienz aus der Lebenszeitverkürzung nur für Dyaden bestimmt werden, bei denen auch Emission des Donors PDI beobachtet werden kann. Entsprechend können Dyaden mit einer Energietransfereffizienz von  $E_{\text{ET}} \approx 1$  nicht berücksichtigt werden, was insbesondere die PN1T-Dyaden betrifft.

In Abbildung 5.12 sind die Verteilungen der aus der Verkürzung der Lebenszeit von PDI erhaltenen Energietransfereffizienzen dargestellt. Darüber hinaus wurden für PN2T in 1.2% der Fälle Lebenszeiten ermittelt, die größer als die Lebenszeit des reinen Donors PDI in Toluol waren. Gleiches trat in 10.3% der Fälle für PN3T auf. Die daraus resultierenden, physikalisch nicht sinnvollen, negativen Energietransfereffizienzen wurden in der Darstellung der Verteilungen sowie der statistischen Analyse nicht berücksichtigt. Das Auftreten solcher Fälle ist darauf zurückzuführen, dass eine signifikante Variabilität der Fluoreszenz-Lebenszeiten für einzelne Chromophore aufgrund der Variation der Struktur und elektronischen Eigenschaften der lokalen Umgebung zu erwarten ist. So wurde von Haase eine Standardabweichung von 0.3 ns für die Verteilung der Lebenszeiten von reinem PDI in PMMA beobachtet.[122] Insbesondere für die Dyaden mit größeren Abständen ist die Transferrate in einigen Fällen klein gegenüber der Fluoreszenzrate des Donors. In diesen Fällen ist der Einfluss der lokalen Umgebung auf die Lebenszeit stärker als der des zusätzlichen Relaxationspfades mittels Energietransfer. Dies führt zum Auftreten von Lebenszeiten, die die des reinen Chromophors in Toluol übersteigen und erklärt auch die

Zunahme der Fälle für die Dyaden mit größeren Abständen, da hier geringere Energietransfereffizienzen wahrscheinlicher werden.



**Abbildung 5.12:** Anhand der Verkürzung der Lebenszeit von PDI ermittelte Verteilungen der Energietransfereffizienzen einzelner (a) PN1T- (b) PN2T- und (c) PN3T-Dyaden. Es zeigt sich eine signifikante Abnahme der mittleren Transfereffizienz mit steigender Länge des Spacers. Die Energietransfereffizienzen nach der Förster-Theorie für eine lineare Konformation sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

Durch Zusammenfassung dieser Energietransfereffizienzen in Form von Mittelwert und Standardabweichung wird für PN1T ein Wert von  $0.93 \pm 0.06$ , für PN2T von  $0.77 \pm 0.12$  und für PN3T von  $0.47 \pm 0.11$  bestimmt. Die korrespondierenden Energietransferzeiten  $\tau_{ET}$  auf Basis der Lebenszeit des reinen Farbstoffs  $\tau_{PDI}$  (Gl. 2.49) für die drei Dyaden sind  $0.28 \pm 0.24$  ns,  $1.05 \pm 0.63$  ns beziehungsweise  $4.4 \pm 1.7$  ns. Dabei gibt es zwei wesentliche Einflussfaktoren auf die Genauigkeit der so bestimmten Energietransfereffizienzen. Zum einen ist die Anzahl der Photonen des Donors, die zur Berechnung der Zerfallskurve zur Verfügung stehen, bei schnellem Energietransfer deutlich begrenzt, da aus den meisten Anregungen eine Emission des Akzeptors resultiert. Ebenso sinkt die Genauigkeit der Anpassung für schnelle Zerfälle im Bereich der experimentellen Zeitaufösung. Beides trifft vor allem für die PN1T-Dyaden zu. Zum anderen ist der Einfluss einer Abweichung der Lebenszeit des reinen Donors vom eingesetzten Ensemblewert insbesondere für langsamen Energietransfer eine wesentliche Fehlerquelle. Zusammenfassend ist die Analyse der Lebenszeitverkürzung des Donors insbesondere für Fälle robust, in denen der Energietransfer zwar dominiert, jedoch nicht der nahezu einzige Relaxationspfad ist. Dieser Fall ist für Lebenszeitverkürzungen gegeben, die deutlich über der Standardabweichung der Lebenszeiten einzelner reiner PDI-Moleküle liegen, während die ermittelte Lebenszeit die experimentelle Zeitaufösung deutlich überschreitet. Damit sind ideale Bedingungen für

die Bestimmung der Transfereffizienz der PN2T-Dyaden gegeben. Eine vergleichende Einordnung und Diskussion bezüglich der übrigen anderweitig bestimmten Transfereffizienzen erfolgen in Abschnitt 5.2.2.6.

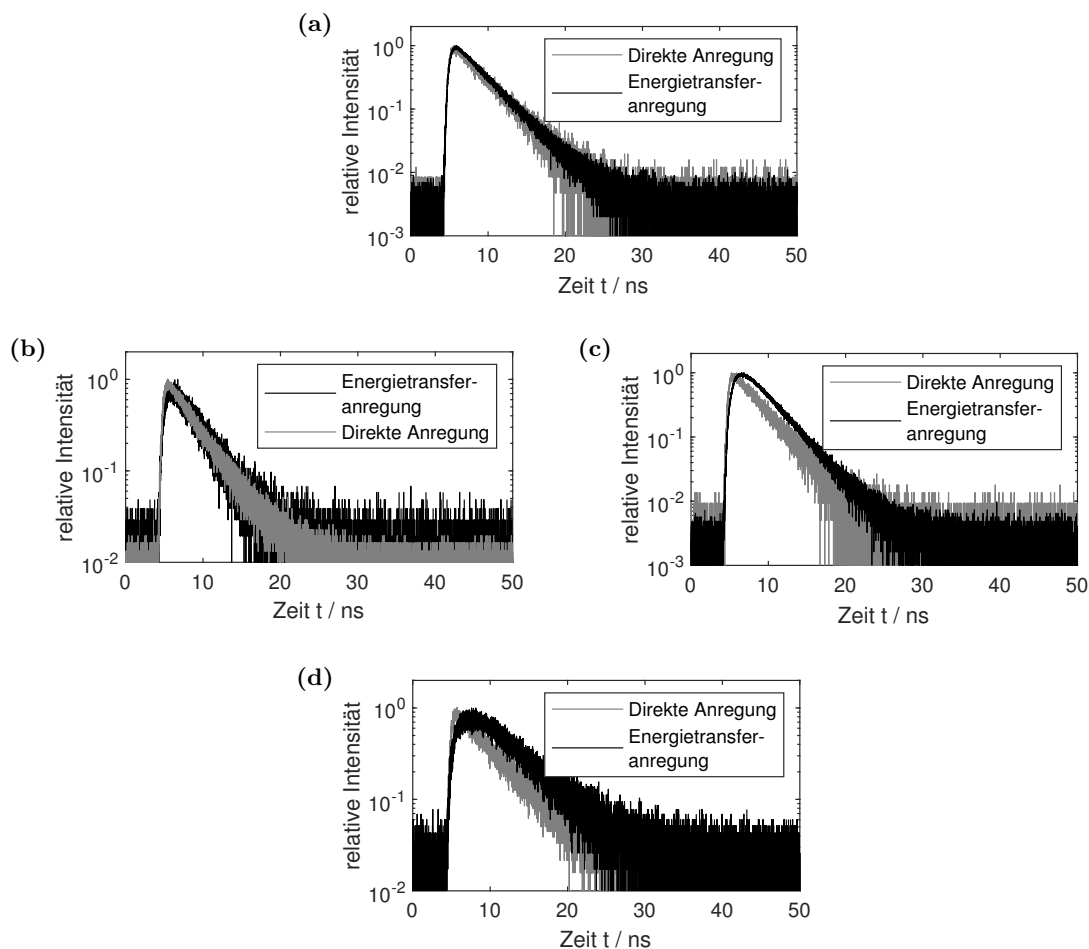
### 5.2.2.3 Anstieg in der Fluoreszenz-Zerfallskurven von TDI

Die Möglichkeit zur Analyse der Energietransfereffizienz ausgehend vom Anstieg in der Fluoreszenz-Zerfallskurve von TDI hängt von der Geschwindigkeit des Energietransfers ab. Je schneller der Energietransfer, desto steiler der Anstieg der Fluoreszenz-Zerfallskurve (Gl. 2.53), sodass eine entsprechende Anpassung gegebenenfalls nur wenige Datenpunkte zur Grundlage hat. Im Hinblick auf die Breite des IRF ist eine aussagefähige Anpassung nur bis zu einer gewissen Transferrate möglich.

Um zu ermitteln, ob ein sichtbarer beziehungsweise anpassbarer Anstieg vorliegt, wurden zunächst für die verschiedenen Dyaden Fluoreszenz-Zerfallskurven des Akzeptors TDI unter Anregung mittels Energietransfer von PDI und unter direkter Anregung desselben Moleküls aufgezeichnet. Die Gegenüberstellung der normierten und bezüglich der Untergrundzählrate angepassten Zerfallskurven muss einen visuellen Unterschied zwischen den Anregungsmodi aufweisen, damit eine zielführende Auswertung des Anstiegs in der Fluoreszenz-Zerfallskurve möglich ist. Da die Zerfallskurven mit der jeweiligen IRF gefaltet sind, wird deren Einfluss implizit mitberücksichtigt. Im hierzu durchgeführten Experiment mit dem Versuchsaufbau **M-II** wurden Laser mit nahezu identischen Instrumentenfunktionen verwendet.

Charakteristische Beispiele für die Gegenüberstellung zwischen direkter und Energietransferanregung für alle drei Dyaden zeigt Abbildung 5.13. Für PN1T sind in keinem der Fälle sichtbare Unterschiede zwischen den Verläufen je nach Anregungsart zu erkennen. Dies ist auf den kurzen Abstand der Chromophoren voneinander und dem daraus resultierenden schnellen Energietransfer zurückzuführen. Eine verlässliche Auswertung des Anstiegs für diese Dyade ist nicht möglich. Für PN2T sind immer Unterschiede zwischen den Verläufen sichtbar, wobei diese in ihrer Ausprägung stark variieren. Während für manche Fälle deutliche Unterschiede der Verläufe erkennbar sind, unterscheiden sich andere Beispiele nur an der Form des Übergangs zwischen Anstieg und Abfall. Die Geschwindigkeiten des Energietransfers für diese Dyaden variieren folglich in einem Bereich, in dem die Auswertung des Anstiegs zwischen fehleranfällig und verlässlich variiert. Für die Dyaden mit dem längsten Spacer aus drei NDI-Einheiten gibt es immer signifikante Unterschiede zwischen den Verläufen, sodass hier eine verlässliche Auswertung des Anstiegs zu erwarten ist.

Analog zur Anpassung der Fluoreszenz-Zerfallskurven aus der unter 5.2.2 beschriebenen Messreihe mit dem Versuchsaufbau **M-I** mit einer exponentiellen Anstiegs- und einer exponentiellen Zerfallskomponente (Gl. 2.53) wurden für PN2T und PN3T die Lebenszeiten des Anstiegs parametrisiert. Daraus wurden nach Gleichung 2.50 unter Verwendung der

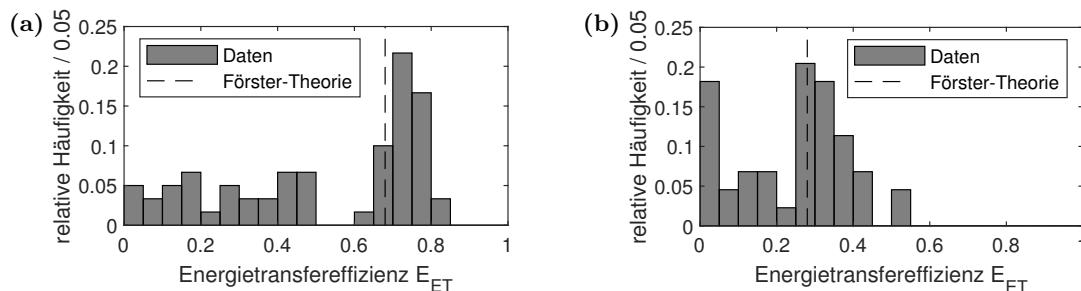


**Abbildung 5.13:** Exemplarische Verläufe der Fluoreszenzzerfallskurven von TDI unter direkter und Energietransferanregung über PDI als Donor. (a) Für PN1T zeigt sich kein sichtbarer Unterschied zwischen den Verläufen. (b), (c) Für PN2T treten sichtbare Unterschiede zwischen den Anregungsarten auf, wobei diese von (b) gering bis hin zu (c) deutlich sichtbar reichen. (d) Für PN3T treten immer deutliche Unterschiede, wie auch im dargestellten Beispiel, auf.

Lebenszeit von reinem PDI im Ensemble in toluolischer Lösung die Energietransfereffizienzen bestimmt, deren Verteilungen in Abbildung 5.14 dargestellt sind.

Wie schon unter 5.2.2.2 für die Verkürzung der Lebenszeiten von PDI beschrieben, wurde hier für PN2T in 11.8% der Fälle und für PN3T in 12.0% der Fälle Lebenszeiten beobachtet, die die von PDI im Ensemble übersteigen, sodass physikalisch nicht sinnvolle, negative Energietransfereffizienzen erhalten wurden. Der Anstieg des Anteils für Dyaden mit zwei NDI-Einheiten ist vermutlich auf die Dyaden mit sehr schnellem Anstieg zurückzuführen, für die die Parametrisierung wie bereits diskutiert fehleranfällig ist (Abb. 5.13(b)). Diese negativen Energietransfereffizienzen wurden in den Verteilungen sowie der statistischen Betrachtung nicht berücksichtigt.

Zusammengefasst wurden Energietransfereffizienzen von  $0.51 \pm 0.26$  ( $\tau_{ET} = 13 \pm 12$  ns) für PN2T und  $0.24 \pm 0.15$  ( $\tau_{ET} = 7 \pm 10$  ns) für PN3T ermittelt. Wie der Vergleich der



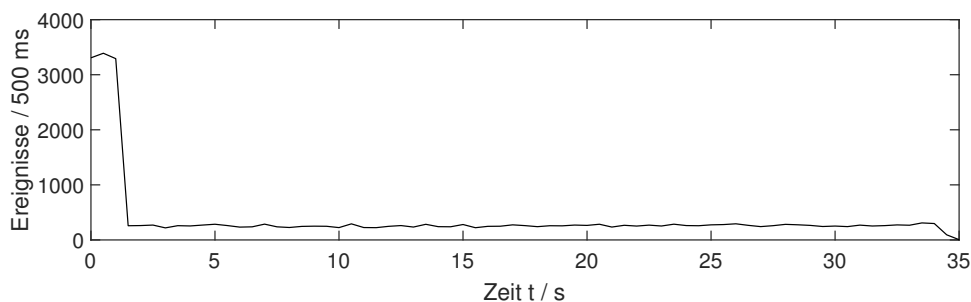
**Abbildung 5.14:** Verteilungen der Energietransfereffizienzen aus den Fluoreszenz-Zerfallskurven von TDI für Dyaden mit **(a)** zwei und **(b)** drei NDI-Einheiten im Spacer. Die Energietransfereffizienzen nach der Förster-Theorie für eine lineare Konformation sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

Zerfallsfunktionen des Akzeptors bei direkter Anregung und Anregung mittels Energietransfer (Abb. 5.13) zeigt, ist die Zuverlässigkeit der Analyse des Anstiegs der Fluoreszenz des Akzeptors deutlich von der Effizienz des Energietransfers abhängig. Während die Bestimmung für sehr schnellen Energietransfer nicht möglich ist, sind bei mittleren Transfereffizienzen große Streuungen in den erhaltenen Werten präsent. Diese sind auf die Güte der Parametrisierung zurückzuführen, die nur für einen langsamen Anstieg zuverlässig ist. Entsprechend sind die für PN3T erhaltenen Werte mit dem geringsten Fehler behaftet. In diesem Falle spielt aber bereits die geringe Abweichung von der Lebenszeit des reinen Donors eine Rolle, wie unter 5.2.2.2 beschrieben. Insgesamt ist diese Analyseverfahren somit in keinem der betrachteten Fälle ideal, was sich auch klar an den mittleren Transferzeiten zeigt, die durch die hohe Anzahl von Werte mit geringen Abweichungen zur Lebenszeit des ungestörten Donors und dementsprechend kleinen Energietransfereffizienzen systematisch zu großen Zeiten verzerrt sind (Gl. 2.49). Eine vergleichende Einordnung und Diskussion erfolgt in Abschnitt 5.2.2.6.

#### 5.2.2.4 Differenz der Fluoreszenz-Zerfallskurven von TDI mit und ohne Energietransfer

Mithilfe des experimentellen Aufbaus **M-III** wurde durch die Anregungswellenlänge von 520 nm sowohl eine starke Anregung von PDI und damit die Anregung von TDI mittels Energietransfer als auch eine schwache direkte Anregung von TDI in den Dyaden erreicht (s. 5.1.1.1 und Abb. 5.2). Für eine Bestimmung der Energietransfereffizienz ist das sequentielle Bleichen der einzelnen Chromophore erforderlich. Hierbei muss zuerst der PDI-Chromophor bleichen, sodass zwei getrennte Zeitbereiche erhalten werden. Der Erste weist Emission von TDI nach Anregung durch Energietransfer und direkter Anregung auf, während der Zweite ausschließlich aus direkter Anregung von TDI resultiert. Die Analyse basiert dann auf Vergleich der Fluoreszenz-Zerfallskurven dieser beiden Zeitbereiche.

Aufgrund der Natur des Photobleichprozesses für Dyaden mit PDI und TDI, welcher nach dem Modell von Haase *et al.*[31][116] primär durch Singulett-Triplett-Annihilation eingeleitet wird, dominiert dieses zweistufige Bleichen. In der hier vorgestellten Untersuchung wurde diese Bleichsequenz für 77% aller Dyaden beobachtet, was anhand der zweistufigen Intensitätsabnahme in den Emissionsintensitätszeitspuren festgestellt wurde (Abb. 5.15). In den übrigen Fällen wurde entweder das einstufige, vollständige Verschwinden der Emissionsintensität beobachtet, was auf das Photobleichen von TDI vor dem Photobleichen von PDI zurückzuführen ist. Oder aber es wurde im Rahmen der Messdauer kein Bleichvorgang festgestellt. In beiden Fällen ist eine Analyse nicht möglich, da keine zwei Zeitbereiche isoliert werden können. Zusätzlich wurde auf Basis der Dynamik der Emissionsintensitätszeitspuren eine Selektion analog zu der unter 5.2.2.2 und 5.2.2.3 beschriebenen vorgenommen.

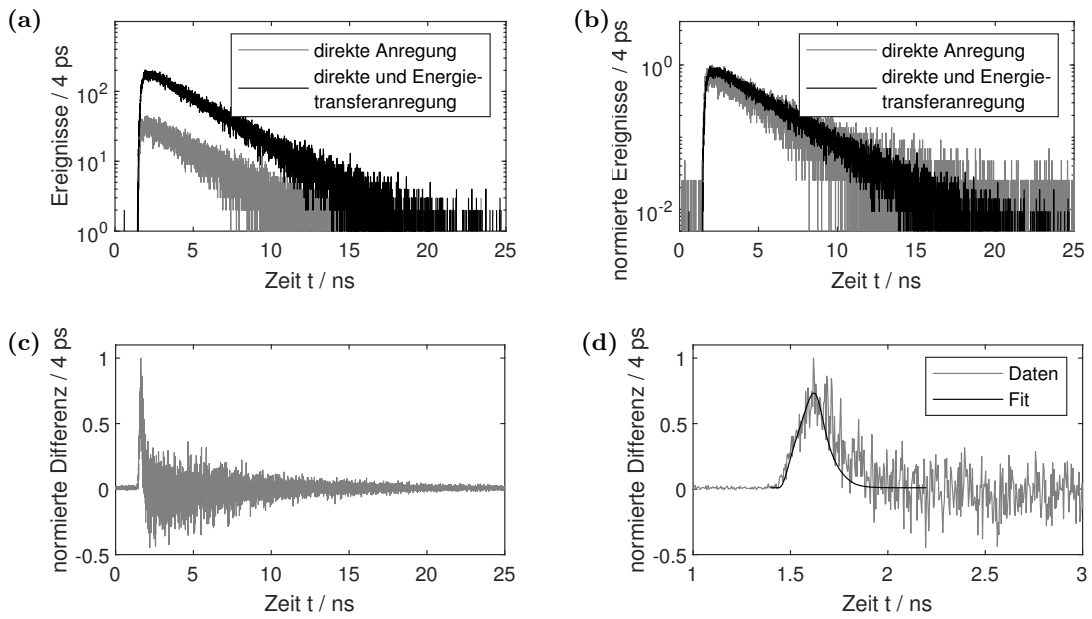


**Abbildung 5.15:** Emissionsintensitätszeitspur von TDI einer PN1T-Dyade unter Anregung mit  $\lambda_{\text{ex}} = 520 \text{ nm}$ . In Bereich von 0 – 2 s ist eine hohe Emissionsintensität zu erkennen, die auf die gleichzeitige starke Anregung von TDI durch Energietransfer von PDI und die schwache direkte Anregung von TDI zurückzuführen ist. Nach dem Bleichen von PDI kommt es zu einem Intensitätsabfall und im Bereich von 2 – 34 s zur Emission von TDI ausschließlich durch direkte Anregung. Bei Sekunde 34 tritt das Photobleichen des TDI-Chromophors ein und die Intensität fällt auf das Untergrundniveau ab.

Auf Basis der zwei aus den Intensitätszeitspuren abgeleiteten Zeitbereiche wurden aus den Einzelphotonenankunftszeiten von TDI zwei Fluoreszenz-Zerfallskurven pro Dyade bestimmt. Die beiden Zerfallskurven wurden einander durch Skalierung und Normierung angepasst. Hierzu wurde eine Anpassung der Kurven im Zeitbereich  $t > \tau_{\text{TDI}}$  durchgeführt, da in diesem Bereich der Einfluss des Anstiegs in der Zerfallsfunktion durch den Energietransfer verschwindet ( $t \gg \tau_{\text{Anstieg}}$ ). Nach Gleichung 2.54 wurde die Differenz der angepassten Zerfallsfunktionen ermittelt und diese durch eine einfache exponentielle Zerfallsfunktion angepasst. Diesen Prozess illustriert Abbildung 5.16 für ein charakteristisches Beispiel.

Aus der Parametrisierung der Differenz beider Zerfallskurven kann, erneut unter Einbeziehung der Lebenszeit von reinem PDI in toluolischer Lösung, die Energietransfereffizienz

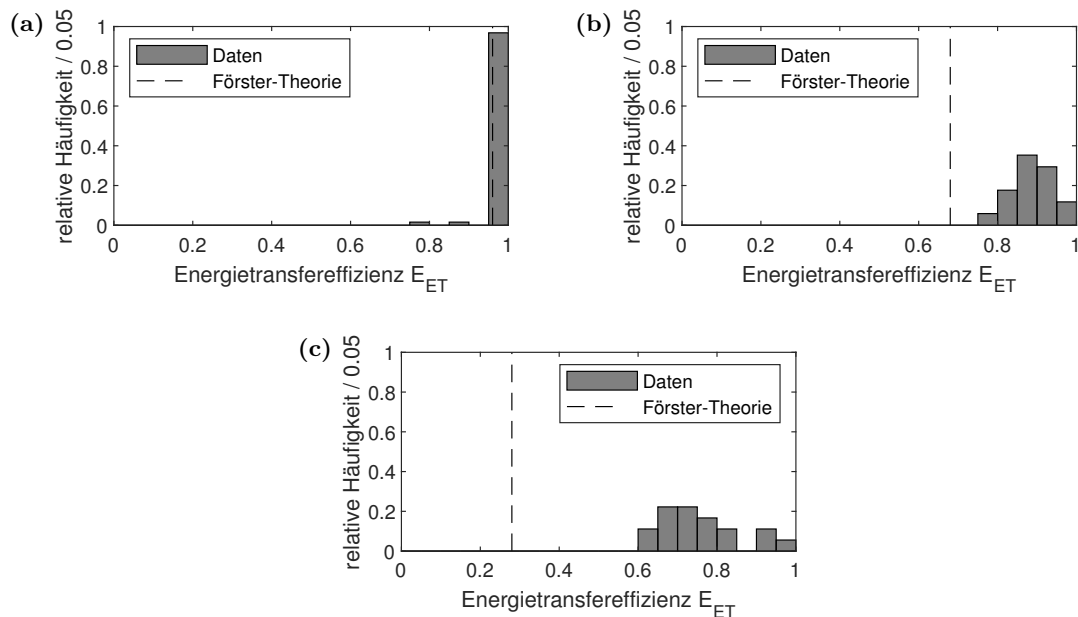




**Abbildung 5.16:** Schrittweise Verarbeitung der berechneten Zerfallsfunktionen bis zur exponentiellen Anpassung der Differenz der Zerfallsfunktionen zur Bestimmung der Energietransfereffizienz mit (a) anhand der Zeitbereiche der Intensitätszeitspuren erhaltene Zerfallsfunktionen, (b) Überlagerung der Zerfallsfunktionen mittels Skalierung und Normierung, (c) Bildung und Normierung der Differenzbildung der Zerfallsfunktionen und (d) exponentieller Anpassung der Differenz im relevanten Zeitbereich.

ermittelt werden (Gl. 2.50 und 2.54). Die Verteilungen der so bestimmten Energietransfereffizienzen für die verschiedenen Dyaden zeigt Abbildung 5.17.

Durch Zusammenfassung dieser Energietransfereffizienzen in Form von Mittelwert und Standardabweichung wurde für PN1T ein Wert von  $0.99 \pm 0.03$  ( $\tau_{\text{ET}} = 0.06 \pm 0.14$  ns), für PN2T ein Wert von  $0.89 \pm 0.06$  ( $\tau_{\text{ET}} = 0.47 \pm 0.26$  ns) sowie für PN3T von  $0.76 \pm 0.11$  ( $\tau_{\text{ET}} = 1.23 \pm 0.63$  ns) ermittelt. Für schnellen Energietransfer liefert diese Analyse robuste Resultate, da zum einen der Hauptteil der Emission durch das beobachtete TDI stattfindet und zum anderen die Anpassung der beiden Zerfallsfunktionen mit und ohne intakten Donor zuverlässig ist. Dies liegt an den geringen Unterschieden zwischen den Zerfallsfunktionen, sodass die Skalierung nicht durch die unterschiedliche Form der Kurven beeinflusst wird und gleichzeitig auf einer hohen Datenqualität durch die große Photonenzahl beruht. Dieser Aspekt ist ebenfalls ursächlich für eine systematische Abweichung der ermittelten Transfereffizienzen in Fällen mittleren und langsamen Energietransfers. Neben der geringeren Datenqualität, die aus der reduzierten Anzahl von Photonen resultiert, die bei der gleichen Anzahl eingestrahelter Photonen durch den Akzeptor emittiert werden, führt ein langsamerer Anstieg der Zerfallsfunktion unter Energietransferanregung zu einer systematischen Verzerrung der berechneten Differenzen. Diese ist auf den Einfluss der signifikant unterschiedlichen Kurvenformen auf die Skalierung zurückzuführen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass nur für PN1T-Dyaden Transfereffizienzen



**Abbildung 5.17:** Ausgehend von der Differenz der Fluoreszenz-Zerfallsfunktionen von TDI mit ausschließlich direkter Anregung und direkter Anregung und zusätzlicher Anregung mittels Energietransfer erhaltene Verteilungen der Energietransfereffizienzen der (a) PN1T-, (b) PN2T und (c) PN3T-Dyaden. Zwischen den Dyaden zeigt sich eine Abnahme der Transfereffizienz mit Zunahme der Anzahl von NDI-Einheiten. Die Energietransfereffizienzen nach der Förster-Theorie für eine lineare Konformation sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

ohne systematischen Fehler ermittelt wurden. Ein Vergleich mit den übrigen ermittelten Transfereffizienzen erfolgt in Abschnitt 5.2.2.6.

### 5.2.2.5 Kreuzkorrelation der Einzelphotonenankunftszeiten

Die Kreuzkorrelation der gemessenen Photonenankunftszeiten von Donor und Akzeptor kann zum einen zur Überprüfung des Vorliegens einer Einzelphotonenquelle eingesetzt werden. Zum anderen kann die Kreuzkorrelationsfunktion bezüglich der Lebenszeiten beider Emitter parametrisiert werden, woraus, wie bereits unter 5.2.2.2 und 5.2.2.3 beschrieben, durch Vergleich der Lebenszeit des Donors in Anwesenheit des Akzeptors  $\tau_{DA}$  mit der Lebenszeit des reinen Donors  $\tau_{PDI}$  die Energietransfereffizienz ermittelt werden kann.

Zur Beschreibung der Korrelationsfunktion wird die flächennormierte Zerfallsfunktion

$$PDF_{DA}(t) = \begin{cases} \frac{1}{\tau_{DA}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{DA}}\right), & \text{falls } t \geq 0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.2)$$

des Donors mit der Lebenszeit des Donors in Anwesenheit des Akzeptors  $\tau_{\text{DA}}$  benötigt. Die Funktion kann als Wahrscheinlichkeitsverteilung der Photonankunftszeiten des Donors interpretiert werden. Des Weiteren wird auch die flächennormierte Zerfallsfunktion

$$PDF_A(t) = \begin{cases} \frac{1}{\tau_A - \tau_{\text{DA}}} \cdot \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{DA}}}\right) \right], & \text{falls } t \geq 0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.3)$$

des Akzeptors mit der Lebenszeit  $\tau_A$  unter Anregung durch Energietransfer und mit entsprechendem Anstieg der Fluoreszenz-Zerfallskurve mit der Lebenszeit des Donors in Anwesenheit des Akzeptors  $\tau_{\text{DA}}$  genutzt. Diese Funktion kann ebenfalls als Wahrscheinlichkeitsverteilung der Photonankunftszeiten, hier jedoch des Akzeptors, interpretiert werden. In beiden Fällen wird der Funktionswert für negative Werte der Zeit auf 0 festgelegt. Dies ist physikalisch sinnvoll, da zu diesen Zeiten keine Photonankunft möglich ist und gleichzeitig mathematisch notwendig, um die Korrelation auch mit negativen Verschiebungen berechnen zu können.

Experimentell wurde anstelle der normierten Zerfallsfunktion  $PDF_i$  deren Faltung

$$PDF_i^{\text{obs}}(t) = [PDF_i(t) * IRF_i(t)](t) \quad (5.4)$$

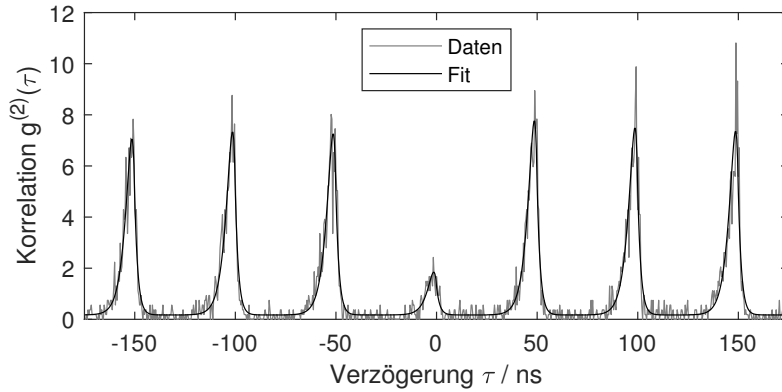
mit der jeweiligen Instrumentenfunktion  $IRF_i$  beobachtet. Der Faltungsoperator wird durch  $*$  dargestellt.

Damit kann die Funktion zur Parametrisierung der Kreuzkorrelationsfunktion zwischen Donor- und Akzeptoremission bei gepulster Anregung

$$g^{(2)}(\tau) = \sum_{i=1}^N A_i \cdot \left[ PDF_{\text{DA}}^{\text{obs}}(t) \star PDF_A^{\text{obs}}(t) \right](\tau - t_i) \quad (5.5)$$

mit den Amplituden der einzelnen Peaks  $A_i$  sowie der Position der  $N$  Peaks  $t_i = \pm nT_{\text{rep}}$  bei Vielfachen der Periodendauer des Anregungslasers  $T_{\text{rep}}$  entsprechend des betrachteten Korrelationsintervalls  $[\tau_{\text{min}}, \tau_{\text{min}}]$  erhalten werden. Der Korrelationsoperator wird durch  $\star$  dargestellt. Jeder Peak hat dann die Form der Kreuzkorrelation des Faltungsergebnisses der beiden Wahrscheinlichkeitsverteilung der Photonankunftszeiten der korrelierten Komponenten. Ein Beispiel einer solcher Korrelationsfunktion mit der zugehörigen Anpassung zeigt Abbildung 5.18.

Es wurden für die weitere Analyse nur solche Dyaden berücksichtigt, für die eine ausreichende Anzahl von Photonpaaren detektiert wurde, um eine Anpassung der Korrelationsfunktion sinnvoll durchzuführen. Insbesondere für PN1T stellt dies eine Einschränkung dar, da hier der Großteil der Emission von TDI ausgeht und so nur wenige Photonen von PDI überhaupt für die Korrelation zur Verfügung stehen. Zusätzlich ist zu bemerken, dass die Anpassung der Amplituden robuster gegenüber der Anzahl der für die Korrelation verfügbaren Photonpaare ist als die der Zeitkonstanten, sodass hier ein stabilere Verteilung des daraus ermittelten Kontrastverhältnisses der Korrelation zu erwarten ist (Gl. 5.6).



**Abbildung 5.18:** Exemplarische Kreuzkorrelation der Einzelphotonenankunftszeiten von PDI und TDI für eine PN2T-Dyade. Die Peaks zeigen eine deutlich asymmetrische Form, die aus dem signifikanten Unterschied der Lebenszeit des Donors in Anwesenheit des Akzeptors und der Lebenszeit des Akzeptors resultiert. Die Anpassung erfolgt ausgehend von der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Photonankunftszeiten beider Chromophore.

Anhand der erhaltenen Amplituden wurde die Emissionsstatistik in Form des Photon-Antibunchings untersucht (s. 2.1.3.1). Dazu wurde die Amplitude des Peaks  $A_Z$  im Zentrum des Korrelogramms bei  $\tau = 0$  mit der mittleren Amplitude der übrigen  $M$  angepassten Peaks  $A_S$  zur Berechnung des Kontrastverhältnisses

$$R_{ZS} = \frac{A_Z}{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_S} \quad (5.6)$$

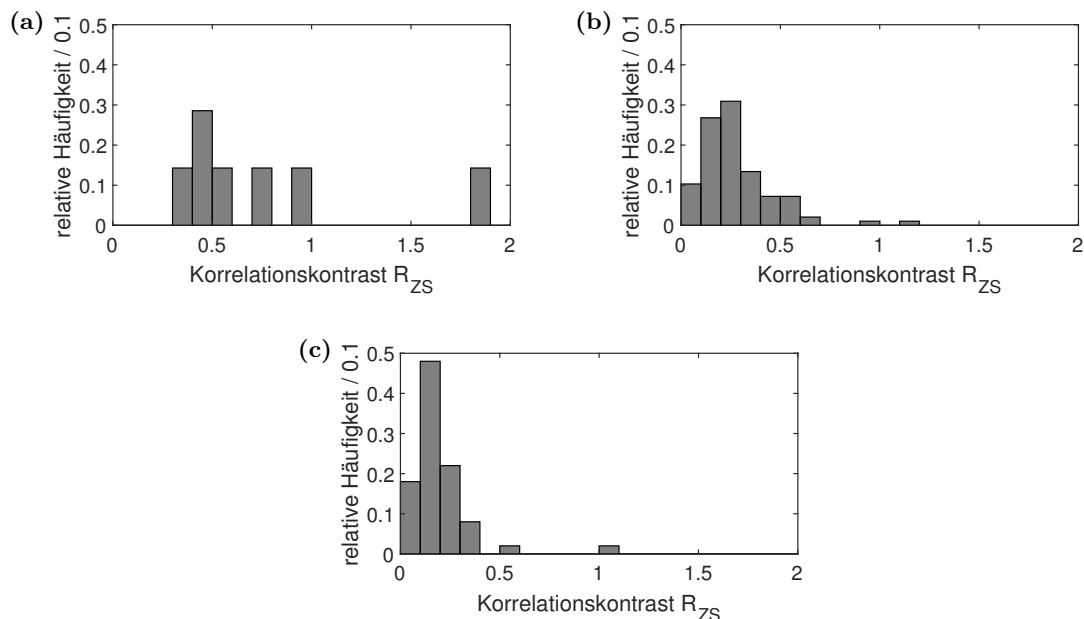
eingesetzt. Für einzelne Emittter gilt für die Autokorrelation der Emission, dass ein Kontrastverhältnis von  $R_{ZA} < 0.5$  erhalten wird. Dieser Zusammenhang ist jedoch nur für unabhängige Emittter gültig. Im Falle der betrachteten Dyaden liegen zwei Chromophore vor, die durch den Energietransfer in Abhängigkeit zueinander stehen. Im Grenzfall einer geringen Anregungsrate kann dieser Fall jedoch auf den eines einzelnen Emittters zurückgeführt werden, wenn nur der Donor angeregt wird. Eine einzelne Anregung kann entweder zur Emission des Donors oder zur Emission des Akzeptors führen. Findet die Emission und der gegebenenfalls vorgelagerte Energietransfer statt, bevor eine erneute Anregung des Donors erfolgt, wird ein Photon entweder vom Donor oder vom Akzeptor detektiert. Es kommt zum Antibunching. Ist dem gegenüber eine erneute Anregung des Donors im Falle eines Energietransfers zum Akzeptor vor der Emission des Photons durch den Akzeptor wahrscheinlich, so können vom Donor und vom Akzeptor gleichzeitig emittierte Photonen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit detektiert werden. Grundsätzlich kann eine erneute Anregung durch denselben Laserpuls nur erfolgen, wenn der Chromophor während der Pulsdauer bereits in den Grundzustand zurückgekehrt ist. Somit steigt die Wahrscheinlichkeit für eine erneute Anregung mit sinkender Fluoreszenzlebenszeit. Da die Fluoreszenzlebenszeit des Donors mit steigender Energietransfereffizienz sinkt, steigt die Wahrscheinlichkeit der Detektion zweier Photonen in einem Puls also mit der Energie-

transfereffizienz. Des Weiteren hängt die Wahrscheinlichkeit somit auch von der Pulsdauer und der Anregungsrate und damit der Anregungsleistung ab. Einen gegensätzlichen Effekt stellt jedoch die Singulett-Singulett-Annihilation zwischen PDI und TDI dar. Wird PDI nach einem Energietransfer erneut angeregt so kann sich TDI noch im angeregten Zustand befinden. Aus dieser Situation heraus ist die Annihilation möglich, nach der nur noch eine Anregung vorliegt und somit trotz zweifacher Anregung in einem Puls nur ein Photon emittiert wird.

Die Grenzfallbetrachtung für geringe Anregungsleistungen und damit auch geringer Wahrscheinlichkeit der zweifachen Anregung durch einen Laserpuls liegt auch der nach Gleichung 5.5 bestimmten Peakform zugrunde. Diese gilt somit streng nur für alle Peaks außer den Peak im Zentrum, da für diese äußeren Peaks die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der Emissionszeitpunkte völlig unabhängig sind. Da jedoch im Zentralpeak eine zweifache Anregung des Donors innerhalb kurzer Zeit vorliegen kann, wird die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Donor verändert, da die zweite Anregung immer der Zeit der ersten Anregung und des Energietransfers nachgelagert ist. Korrelationsereignisse im Zentralpeak können jedoch auch durch die zufällige Korrelation mit dem gleichverteilten Rauschen auftreten, was die Peakform dann nicht verändert. Die Abweichung der Beschreibung von Gleichung 5.5 ist somit vom SNR sowie der Wahrscheinlichkeit für zwei Anregung pro Puls abhängig. Je kürzer der Anregungspuls ist, desto geringer ist jedoch die Abweichung, da sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Emission nach der zweiten Anregung höchstens um die breite des Pulses verschieben kann.

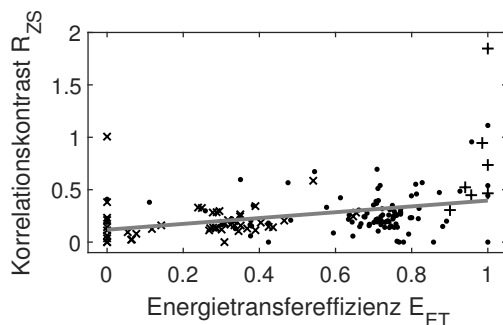
In Abbildung 5.19 sind die Verteilungen der Korrelationskontraste der einzelnen Dyaden mit unterschiedlichen Spacer-Längen dargestellt. Es zeigt sich, dass in den meisten Fällen von der Beobachtung einzelner Dyaden ausgegangen werden kann. Es wurden in 43%, 89% beziehungsweise 96% aller Fälle für die jeweiligen Dyaden mit ein, zwei beziehungsweise drei NDI-Einheiten Korrelationskontraste mit  $R_{ZS} < 0.5$  beobachtet. Dies spiegelt sich auch in den mittleren Korrelationskontrasten mit Standardabweichungen von  $0.75 \pm 0.53$  für PN1T, von  $0.28 \pm 0.19$  für PN2T und von  $0.19 \pm 0.16$  für PN3T wider. Die beobachtete Zunahme des Kontrastverhältnisses für kürzere Spacer lässt sich auf die erhöhte Wahrscheinlichkeit der zweiten Anregung des Donors PDI in einem Puls bei schnellem Energietransfer zurückführen. Allerdings ist durch die geringere Anzahl an Photonenpaaren durch effizienten Energietransfer, da dann ein überwiegender Anteil der Photonen vom Akzeptor TDI emittiert wird, für PN1T auch die Unsicherheit der ermittelten Werte erhöht.

In Abbildung 5.20 ist der Zusammenhang zwischen Korrelationskontrast und Energietransfereffizienz für alle drei Dyaden kombiniert dargestellt. Entsprechend der diskutierten Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit für eine zweifache Anregung durch einen Laserpuls von der Energietransfereffizienz, zeigt sich eine deutliche Korrelation zwischen beiden Größen. Für die Abhängigkeit wird ein Pearson'scher Korrelationskoeffizient von  $r = 0.34$  ermit-



**Abbildung 5.19:** Auf Basis der Parametrisierung der Kreuzkorrelation von Donor- und Akzeptoreinzelphotonenankunftszeiten ermittelte Verteilungen der Korrelationskontraste. Es wurden, wie in Abbildung 5.18 dargestellt, je drei Nachbarn des Zentralpeaks rechts und links zur Berechnung der Kontrastwerte berücksichtigt. Ein Großteil der Dyaden aller drei Spacer-Längen ((a) PN1T, (b) PN2T und (c) PN3T) zeigt Antibunching mit  $R_{ZS} < 0.5$ , wobei die Anzahl der Dyaden mit größeren Kontrasten mit der Anzahl der NDI-Einheiten abnimmt.

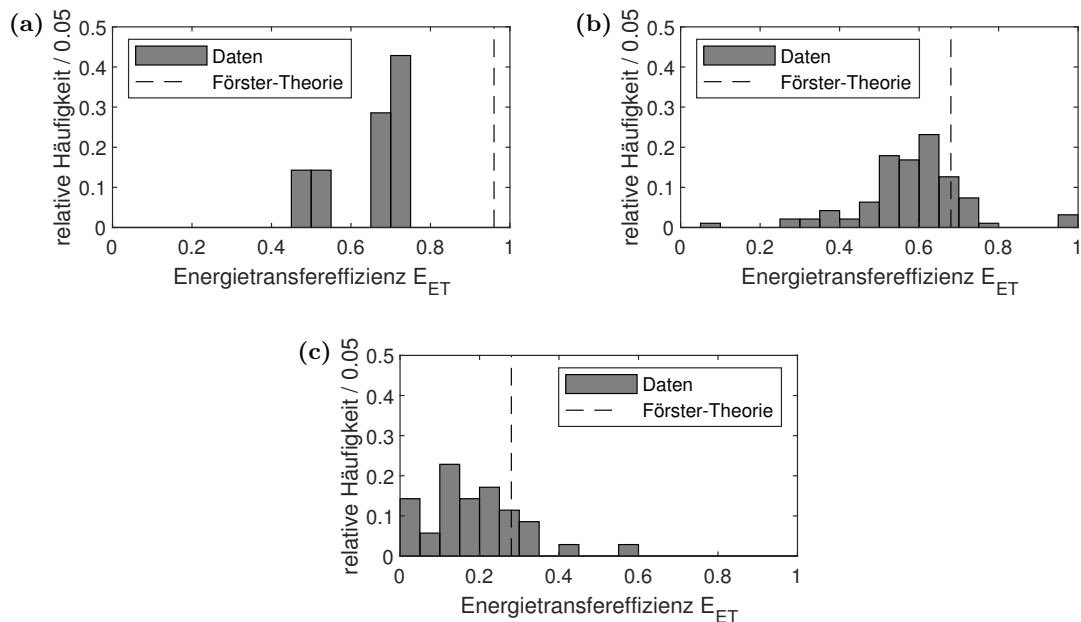
telt. Trotz des Zusammenhangs des Korrelationskontrasts mit der Energietransfereffizienz, kann diese nicht direkt aus den Kontrastwerten ermittelt werden, da neben der Pulslänge auch die Anregungswahrscheinlichkeit der Emitter in die Berechnung mit eingehen würde. Um diese abzuschätzen, muss aber die Orientierung des Übergangsdipolmoments im Raum bekannt sein, für dessen Bestimmung zumindest eine polarisationsabhängige Detektion der Emission erforderlich ist, welche hier nicht durchgeführt wurde.



**Abbildung 5.20:** Zusammenhang zwischen der Energietransfereffizienzen, ermittelt auf Basis der Emissionsintensitäten, und dem Korrelationskontrast der Kreuzkorrelation. Die Daten für PN1T (Plus-Zeichen), PN2T (Punkte) und PN3T (Kreuze) wurden für den Korrelationsfit (grau,  $r = 0.34$ ) kombiniert. Es zeigt sich eine positive Korrelation. Mit steigender Transfereffizienz steigt auch der Korrelationskontrast.

Im Gegensatz zu einem klassischen Hanbury Brown-Twiss-Experiment zum Nachweis der Beobachtung einzelner Emitter, können hier beobachtete Kontrastverhältnisse  $> 0.5$  nicht direkt auf das Vorliegen mehrerer Dyaden im Beobachtungsvolumen zurückgeführt werden. Vielmehr ist das Vorliegen einer zweiten Anregung in einem Laserpuls die wahrscheinlichste Ursache für die höheren Kontrastverhältnisse. Dies gilt auch, da ein physikalisch erklärbarer Trend für die beobachteten Kontrastverhältnisse beobachtet wurde, während die Probenpräparation für alle Dyaden identisch war, sodass die Häufigkeit für das Vorliegen mehrerer Dyaden im Beobachtungsvolumen zwischen den Dyaden nicht variieren sollte.

Durch die Parametrisierung der Korrelationsfunktionen wurden die Lebenszeit des Donors in Anwesenheit des Akzeptors und daraus die Energietransfereffizienzen (Gl. 2.50) ermittelt, deren Verteilungen für die jeweiligen Dyaden in Abbildung 5.21 dargestellt sind. Daraus können die mittleren Transfereffizienzen inklusive Standardabweichung ermittelt werden. Diese betragen  $0.65 \pm 0.10$  ( $\tau_{ET} = 2.1 \pm 1.1$  ns) für PN1T,  $0.58 \pm 0.14$  ( $\tau_{ET} = 3.0 \pm 1.8$  ns) für PN2T und  $0.19 \pm 0.12$  ( $\tau_{ET} = 17 \pm 9$  ns) für PN3T. Hierbei wurden erneut negative Werte nicht berücksichtigt, wie bereits unter 5.2.2.2 diskutiert. Dabei handelt es sich um 2% der Dyaden mit zwei NDI-Einheiten und 30% der Dyaden mit drei NDI-Einheiten.



**Abbildung 5.21:** Auf Basis der Parametrisierung der Kreuzkorrelation von Donor- und Akzeptoreinzelphotonenankunftszeiten ermittelte Verteilungen der Energietransfereffizienzen der (a) PN1T-, (b) PN2T- und (c) PN3T-Dyaden. Während für ein und zwei NDI-Einheiten nur geringe Unterschiede ermittelt wurden zeigt sich eine Abnahme der Transfereffizienz für die Dyaden mit drei NDI-Einheiten. Die Energietransfereffizienzen nach der Förster-Theorie für eine lineare Konformation sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

Zwei Effekte führen zu einer Abweichung der durch die Kreuzkorrelation ermittelten Transfereffizienzen von den tatsächlichen Werten für die jeweiligen Dyaden. Zum einen findet durch die Betrachtung der Kreuzkorrelation eine systematische Selektion der betrachteten Moleküle statt. Für deren Berechnung sind ausreichend Photonenaare aus der Donor- und Akzeptoremission erforderlich. Insbesondere für sehr effizienten Energietransfer kann aus den einzelnen Photonenaaren der zeitliche Verlauf der Korrelationsfunktion nicht bestimmt werden. Entsprechend ist für PN1T eine Selektion von solchen Molekülen zu erwarten, die einen im Vergleich zur mittleren Transfereffizienz langsamen Energietransfer aufweisen. Zum anderen führt erneut die geringe Abweichung von der Lebenszeit des reinen Donors auch für die aus den Korrelationsfunktionen ermittelten Parameter zu negativen Transfereffizienzen und somit erhöhter Ungenauigkeit für langsamen Energietransfer. Hinzu kommt, dass im Gegensatz zur Untersuchung der Zerfallsfunktionen (s. 5.2.2.2 und 5.2.2.3) nicht alle emittierten Photonen in der Korrelationsfunktion berücksichtigt werden, sondern nur der Anteil, der als Photonenaare im untersuchten Verzögerungsbereich liegt. Somit ist im Vergleich mit der Parametrisierung der Zerfallsfunktionen mit einer erhöhten Ungenauigkeit aufgrund der geringeren Datengrundlage zu rechnen. Die Einordnung und Diskussion der ermittelten Werte erfolgt zusammen mit allen übrigen von einzelnen Dyaden ermittelten Energietransfereffizienzen im folgenden Abschnitt 5.2.2.6.

Es ist jedoch hervorzuheben, dass gezeigt werden konnte, dass die Transfereffizienz durch die Analyse der Kreuzkorrelation von Donor- und Akzeptor-Einzelphotonenankunftszeiten prinzipiell ermittelt werden kann. Insbesondere ist diese direkt in der Form der Peaks und gleichzeitig im Korrelationskontrast enthalten. Für beide Effekte wurden die Trends einer Zunahme der Transfereffizienz für kleinere Abstände nachgewiesen.

### 5.2.2.6 Vergleich und Zusammenfassung

Mit den verschiedenen Analysemethoden zur Bestimmung der Energietransfereffizienzen einzelner Dyaden wurden teilweise stark voneinander abweichende Werte erhalten, wie die Übersicht in Tabelle 5.7 zeigt. Gleiches gilt für die Transferzeiten (Tab. 5.8). Auch im Vergleich zu den durch Untersuchungen des Ensembles ermittelten Transfereffizienzen (Tab. 5.4) treten signifikante Abweichungen auf. Für die einzelnen Analysen wurde bereits die Güte der ermittelten Werte diskutiert, sodass im Vergleich nun der Wert der Energietransfereffizienz für jede Dyade bestimmt werden kann, der am wahrscheinlichsten den wahren Wert repräsentiert. Damit kann im Folgenden auch ein Vergleich mit den durch die Förster-Theorie vorhergesagten Energietransfereffizienzen erfolgen.

Für die PN1T-Dyaden wurde sowohl in Ensemble als auch in den Untersuchungen einzelner Dyaden ein effizienter Energietransfer mit  $E_{ET} \geq 0.93$  beobachtet. Dies gilt mit Ausnahme der Analyse der Kreuzkorrelationsfunktion von Donor- und Akzeptorphotonenankunftszeiten, was jedoch aufgrund der starken Intensitätsunterschiede beider Chromophore auf



**Tabelle 5.7:** Energietransfereffizienzen  $E_{ET}$  der PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden bestimmt anhand der Analyse einzelner Moleküle. Zur Bestimmung wurden verschiedene Methoden angewandt, wobei die ermittelten Transfereffizienzen für jede Spacer-Länge pro Methode aufgeführt sind. Die Ergebnisse der verlässlichsten Methoden für die jeweiligen Dyaden sind hervorgehoben.

Dyaden	Energietransfereffizienz $E_{ET}$					Korrelation
	Theorie	Spektren	PDI-Zerfall	TDI-Anstieg	TDI-Differenz	
PN1T	0.96	$0.95 \pm 0.09$	$0.93 \pm 0.06$	–	<b><math>0.99 \pm 0.03</math></b>	$0.57 \pm 0.10$
PN2T	0.68	$0.73 \pm 0.15$	<b><math>0.77 \pm 0.12</math></b>	$0.51 \pm 0.26$	$0.89 \pm 0.06$	$0.50 \pm 0.13$
PN3T	0.28	<b><math>0.35 \pm 0.23</math></b>	$0.47 \pm 0.11$	$0.24 \pm 0.15$	$0.76 \pm 0.11$	$0.17 \pm 0.11$

**Tabelle 5.8:** Energietransferzeiten  $\tau_{ET}$  der Dyaden bestimmt anhand der Analyse einzelner Moleküle. Zur Bestimmung wurden verschiedene Methoden angewandt, wobei die ermittelten Transferzeiten für jede Spacer-Länge pro Methode aufgeführt sind. Die theoretischen Werte ergeben sich mit dem Abstand der Chromophore in linearer Konfiguration nach Gleichungen 2.47 und 2.50.

Dyaden	Energietransfereffizienz $\tau_{ET}$ / ns				Korrelation
	Theorie	PDI-Zerfall	TDI-Anstieg	TDI-Differenz	
PN1T	0.15	$0.28 \pm 0.24$	–	$0.06 \pm 0.14$	$2.1 \pm 1.1$
PN2T	1.73	$1.05 \pm 0.63$	$13 \pm 12$	$0.47 \pm 0.26$	$3.0 \pm 1.8$
PN2T	9.46	$4.4 \pm 1.7$	$7 \pm 10$	$1.23 \pm 0.63$	$17 \pm 9$

eine Selektion durch die Datenanalyse zurückzuführen ist. Ebenso war der Anstieg der Fluoreszenzzerfallskurve aufgrund der hohen Effizienz des Energietransfers nicht analysierbar, wobei dies das Vorliegen eines effizienten Energietransfers ebenfalls qualitativ bestätigt. Zwar stimmen die Ergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit überein, jedoch muss das Ergebnis der Auswertung der Differenz der Fluoreszenzzerfallskurven vom TDI mit und ohne Anregung mittels Energietransfer besonders hervorgehoben werden. Der schnelle Energietransfer sowie der Bleichmechanismus der Dyaden machen diese Methode zu einer Analyse hoher Güte. Anhand der so bestimmten Energietransfereffizienzen kann festgestellt werden, dass die im Rahmen der Förster-Theorie für eine lineare Dyade zu erwartende Effizienz von  $E_{ET}^{\text{theo}} = 0.96$  noch überschritten wird und ein beschleunigter Energietransfer vorliegt. Dies entspricht den bereits im Rahmen der Ensemblemessungen (s. 5.1.3) diskutierten Abweichungen, die auf den Einfluss des Spacers, entweder durch die anisotrope lokale Umgebung oder durch direkten Einfluss auf den Transferprozess, zurückgeführt wurden. Auch eine Abweichung von der linearen Struktur, wie sie für alle

Dyaden beobachtet wurde (s. 5.1.1.3), kann zu einer Beschleunigung des Energietransfers beitragen.

Die PN2T-Dyaden zeigen eine deutlich größere Variation der ermittelten Energietransfereffizienzen. Insbesondere die Analyse der Verkürzung des Donor-Zerfalls lieferte hier robuste Ergebnisse, da eine signifikante Verkürzung beobachtet wurde, die jedoch noch deutlich über der Zeitauflösung des Experiments lag. Die Resultate dieser Analysemethode sind darüber hinaus mit den für das Ensemble ermittelten Transfereffizienzen (s. 5.1.3) kompatibel. Dem gegenüber war für die Analysen auf Basis der Fluoreszenz von TDI die große Variation der Anstiegsgeschwindigkeiten eine relevante Fehlerquelle, da häufig nur geringe Abweichungen in den Zerfallsfunktion zwischen direkter Anregung von TDI und der Anregung mittels Energietransfer zu beobachten waren (s. 5.2.2.3 und Abb. 5.13). Wie schon für PN1T wird somit eine gegenüber der Förster-Theorie mit  $E_{ET}^{\text{theo}} = 0.68$  erhöhte Energietransfereffizienz mit  $\approx 0.77$  erhalten, was einen weiteren Hinweis auf den Einfluss des Spacers oder die nicht lineare Struktur der Dyaden als Erklärung dieser Beschleunigung liefert.

Die Untersuchungen von PN3T liefern ebenfalls Resultate für die Energietransfereffizienz mit signifikanter Variation. In allen Fällen spielt für die Analyse der Vergleich mit der Lebenszeit des reinen Donors eine entscheidende Rolle, da der Energietransferprozess nicht mehr schnell gegenüber dem Fluoreszenzprozess ist. Somit kommt es durch die unbekannte tatsächliche Fluoreszenz-Lebenszeit einer einzelnen Dyade und die Variation dieses Parameters durch die lokale Umgebung zu einer erheblichen Unsicherheit in den bestimmten Energietransfereffizienzen. Lediglich die Bestimmung anhand des Intensitätsverhältnisses der Emissionsspektren kommt ohne den Einsatz der Fluoreszenz-Lebenszeit des reinen Donors aus. Damit wird erneut eine gegenüber der Förster-Theorie ( $E_{ET}^{\text{theo}} = 0.28$ ) erhöhte Energietransfereffizienz von 0.35 erhalten. Dieser Wert stimmt im Rahmen des Fehlers mit der aus den Ensembleemissionsspektren ermittelten Energietransfereffizienz überein. Die beobachtete Beschleunigung des Energietransfers im Vergleich mit der Förster-Theorie ist somit systematisch für alle untersuchten Dyaden.

Der Anhand der Spektren ermittelte Wert für die Energietransfereffizienz ist insgesamt robust und zeigt im Rahmen des Fehlers eine Übereinstimmung mit den Ensemblewerten für alle drei Dyaden. Aufgrund des Einflusses der Orientierung einzelner Chromophore wird jedoch vermutlich eine größere Streuung der Werte für einzelne Dyaden erhalten als tatsächlich vorliegt, wobei dies den Mittelwert bei einer ausreichenden Anzahl von zugrundeliegenden Werten nicht beeinflusst. Dies zeigt sich auch daran, dass die auf Basis der Spektren ermittelten Energietransfereffizienzen für die Dyaden mit ein und zwei NDI-Einheiten gut mit denen der geeignetsten Analysemethoden der zeitaufgelösten Messungen übereinstimmen. Somit ist die Analyse der Spektren bei Kenntnis der Fluoreszenzquanteneffizienzen als besonders robuste und universelle Methode zu bewerten.

Zusammenfassend wurde für alle drei Dyaden eine Erhöhung der Energietransfereffizienz für die zuverlässigsten Resultate pro Dyade gegenüber der Förster-Theorie beobachtet. Für die korrespondierenden Transferzeiten ergibt sich eine entsprechende Reduktion gegenüber der Förster-Theorie. Diese Abweichungen werden zum einen auf die Flexibilität des Spacers und damit veränderte Abstände und Orientierungen der Chromophore zurückgeführt wird. Zum anderen wird der Einfluss des Spacers als anisotrope Umgebung beziehungsweise als direkter Einfluss auf den Transferprozess als Hauptursache angenommen. Für ähnliche Dyaden mit den Chromophoren PDI und TDI als Energietransferpaar wurden bereits Transfereffizienzen beobachtet, die die nach der Förster-Theorie erwarteten Werte signifikant übersteigen, wobei die Abweichung von der Förster-Theorie mit dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor abnimmt.[49][116] Dies ist kompatibel mit den hier beobachteten, beschleunigten Transfereffizienzen. Ebenso wurde bereits der direkte Einfluss eines photophysikalisch aktiven Spacers auf der Transferprozess in einer weiteren ähnlichen Dyade beschrieben.[143]

### 5.2.3 Dreidimensionale Orientierung der Chromophore

Neben dem Abstand ist die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor, ausgedrückt durch den Parameter  $\kappa^2$ , nach der Förster-Theorie ein entscheidender Einflussfaktor bezüglich der Effizienz des Energietransfers (s. 2.2). Im Ensemble wurden mittlere Abweichungen von einer kollinearen Anordnung der Chromophore in den PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden im Bereich von 30° – 39° ermittelt, was auf eine Verbiegung des Spacers zurückgeführt wird (s. 5.1.1.3). Durch Untersuchung der relativen Orientierung der Chromophore einzelner Dyaden kann neben der mittleren Verbiegung auch die Verteilung der Verbiegungen unterschiedlicher Dyaden bestimmt werden, welche Aufschluss über den Grad der strukturellen Flexibilität der Moleküle liefern kann. Darüber hinaus können diese Größen Hinweise darauf liefern, wie stark die beobachtete Variabilität der Energietransfereffizienzen auf eine Variabilität der molekularen Struktur zurückzuführen ist.

Zur Untersuchung der Orientierung der Übergangsdipolmomente der einzelnen Chromophore wurde der experimentelle Aufbau **M-IV** eingesetzt. Es wurden 155 PN3T-Moleküle in Zeonex untersucht. Für die Untersuchung wurde diese Dyade ausgewählt, da mit einer mittleren Energietransfereffizienz von  $E_{ET} = 0.35$  (Tab. 5.7) ähnliche Emissionsintensitäten von beiden Chromophoren zu erwarten sind, sodass die Orientierung beider Chromophore mit ähnlicher Genauigkeit bestimmt werden kann. Darüber hinaus ist für den längsten Spacer eine größere Flexibilität zu erwarten, sodass hier eine signifikante Variabilität beobachtbar sein sollte, falls diese für die Dyaden charakteristisch ist.

Die in diesem Abschnitt beschriebene Messreihe wurden von \_\_\_\_\_ im Rahmen eines Auslandspraktikums am Institut für physikalische Chemie an der Johannes Gutenberg-

Universität Mainz im Masterstudium Chemie der École normale supérieure Paris-Saclay durchgeführt.

### 5.2.3.1 Bestimmung der Intensitätskomponenten

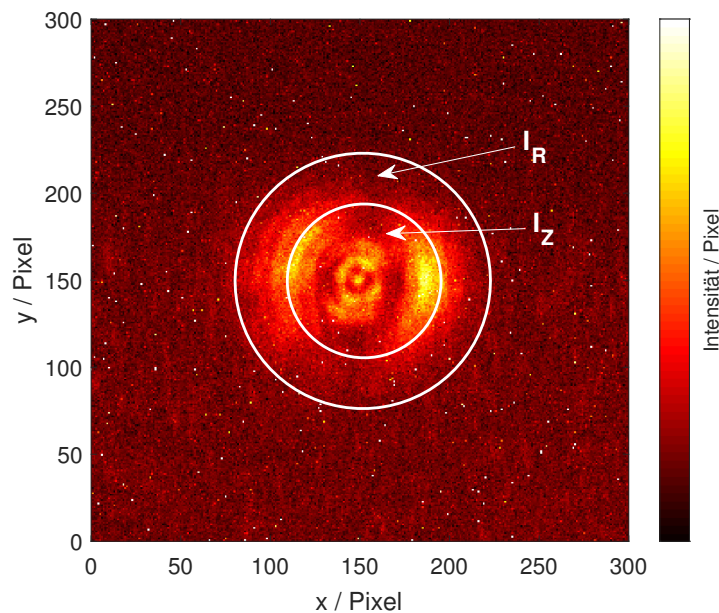
Zur Bestimmung der Orientierung des Übergangsdipolmoments eines einzelnen Chromophors wurde eine Modifikation eines von Börner *et al.*[144] beschriebenen experimentellen Ansatzes gewählt, der auf der Unterscheidung von vier unterschiedlichen Intensitätskomponenten des emittierten Lichts basiert. Zum einen wird die Intensität nach ihren Polarisationsanteile aufgespalten, sodass die Intensitäten der vertikal polarisierten Komponente  $I_V$  und der horizontal polarisierten Komponente  $I_H$  unterschieden werden können. Zum anderen wird die Intensität in zwei Teile entsprechend ihrer Position im Strahlquerschnitt des Emissionslichts unterteilt. Diese Unterteilung erfolgt bezüglich des Mittelpunkts des Strahlquerschnitts radialsymmetrisch in die Intensität im Rand  $I_R$  und im Zentrum  $I_Z$  des Strahls. Hierbei wird das Zentrum als ein Kreis mit einem kleineren Durchmesser als der Strahlquerschnitt definiert, wobei der Trennpunkt bezüglich eines relativen Durchmessers charakterisiert werden kann.

Im von Börner *et al.*[144] eingesetzten experimentellen Aufbau wurde die Emission durch einen ringförmigen Spiegel in die Rand- und Zentralkomponente aufgetrennt. Die Intensität der Randkomponente wurde direkt, die der Zentralkomponente nach einer weiteren Auftrennung bezüglich ihres Polarisationszustands detektiert. Die Gesamtintensität der Zentralkomponente ergibt sich demnach als Summe der Intensitäten beider Polarisationskomponenten.

Der Einsatz eines ringförmigen Spiegels führt jedoch zu zwei wesentlichen Nachteilen. Zunächst beträgt der Durchmesser des Emissionsstrahls eines typischen konfokalen Fluoreszenzmikroskops mit Ölimmersionsobjektiv nur wenige Millimeter. Die laterale Positionierung des Ringspiegels muss somit mit einer maximalen Abweichung  $< 100 \mu\text{m}$  erfolgen, um eine Vermischung der Komponenten durch eine azentrische Ausrichtung zu vermeiden. Zur verbleibenden Abweichung durch eine nicht ideale laterale Positionierung treten systematische Abweichungen durch Unterschiede in der Detektionseffizienz der nach der Trennung unabhängigen Strahlengänge. Zur Korrektur dieser Abweichungen ist eine Kalibration mit einem System bekannter Orientierung notwendig, wobei die Abhängigkeiten der Abweichungen zwischen den drei Komponenten jeweils unterschiedlich sind. Darüber hinaus muss bereits vor Durchführung des Experiments das Verhältnis des Durchmessers von Rand- und Zentralkomponente festgelegt werden. Somit kann auf unterschiedliche Intensitätsverhältnisse aufgrund der zuvor unbekanntenen Orientierung einzelner Moleküle einer Probe nicht flexibel reagiert werden. Unterschiedliche Signalpegel führen aufgrund eines dann unterschiedlichen SNRs zu erhöhten Unsicherheiten der bestimmten Intensi-

tätsverhältnisse. Aufgrund der Verhältnisbildung ist dieser Effekt darüber hinaus stark nicht linear.

Zur Überwindung dieser Nachteile wurde im hier verwendeten experimentellen Aufbau **M-IV** der gesamte Strahlquerschnitt mit einer sCMOS-Kamera abgebildet. Aufgrund des gemeinsamen Strahlengangs für Rand- und Zentralkomponente muss bei der Betrachtung der Intensitätsverhältnisse keine Korrektur vorgenommen werden, da weder eine ungenaue Justage eines optischen Trennelements noch unabhängige Detektionseffizienz vorliegen können. Darüber hinaus kann das Verhältnis zwischen Rand- und Zentralbereich ausgehend vom vollständig abgebildeten Strahlquerschnitt frei gewählt werden. Abbildung 5.22 zeigt eine exemplarische Abbildung des Strahlquerschnitts mit Unterteilung des Strahls in Zentral- und Randbereich, wie diese in der Auswertung der Intensitätsverhältnisse eingesetzt wurde, sodass in beiden Bereichen vergleichbare Signalpegel erreicht wurden.



**Abbildung 5.22:** Abbildung des Strahlquerschnitts mithilfe der sCMOS-Kamera. Markiert sind der Randbereich und der Zentralbereich des Strahls. Die Intensitäten ergeben sich als Integral der jeweiligen Bildbereiche. Der Durchmesser des Zentralbereich beträgt hier das 0.6-fache des gesamten Strahldurchmessers. Der Durchmesser des Strahlquerschnitts wurde durch eine Linse mit einer deutlich größeren Brennweite als der Abstand zwischen Linse und Kamera reduziert, um den Strahl vollständig auf dem Kamerachip mit einer Größe von  $13.2 \times 13.2 \text{ mm}^2$  bei einer Pixelgröße von  $11 \times 11 \text{ }\mu\text{m}^2$  abbilden zu können. Dadurch wurde ebenfalls das SNR verbessert.

In der praktischen Umsetzung wurde die Bilder zunächst bezüglich des Untergrundrauschens korrigiert. Hierzu wurde anhand der kumulativen Verteilung der Intensitätswerte aller Pixel das untere  $1\sigma$ -Quantil der Gaußverteilung des Rauschens bestimmt, welches die kleinsten 16.9% aller Werte enthält. Der damit erhaltene Mittelwert wurde von jedem

Pixel des Bildes zur Korrektur subtrahiert. Diese Prozedur basiert auf der Annahme, dass nur wenige Pixel des Bildes tatsächliche Information enthalten und somit das untere  $1\sigma$ -Quantil durch den Rauschpegel dominiert ist. Abbildung 5.22 zeigt nur einen Ausschnitt des aufgenommenen  $1200 \times 1200$  Pixel großen Bildbereichs, sodass diese Annahme für den gesamte Aufnahme gerechtfertigt ist.

Zur Bestimmung des tatsächlichen Strahldurchmessers in der Abbildung auf der Kamera wurde eine Probe der PN3T-Dyaden mit einer Konzentration untersucht, bei der einige 100 bis 1000 Moleküle gleichzeitig im Fokolvolumen des Mikroskops vorlagen, sodass von einer isotropen Verteilung der Übergangsdipolmomente ausgegangen werden kann. Es wurde so eine Abbildung des mittleren Emissionsstrahlenquerschnitts erhalten, der den Strahldurchmesser und die Position des Mittelpunkts auf der Kamera direkt erkennbar macht. Von diesem Mittelpunkt aus wurde auch der kleinere Zentralbereich ausgewählt, wobei der gewählte Durchmesser das 0.6-fache des gesamten Strahldurchmessers betrug. Mit dieser Aufteilung wurden vergleichbare Signalpegel in beiden Strahlbereichen erhalten.

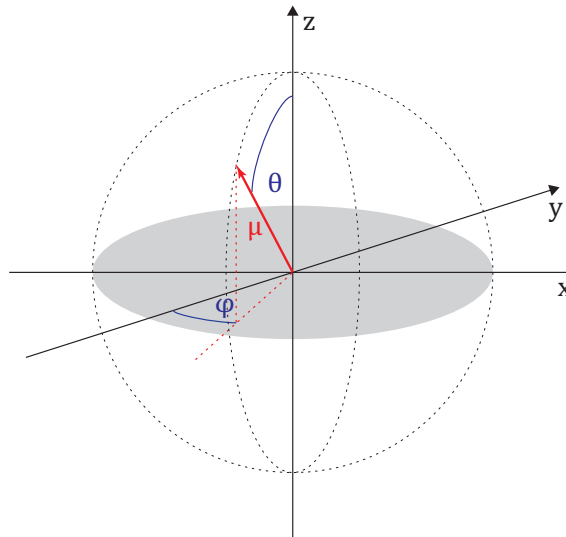
Mit der Probe isotrop orientierter Dyaden wurde auch die Kalibration der polarisationsabhängigen Detektion mit den einzelphotonenempfindlichen Photodioden vorgenommen, die im Vergleich zum Aufbau von Börner *et al.*[144] für den gesamten Emissionsstrahl durchgeführt wurde. Da jedoch kein Unterschied im Polarisationszustand der Rand- und Zentralkomponente der Emission zu erwarten ist, ist das Vorgehen hier prinzipiell identisch. Durch die nicht ideale Auftrennung der Polarisationskomponenten durch den polarisationsabhängigen Strahlteiler und die geringfügig unterschiedlichen Detektionseffizienzen der unabhängigen Detektionsstrahlengänge nach dem Strahlteiler wurden Abweichungen zwischen beobachtetem und tatsächlichen Polarisationszustand der Emission verursacht. Aufgrund der zu erwartenden gleichen Anteile beider Polarisationskomponenten in Emission der isotropen Probe konnte diese Abweichung charakterisiert werden und so ein relativer Korrekturfaktor für die beiden Detektoren bestimmt werden, um den tatsächlichen Polarisationszustand der Emission zu ermitteln. Die für Emissionszeitspuren typischerweise eingesetzte Untergrundkorrektur wurde vor der Anwendung dieser Sensitivitätskorrektur durchgeführt.

Somit wurden insgesamt die vier Intensitätskomponenten erhalten,  $I_Z$  und  $I_R$  durch räumliche Integration der Bilder der sCMOS-Kamera sowie  $I_H$  und  $I_V$  durch zeitliche Integration der Signale der Photodioden. Durch die durchgeführten Korrekturen wurde für das Paar aus den ersten und den letzten zwei Komponenten jeweils das tatsächliche Verhältnis beider Komponenten ermittelt. Zusätzlich wurden im experimentellen Aufbau **M-IV** zwei verschiedene zusätzliche Filter  $D'$  vor den drei Detektoren eingesetzt. Während immer ausschließlich die Anregung des Donors PDI erfolge, wurde wahlweise mit einem Kurzpassfilter die Emission von PDI oder mit einem Langpassfilter die Emission von TDI, nach Energietransfer vom PDI, detektiert. So wurden durch den Wechsel der Filter bei unveränderter Anregung alle vier Intensitätskomponenten jeweils für PDI und TDI ermit-

telt, womit ein Einfluss auf die ermittelten Werte durch einen veränderten Strahlengang bei separater Anregung von Donor und Akzeptor vermieden wird.

### 5.2.3.2 Bestimmung und Analyse der Orientierungen

Aus den vier Intensitätskomponenten pro Chromophor wurde die Orientierung der Übergangsdipolmomente, welche entlang der langen Achse der beiden Rylendiimide PDI und TDI ausgerichtet sind, relativ zur Fokalebene des Mikroskops bestimmt. Abbildung 5.23 zeigt das Koordinatensystem, in dem die beiden für die Orientierung relevanten Winkel als Polarkoordinaten erhalten werden. Es wird zwischen der Orientierung der Projektion des Übergangsdipolmoment-Vektors in die Fokalebene, dem Azimutwinkel  $\varphi$ , und der Drehung des Vektors aus der Fokalebene heraus, dem Polarwinkel  $\theta$ , unterschieden. Der Polarwinkel wird, wie für Polarkoordinaten üblich, bezüglich der z-Achse, definiert, welche der Propagationsrichtung des Lichts entspricht, sodass ein Polarwinkel von  $\theta = 90^\circ$  einer Lage des Übergangsdipolmoments in der Fokalebene entspricht.



**Abbildung 5.23:** Koordinaten zur Beschreibung der Orientierung eines Übergangsdipolmoments  $\mu$  (rot) bezüglich der Fokalebene (grau). Die Fokalebene entspricht der x-y-Ebene während die Propagation des Lichtes entlang der z-Achse erfolgt. Der Azimutwinkel  $\varphi$  beschreibt die Lage der Projektion des Übergangsdipolmoments (gestrichelt rot) in der Ebene, während der Polarwinkel  $\theta$  die Verkippung bezüglich der z-Achse beschreibt. Damit ist auch die Drehung des Übergangsdipolmoments aus der Fokalebene heraus gegeben.

Zunächst können anhand der Intensitäten die zwei Größen Polarisation

$$P = \frac{I_H - I_V}{I_H + I_V} \quad (5.7)$$

als Maß für die Orientierung der Projektion der Übergangsdipolmomente in der Ebene und die Inklination

$$N = \frac{I_R - I_Z}{I_R + I_Z} \quad (5.8)$$

als Maß der Drehung des Übergangsdipolmoment-Vektors aus der Ebene heraus ermittelt werden. Um daraus die tatsächlichen Winkel der Polarkoordinatendarstellung (Abb. 5.23) bestimmen zu können, muss die Geometrie der Detektionsoptik berücksichtigt werden. Börner *et al.*[144] definierten zur Beschreibung der Detektionsoptik die Parameter

$$\begin{aligned} A_i &= \frac{1}{6} - \frac{1}{4} \cos \alpha_i + \frac{1}{12} \cos^3 \alpha_i \\ B_i &= \frac{1}{8} - \frac{1}{8} \cos^3 \alpha_i \\ C_i &= \frac{7}{48} - \frac{1}{16} \cos \alpha_i - \frac{1}{16} \cos^2 \alpha_i - \frac{1}{48} \cos^3 \alpha_i \end{aligned} \quad (5.9)$$

jeweils für den Öffnungswinkel des Objektivs  $\alpha_i$ , einmal bezüglich des gesamten Strahlquerschnitts  $\alpha_R$  und einmal bezüglich des Zentralbereichs des Strahlquerschnitts  $\alpha_Z$ . [144]

Über die Numerische Apertur des verwendeten Objektivs ( $NA = 1.4$ ) und den Brechungsindex des eingesetzten Immersionsöls ( $n = 1.518$ ) ist der Öffnungswinkel des gesamten Strahlenquerschnitts direkt gegeben. Er beträgt hier  $\alpha_R = 67.6^\circ$ . Mittels Trigonometrie folgt aus dem gesamten Öffnungswinkel  $\alpha_R$  direkt der Öffnungswinkel für einen relativen Anteil des Durchmessers des Strahlquerschnitts. Für den 0.6-fachen Durchmesser des Zentralbereich ergibt sich ein Öffnungswinkel von  $\alpha_Z = 55.5^\circ$ . Damit sind die Parameter nach Gleichung 5.9 bestimmt.

Die Winkel zur Beschreibung der Orientierung der Übergangsdipolmomente in Polarkoordinaten wurden schließlich mit

$$\theta = \arcsin \left( \sqrt{-\frac{2A_Z - A_R + A_R N}{2B_Z - B_R + B_R N}} \right) \quad (5.10)$$

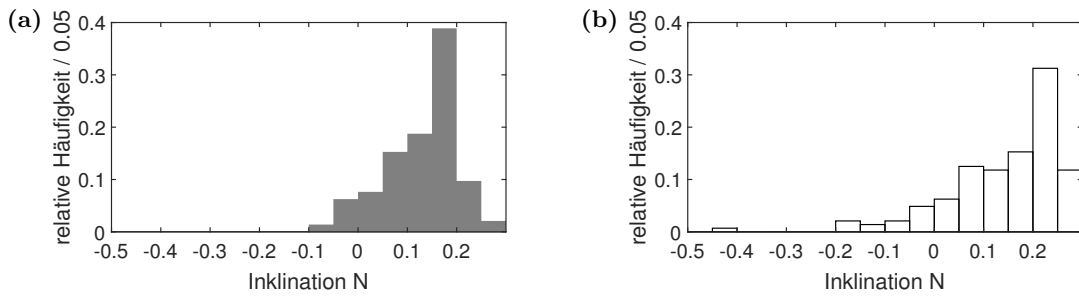
für den Polarwinkel und

$$\varphi = \frac{1}{2} \arccos \left( -P \frac{A_R + B_R \sin^2(\theta)}{C_R \sin^2(\theta)} \right) \quad (5.11)$$

für den Azimutwinkel berechnet. [144] Aufgrund der vorliegenden Symmetrie bei der Bestimmung der Winkel tritt eine achtfache Entartung auf. Die Bestimmung der Winkel ist deshalb auf einen Oktanten des Koordinatensystems beschränkt. Aufgrund der hier eingesetzten Variation des bei Börner *et al.*[144] beschriebenen Detektionsschemas mit der sCMOS-Kamera und der polarisationsabhängigen Detektion des gesamten Emissionstrahls, müssen zur Bestimmung des Azimutwinkels nicht die Parameter nach Gleichung 5.9 bezüglich des Zentralbereich sondern bezüglich des gesamten Strahls eingesetzt werden.

Die erhaltenen Verteilungen der Inklination von PDI und TDI sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Für die bestimmten Öffnungswinkel  $\alpha_R = 67.6^\circ$  und  $\alpha_C = 55.5^\circ$  wird nach Gleichungen 5.9 und 5.10 ein physikalisch sinnvoller Wertebereich für die Inklination von  $N \in [-0.50, -0.05]$  erhalten. Die ermittelten Werte liegen jedoch zum Großteil außerhalb dieses Intervalls.



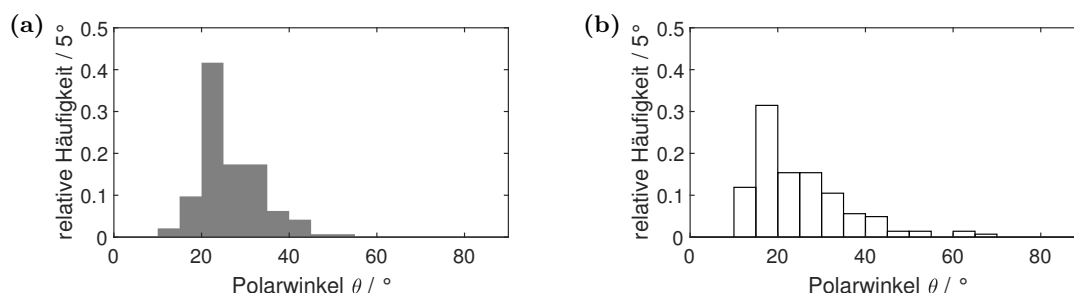


**Abbildung 5.24:** Verteilung der durch die Emissionsintensitäten im Zentral- und Randbereich bestimmten Inklinationen der beiden Chromophore (a) PDI und (b) TDI einzelner PN3T-Dyaden in einer Zeonex-Matrix.

Von Börner *et al.*[144] wurde ebenfalls eine solche Diskrepanz beobachtet und auf eine deutliche Abweichung zwischen dem theoretisch erwarteten und tatsächlichen Öffnungswinkel des verwendeten Objektivs zurückgeführt. Diese Abweichung kann durch Abweichungen des tatsächlichen vom idealisierten Strahlengang durch die verwendeten optischen Elemente verursacht worden sein. Wird der einzelne Inklinationswert  $< -0.2$  für TDI als Ausreißer klassifiziert (Abb. 5.24), so wird für die Verteilung der Inklinationen beider Chromophore ein Intervall von  $N \in [-0.18, 0.28]$  erhalten. Unter Betrachtung der Gleichungen 5.9 und 5.10 ist der Wertebereich kompatibel mit einer numerischen Apertur im Intervall  $NA \in [1.21, 1.26]$ , was einem Öffnungswinkel im Bereich  $\alpha_R \in [52.9^\circ, 56.1^\circ]$  entspricht. Eine solche Reduktion ist durch eine nicht optimale Ausleuchtung des Objektivs erklärbar und liegt im Bereich der auch von Börner *et al.*[144] beobachteten Abweichung zwischen theoretischem und tatsächlichem Öffnungswinkel. In Folgenden wird davon ausgegangen, dass der tatsächliche Öffnungswinkel der Mitte des Intervalls der mit den Daten kompatiblen Öffnungswinkel entspricht und somit bei  $\alpha_R = 54.5^\circ$  liegt, woraus sich für das 0.6-fache des Strahldurchmessers ein Öffnungswinkel für den Zentralbereich von  $\alpha_Z = 40.1^\circ$  ergibt.

Damit können nun die Polarwinkel der Orientierung der einzelnen Chromophore ermittelt werden, deren Verteilungen in Abbildung 5.25 dargestellt sind. Für PDI wird ein mittlere Polarwinkel von  $\theta_{\text{PDI}} = 27 \pm 7^\circ$  erhalten und für TDI von  $\theta_{\text{TDI}} = 25 \pm 11^\circ$ . Die ermittelte Verteilungsform entspricht nicht der einer zufälligen Orientierung der Chromophore  $PDF(\theta) = \sin(\theta)$  mit einem Maximum bei  $\theta = 90^\circ$ . Dies kann zum einen mit der selektiven Auswahl der untersuchten Moleküle erklärt werden, da die insgesamt erhaltenen Emissionsintensität mit dem Polarwinkel abnimmt, somit können Chromophore mit einem Polarwinkel nahe null nicht mehr detektiert werden, was mit den Verteilungen in Abbildung 5.25 kompatibel ist. Gleichzeitig wurden jedoch auch kaum Orientierungen der Übergangsdipolmomente nahe der Fokalebene beobachtet. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass diese Chromophore am stärksten angeregt werden und somit vor dem Abschluss des sequentiellen Messzyklus für PDI und TDI bereits geblichen waren.

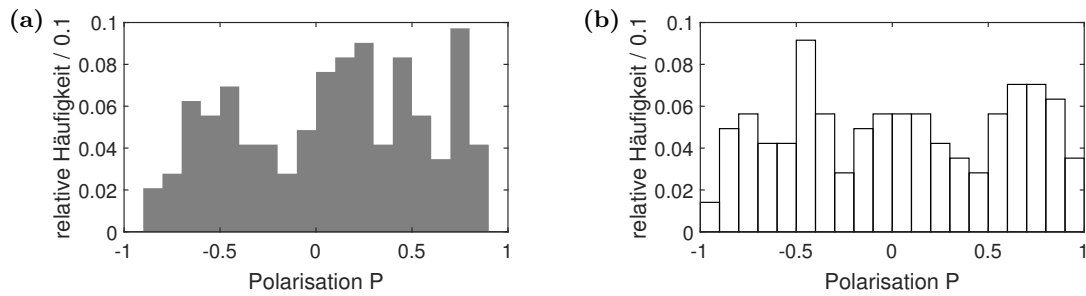
Ebenso kann das Vorliegen einer anisotropen Orientierung der Dyaden in der Probe nicht ausgeschlossen werden.



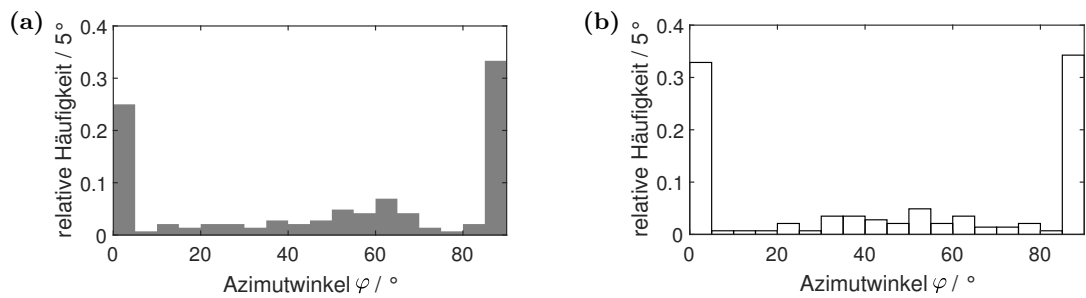
**Abbildung 5.25:** Verteilung der Polarwinkel der beiden Chromophore (a) PDI und (b) TDI einzelner PN3T-Dyaden in Zeonex. Diese wurden mit den abgeschätzten Öffnungswinkeln  $\alpha_R = 54.5^\circ$  und  $\alpha_Z = 40.1^\circ$  ermittelt.

Ausgehend von den zuvor bestimmten Polarwinkeln und den gemessenen Polarisationen können nach Gleichung 5.11 die Azimutwinkel berechnet werden. Die Verteilungen der Polarisation für PDI und TDI sind in Abbildung 5.26 dargestellt und mit der erwarteten Gleichverteilung für eine isotrope Probe kompatibel. Die daraus erhaltenen Verteilungen der Azimutwinkel zeigt Abbildung 5.27. Diese Verteilungen zeigen zunächst, dass viele Azimutwinkel mit dem Wert  $0^\circ$  oder  $90^\circ$  für beide Chromophore erhalten wurden. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass für die Extremwerte der erhaltenen Polarisationen (Abb. 5.26) das Signal für eine der beiden Polarisationskomponenten schwach ist, sodass das Rauschen diese Komponente stark beeinflusst. Es werden dann komplexe Funktionswerte in Gleichung 5.11 erhalten, deren Realteil, dargestellt in Abbildung 5.27, entweder  $0^\circ$  oder  $90^\circ$  beträgt. Der Definitionsbereich für die Polarisation variiert dabei mit dem zugehörigen Polarwinkel. Dieses Phänomen wurde auch von Börner *et al.*[144] beobachtet und von Hohlbein und Hübner[145] ausführlich untersucht und diskutiert. Für die weiteren Betrachtungen und die nun folgenden Mittelwerte der Azimutwinkel werden diese Fälle nicht weiter berücksichtigt, da eine Zuordnung zum tatsächlichen Azimutwinkel nicht möglich ist. Aufgrund der Abhängigkeit vom Polarwinkel (Gl. 5.11) muss der Azimutwinkel auch für die Extremwerte der Polarisation nicht notwendigerweise sehr groß oder sehr klein sein. Als mittlere Azimutwinkel für die Fälle mit eindeutig bestimmbar Werten wurde für PDI ein Winkel von  $\varphi_{\text{PDI}} = 50 \pm 19$  und für TDI von  $\varphi_{\text{TDI}} = 48 \pm 18$  erhalten. Dies ist ebenso wie die symmetrische und um  $\approx 45^\circ$  zentrierte Verteilung (Abb. 5.27) kompatibel mit einer isotropen Verteilung der Moleküle in der Ebene.

Mit der Definition der Orientierung beider Chromophore durch die ermittelten Polar- und Azimutwinkel kann nun der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomentvektoren ermittelt werden. Der Winkel kann dazu direkt anhand des Skalarprodukts zwischen beiden Übergangsdipolmomentvektoren bestimmt werden. Die Verteilung der so bestimmbar 21 Winkel zeigt Abbildung 5.28. Dabei wurden ein mittlerer Winkel von  $\alpha = 12 \pm 8$  erhal-



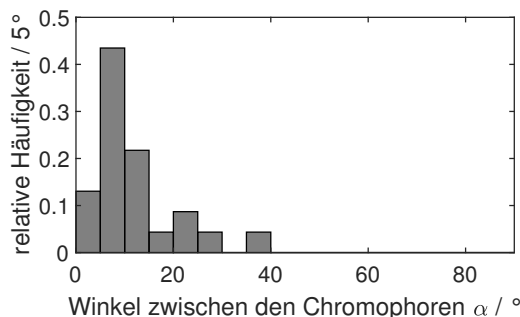
**Abbildung 5.26:** Verteilung der anhand der Polarisationskomponenten der Emission bestimmten Polarisierungen der beiden Chromophore (a) PDI und (b) TDI einzelner PN3T-Dyaden in Zeonex.



**Abbildung 5.27:** Verteilung der Azimutwinkel der beiden Chromophore (a) PDI und (b) TDI einzelner PN3T-Dyaden in einer Zeonex-Matrix. Diese wurden ebenfalls mit den abgeschätzten Öffnungswinkeln  $\alpha_R = 54.5^\circ$  und  $\alpha_Z = 40.1^\circ$  ermittelt. Winkel von  $0^\circ$  und  $90^\circ$  entsprechen solchen Fällen, für die Extremwerte der Polarisation erhalten wurden, sodass aufgrund des Rauscheinflusses komplexe Winkel mit entsprechendem Realteil von  $0^\circ$  oder  $90^\circ$  berechnet wurden.

ten. Es zeigt sich eine signifikante Variation der Verbiegung des Spacers zwischen einzelnen Dyaden, wobei insgesamt kleinere Winkel als der mittlere Winkel für das Ensemble von  $39 \pm 8^\circ$  (s. 5.1.1.3) beobachtet wurden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass den Einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen sowohl eine Auswahl entsprechend des SNR zugrunde liegt als auch in Dyaden mit großen Winkeln zwischen den Chromophoren ein Chromophor nicht ideal bezüglich der Detektierbarkeit orientiert sein kann. Zusätzlich werden größere Winkel insbesondere für die Extremwerte von Polarisation und Inklination erhalten. Dabei ist jedoch einer der beiden Intensitätswerte, aus denen die Polarisation beziehungsweise Inklination bestimmt wird klein, sodass der Rauscheinfluss auf diesen kleinen Intensitätswert die Wahrscheinlichkeit der erfolgreichen Bestimmung aller vier Winkel verringert. Somit können die Abweichungen zwischen den experimentellen Ergebnissen für einzelne Dyaden und für das Ensemble wahrscheinlich auf die verschiedenen experimentellen Methoden zurückgeführt werden. Die signifikante Variabilität der Struktur zwischen einzelnen Dyaden ist jedoch eindeutig zu beobachten. Ein Vergleich mit der Literatur weist ebenfalls darauf hin, dass bei der Untersuchung einzelner Dyaden eine systematische Auswahl erfolgte. So wurde von Fückel *et al.*[138] für eine Dyade mit PDI und TDI und einem Spacer aus drei Phenyl-Einheiten eine mittlere Verbiegung von  $21^\circ$

ermittelt.[138] Da es sich um einen kürzeren Spacer handelt als bei PN3T scheint eine geringere mittlere Verbiegung sinnvoll, was mit dem für das Ensemble ermittelten Wert für den Winkel zwischen den Chromophoren kompatibel ist. Die von Fückel *et al.*[138] beobachtete Streuung der Winkel für einzelne Dyaden ist mit der hier erhaltenen Verteilung der Winkel (Abb. 5.28) kompatibel.



**Abbildung 5.28:** Verteilung der Winkel zwischen den Chromophoren PDI und TDI einzelner PN3T-Dyaden in einer Zeonex-Matrix. Es sind ausschließlich Winkel für Dyaden berücksichtigt, in denen alle vier Winkel der Orientierungen beider Chromophor im physikalisch sinnvollen Wertebereich lagen.

### 5.2.3.3 Einfluss der Orientierung auf den Energietransfer

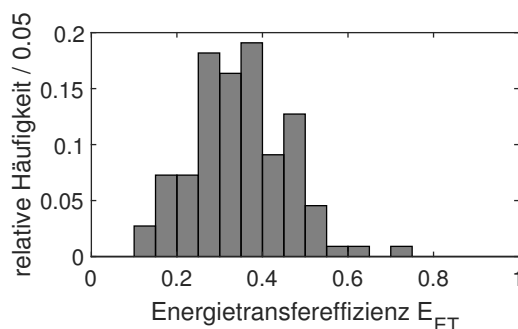
Im Rahmen der Analyse der Energietransfereffizienz ausgehend von den Emissionsspektren einzelner Dyaden wurde bereits diskutiert, dass die gemessene Intensität von der Orientierung der Übergangsdipolmomente relativ zur Propagationsachse der anregenden und emittierten Strahlung abhängt (s. 5.2.2.1). Die Anregungswahrscheinlichkeit hängt vom Winkel  $\beta$  zwischen elektrischen Feldvektor der anregenden Strahlung und dem Übergangsdipolmoment entsprechend  $\cos^2(\beta)$  ab. Die gleiche Abhängigkeit besteht bezüglich der Abstrahlcharakteristik eines Dipolemitters und der Detektion durch das Objektiv. Der Winkel  $\beta$  entspricht dabei gerade  $90^\circ - \theta$  und kann somit direkt aus dem Polarwinkel bestimmt werden.

Mithilfe der gemessenen Orientierungen der einzelnen Chromophore (s. 5.2.3.2) können nun die aus den Emissionsspektren ermittelten Emissionsintensitäten bezüglich des Einflusses der Orientierung auf die gemessene Intensität korrigiert werden. Aus den so korrigierten Emissionsintensität kann dann die tatsächliche Energietransfereffizienz für einzelnen Dyaden ermittelt werden.

Für die betrachteten Dyaden finden die Anregung beider Chromophore durch die Absorption von PDI statt, da TDI ausschließlich durch Energietransfer von PDI angeregt wird. Die Winkelabhängigkeit der Anregung kann somit vernachlässigt werden, da sie für beide Chromophore einer Dyade identisch ist und bei Betrachtung der relativen Emissionsintensitäten beider Chromophore keinen Einfluss ausübt. Anhand des Polarwinkels kann aber

die Emissionsintensität der einzelnen Chromophore korrigiert werden. Hierzu wird die aus den Emissionsspektren ermittelte Intensität, wie unter 5.2.2.1 beschrieben, mit dem jeweils pro Chromophor ermittelten Polarwinkel mit der Detektionswahrscheinlichkeit von  $\cos^2(90^\circ - \theta)$  gewichtet. Aus den so ermittelten Intensitäten wird unter Berücksichtigung der Quanteneffizienz der Fluoreszenz der Chromophore die Energietransfereffizienz nach Gleichung 2.52 bestimmt.

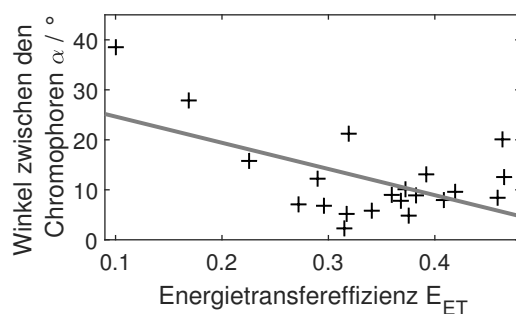
In Abbildung 5.29 ist die Verteilung der so ermittelten und bezüglich der Orientierung der Chromophore korrigierten Energietransfereffizienzen dargestellt. Hierbei wurde eine mittlere Energietransfereffizienz von  $0.35 \pm 0.11$  ermittelt. Wie bereits unter 5.2.2.1 für die nicht mit der Orientierung korrigierten Werte diskutiert, wird ein identischer Mittelwert für die Daten mit und ohne Orientierungskorrektur erhalten. Die Streuung der Werte ist nach der Korrektur jedoch reduziert, da der Einfluss der Orientierung wegfällt, der sonst als statistisch unabhängiger Einflussfaktor zu einer Verbreiterung der Verteilung führt.



**Abbildung 5.29:** Verteilung der Energietransfereffizienzen von PN3T-Dyaden in einer Zeonex-Matrix auf Basis der Intensitäten der einzelnen Chromophore in den Emissionsspektren. Die Intensitäten sind mit der Detektionseffizienz korrigiert, die durch die Orientierung der einzelnen Chromophoren PDI und TDI in Dyaden ermittelt wurde.

Somit wurden für einzelne PN3T-Dyaden verlässlichere Energietransfereffizienzen sowie die Winkel zwischen den Chromophoren PDI und TDI ermittelt. In Abbildung 5.30 sind beide Größen gegeneinander aufgetragen. Die Anzahl der berücksichtigten Dyaden ist limitiert auf die Fälle, für die alle Winkel der Orientierungen und damit der Winkel zwischen den Chromophoren im physikalisch sinnvollen Wertebereich lagen. Es zeigt sich, dass es eine deutliche negative Korrelation zwischen dem Winkel zwischen den Chromophoren  $\alpha$  und der Energietransfereffizienz gibt. Es wurde ein Pearson'scher Korrelationskoeffizient von  $r = -0.57$  zwischen beiden Größen ermittelt.

Somit zeigt sich zum einen eine Abhängigkeit der Energietransfereffizienz von der molekularen Struktur einer Dyade, die für die Dyaden im Ensemble nicht eindeutig zu beobachten war. Eine stärkere Verbiegung des Spacers führt also zu einer Abnahme des Orientierungsfaktor, welche die Erhöhung der Energietransfereffizienz durch die Annäherung der Chromophore überkompensiert. Entsprechend wird eine Reduktion der Transfereffizienz-



**Abbildung 5.30:** Abhängigkeit der bezüglich der Orientierung der Chromophore korrigierten Energietransfereffizienzen (Kreuze) auf Basis der Emissionsintensitäten von den Winkeln zwischen den Chromophoren. Es zeigt sich eine deutliche negative Korrelation (grau,  $r = -0.57$ ). Ein größerer Winkel zwischen den Chromophoren führt somit zu einer verringerten Energietransfereffizienz.

zen ermittelt. Es ist davon auszugehen, dass dieser Effekt jedoch auch von der Länge des Spacers abhängt. Neben dem offensichtlichen Einfluss dieser Eigenschaft auf die Flexibilität des Moleküls ist das Wechselspiel aus Orientierungsfaktor und Abstand auch davon abhängig, wie der tatsächliche Abstand relativ zum Försterabstand der Chromophore ist. Insbesondere für Abstände im Bereich des Försterabstands ist der Einfluss der Abstandsänderung entsprechend der Förster-Theorie enorm, da hier die Abhängigkeit in sechster Potenz voll zum Tragen kommt. Ist der Abstand stärker vom Försterabstand entfernt, so ist der Einfluss einer Abstandsänderung um den gleichen Betrag geringer und die Orientierungsänderung kann dominieren. Das auch für Energietransfereffizienzen nahe des Försterabstands für PN3T ein dominierender Einfluss der Orientierung beobachtet wurde, liefert ein weiteres Indiz dafür, dass der Transfer durch den aktiven Einfluss des Spacers beschleunigt wird.[140][141][142][143] Hierbei ist zu erwarten, dass die Stärke der Kopplung entlang des Spacers für eine lineare Struktur größer ist, als für eine räumlich stark verzerrte Struktur. Somit geht der Effekt für die stark verbogenen Dyaden, zumindest teilweise, verloren, und die Energietransfereffizienz sinkt ab. Ohne einen Effekt dieser Art sollte für die untersuchte PN3T-Dyade entsprechend der Förster-Theorie die Abstandsänderung den dominierenden Effekt darstellen.

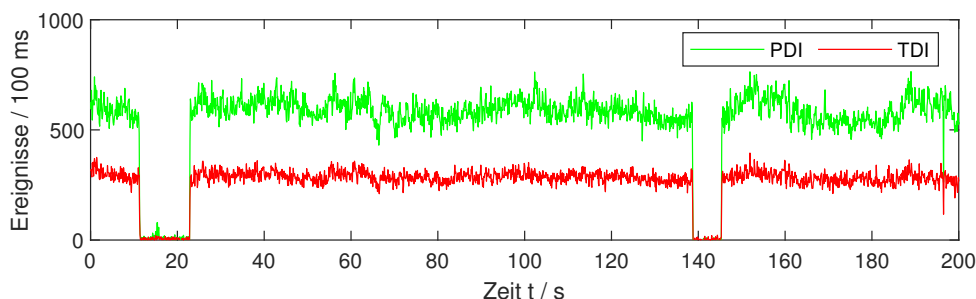
#### 5.2.4 Intensitätsdynamik

Die Untersuchung einzelner Moleküle eröffnet die Möglichkeit, dynamische Prozesse zu beobachten, die im Ensemble durch die Mittelung über das Verhalten vieler Moleküle nicht zugänglich sind. Ein anschauliches Beispiel hierfür sind photophysikalische Prozesse, die zu einer Veränderung der Emissionsrate führen und sich anhand von Fluktuationen der Emissionsintensität beobachten lassen. Auch andere Prozesse, wie etwa die Änderung der Orientierung des Übergangsdipolmoments relativ zum elektrischen Feld der Anregung oder

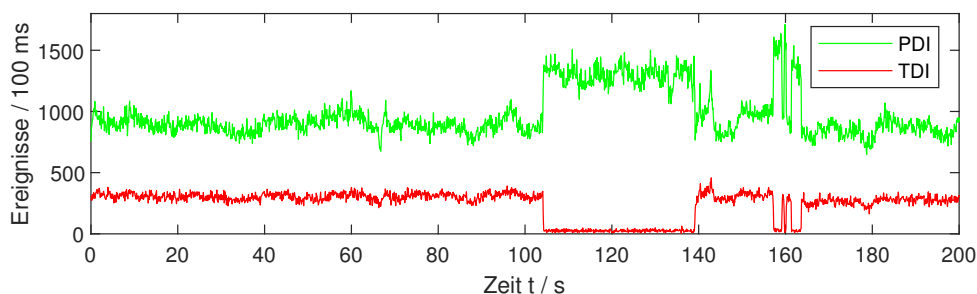
Konformationsänderungen eines Chromophors, führen zu Änderungen der beobachtbaren Emissionsintensität (s. 5.2.3).

Bereits in Abschnitt 5.2.1 wurde das Photoblinken einzelner Dyaden beschrieben. Das Auftreten von aus-Phasen mit mittleren Dauern im Bereich einiger Sekunden wurde auch für einzelne Moleküle der reinen Farbstoffe PDI und TDI von Haase[122, S. 189 – 208] beobachtet und beschrieben. Charakteristisch für diese Art der Intensitätsdynamik ist die klare Unterscheidung in zwei Intensitätsniveaus, wobei der an-Zustand eine konstante mittlere Intensität aufweist und der des aus-Zustand lediglich die Intensität des Hintergrunds. Darüber hinaus wurde typischerweise eine Verteilung der Dauern für an- und aus-Phasen entsprechend eines Potenzgesetzes beobachtet (s. 2.1.3.2). Zurückgeführt wird diese Art des Photoblinkens für PDI und TDI auf eine Anregung des Moleküls in einen höheren Triplett-Zustand nach einem ISC-Übergang und anschließendem Ladungstransfer in die Umgebung. Das so entstehende Radikalion zeigt keine Fluoreszenz, was das Auftreten der aus-Zustände erklärt, während bei einer Rekombination der Ladung mit dem Radikalion der ursprüngliche, fluoreszenzfähige Zustand wiederhergestellt wird.[31]

Auch für die PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden wurde Blinken für beide Chromophore beobachtet, wie die exemplarischen Emissionsintensitätszeitspuren in die Abbildungen 5.31 und 5.32 zeigen. Insbesondere bei ausschließlicher Anregung des Donors PDI tritt dabei zum einen ein gemeinsamer aus-Zustand von PDI und TDI auf, wenn das Radikalion von PDI entweder keine Absorbanz bei der genutzten Anregungswellenlänge zeigt oder keine Emission aufweist und damit keinen spektralen Überlapp zum Akzeptor TDI mehr zeigt (Abb. 5.31). Zum anderen tritt auch ein Blinken von TDI auf, bei dem die Emissionsintensität von PDI, während der aus-Phasen von TDI, ansteigt. Die Dauer der aus-Phasen liegt dabei auf der für das Potenzgesetz-Blinken zu erwartenden Zeitskala[31], was das Vorliegen dieses Blinkens nahelegt. Daraus folgt, dass keine Abregung von PDI über den Relaxationspfad des Energietransfers auf die im aus-Zustand von TDI vorliegende Spezies möglich ist (Abb. 5.32).



**Abbildung 5.31:** Emissionsintensitätszeitspur der beiden Chromophore einer PN3T-Dyade in PMMA, erhalten mithilfe des experimentellen Aufbaus **M-V** bei Anregung von PDI mit 488 nm. Während der Emission treten mehrere synchrone aus-Phasen beider Chromophore auf, welche auf das Blinken des Chromophors PDI zurückzuführen sind.



**Abbildung 5.32:** Emissionsintensitätszeitspur der Chromophore PDI und TDI einer PN3T-Dyade in PMMA, erhalten mithilfe des experimentellen Aufbaus **M-V** bei Anregung von PDI mit 488 nm. Während der Emission treten mehrere aus-Phasen von TDI auf, während denen die Emissionsintensität von PDI erhöht ist. Dieser Verlauf ist auf das Blinken des Chromophors TDI zurückzuführen.

Da das Potenzgesetz-Blinken für beide Rylendiimidfarbstoffe sowie Dyaden aus PDI und TDI sowohl experimentell als auch theoretisch bereits im Detail untersucht wurde[31], werden im Folgenden weitere dynamische Prozesse vorgestellt und diskutiert, die zu Intensitätsänderungen der Emission führen und charakteristisch für die untersuchten PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden sind.

#### 5.2.4.1 Blinken von PDI während TDI aus-Zuständen

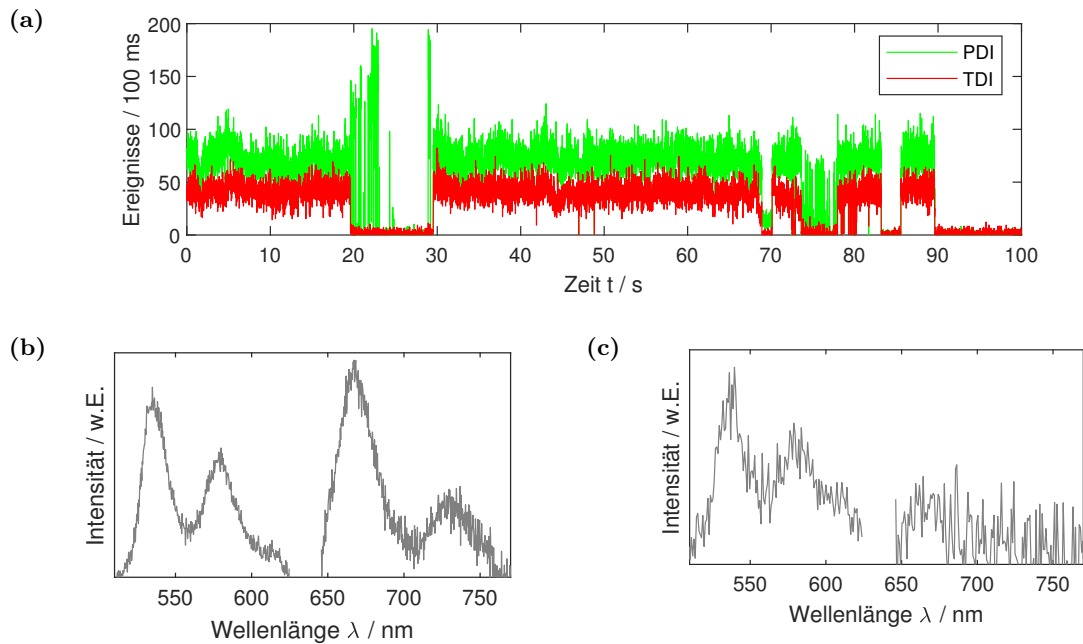
Neben den in Abbildung 5.32 beispielhaft dargestellten aus-Phasen von TDI, bei denen die Emissionsintensität von PDI erhöht ist, wurde auch ein abweichendes Verhalten in der Emission von PDI während solcher aus-Phasen von TDI beobachtet. Hierbei kommt es zu einem höherfrequenten Blinken von PDI während der aus-Phasen von TDI. Abbildung 5.33(a) zeigt eine charakteristische Emissionsintensitätszeitspur für dieses Phänomen, die sich deutlich von der in Abbildung 5.32 unterscheidet.

Zur Untersuchung dieses Effekts wurden mit dem experimentellen Aufbau **M-V** von 210 PN3T-Dyaden in PMMA Emissionsintensitätszeitspuren und Zeitserien von Fluoreszenzemissionsspektren aufgezeichnet. Diese Dyade wurde aufgrund der Energietransfereffizienz gewählt, die ähnliche Emissionsintensitäten von PDI und TDI erwarten lässt, sodass die Emission beider Chromophore mit vergleichbarer Genauigkeit untersucht werden kann. Insgesamt wurde das Auftreten dieses höherfrequenten Blinkens von PDI während aus-Phasen von TDI bei 24% der untersuchten Dyaden beobachtet. Die folgende Auswertung und Diskussion beziehen sich ausschließlich auf diese Fälle.

#### Spektrale Veränderungen

Wie die charakteristischen Beispiele für Emissionsspektren während der an- und aus-Phasen von TDI mit Auftreten des höherfrequenten PDI-Blinkens zeigen, wird auch während des Blinkens qualitativ das typische Emissionsspektrum von PDI erhalten (Abb. 5.33).



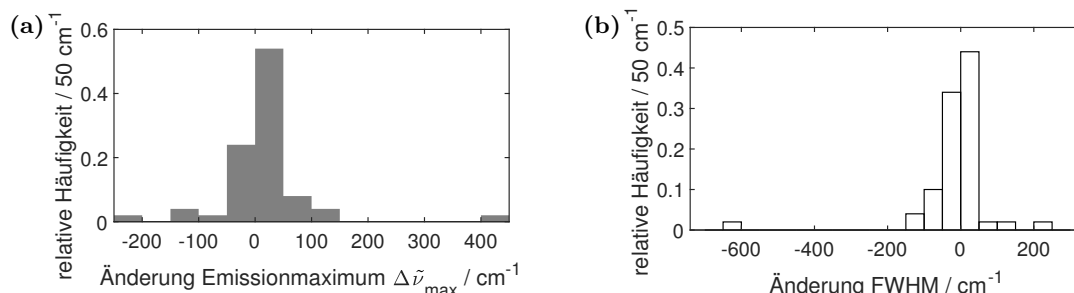


**Abbildung 5.33:** (a) Emissionsintensitätszeitspur der beiden Chromophore einer PN3T-Dyade in einer PMMA-Matrix. In der Emission von TDI treten aus-Phasen auf, während denen die Emissionsintensität von PDI mit hoher Frequenz zwischen dem Untergrundniveau und der maximalen Emissionsintensität fluktuiert. (b) Mittleres Emissionsspektrum der Dyade während der an-Phasen des Akzeptors TDI. Das Spektrum zeigt die Emission beider Chromophore. Im Bereich zwischen 625 – 645 nm zeigt der dichroitische Spiegel keine Transmission, sodass für diesen Bereich kein Emissionsspektrum erhalten wird. (c) Mittleres Emissionsspektrum der Dyade während der aus-Phasen des Akzeptors TDI. Es ist das nicht signifikant veränderte Emissionsspektrum von PDI zu erkennen, während keine Emission von TDI sichtbar ist. Aufgrund des geringen Signals wurden für die Darstellung jeweils drei Datenpunkte für ein verbessertes SNR summiert.

Somit kann das Auftreten einer veränderten emittierenden Spezies anhand der Emissionsspektren ausgeschlossen werden. Vielmehr muss der Effekt durch eine schnelle und reversible Deaktivierung der Emissionsfähigkeit von PDI verursacht werden, wobei die Emissionsfähigkeit von TDI während dieser Zeit dauerhaft, aber auch reversibel deaktiviert wird.

Um zu analysieren, ob eine signifikante Veränderung der lokalen Umgebung auftritt, wurden die mittleren Emissionsspektren von PDI während der an- und während der aus-Phasen getrennt ausgewertet. Die Untersuchung der Emissionsspektren von TDI wäre hierbei nur während der an-Phasen möglich, sodass diese keine Informationen über das Verhalten während der aus-Phasen liefern können. Die Analyse der Emissionsspektren erfolgte durch Anpassung dieser mit zwei Gaußverteilungen an die beiden intensivsten Emissionsbanden im Spektralbereich von 505 – 600 nm. Anschließend wurde aus dieser Parametrisierung für die Hauptemissionsbande von PDI die Lage des Emissionsmaximums sowie die Halbwertsbreite der zugehörigen Emissionsbande jeweils für den an- und den aus-Zustand bestimmt. Für jede Dyade wurde aus beiden Parametern jeweils die Dif-

ferenz zwischen den beiden Zuständen bestimmt, deren Verteilungen in Abbildung 5.34 dargestellt sind. Es tritt von an- zu aus-Zustand eine mittlere Änderung der Lage des Emissionsmaximums von  $+12 \pm 76 \text{ cm}^{-1}$  und eine mittlere Änderung der Halbwertsbreite von  $-15 \pm 103 \text{ cm}^{-1}$  auf.



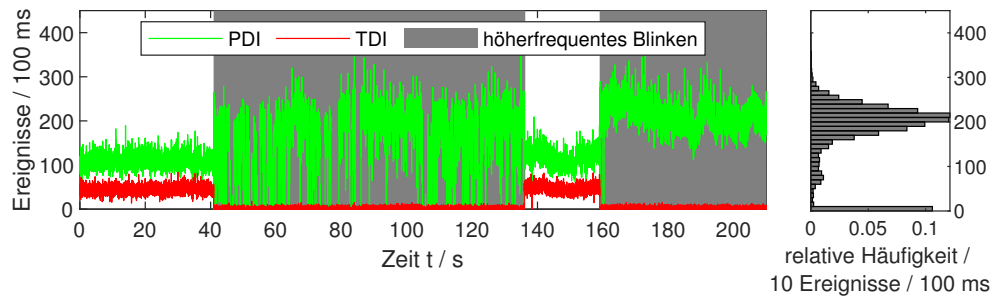
**Abbildung 5.34:** Verteilungen (a) der Änderungen der Lage des Emissionsmaximums und (b) der Halbwertsbreite von PDI zwischen an-Zuständen und aus-Zuständen von TDI mit höherfrequentem Blinken von PDI. Es wurden die spektralen Charakteristika der Hauptemissionsbande analysiert. Es zeigt sich, dass beide Parameter im Rahmen der Auflösung der Spektren und der Genauigkeit ihrer Anpassung in den meisten Fällen keine signifikante Änderung aufweisen.

Somit kann im Rahmen der Auflösung der Spektren ( $\Delta\tilde{\nu} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ ) und der Genauigkeit der Parametrisierung, die insbesondere vom geringen SNR für Fälle, in denen entweder die an- oder die aus-Phasen von TDI nur wenige Sekunden andauerten, beeinflusst wurde, davon ausgegangen werden, dass sich weder die Lage des Emissionsmaximums noch die Halbwertsbreite der Emissionsbande signifikant ändern. Insbesondere da die beobachteten Änderungen symmetrisch um den Nullpunkt verteilt sind, ist nicht von einem systematischen Einfluss auszugehen. Es ist also unwahrscheinlich, dass eine Änderung der lokalen Umgebung mit dem beobachteten Effekt des höherfrequenten Blinkens einhergeht, da sich diese, zumindest in den meisten Fällen, in einer messbaren Änderung der spektralen Eigenschaften der Chromophore niederschlagen würde, insbesondere dann, wenn diese Veränderung gleichzeitig den beobachteten starken Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Emissionsintensität beider Chromophore ausübt.

### Zeitliche Dynamik

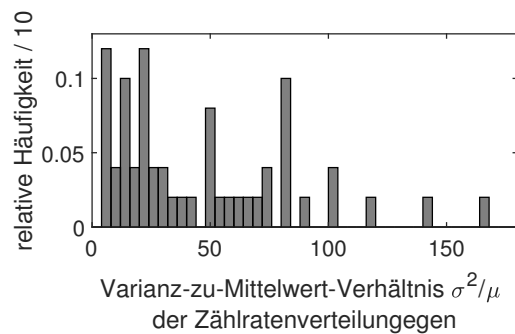
Um den dem höherfrequenten Blinken zu Grunde liegenden Prozess zu charakterisieren, wurde die zeitliche Dynamik des Blinkens analysiert. Hierzu wurden nur die Zeitbereiche der Emissionsintensitätszeitspuren betrachtet, in denen höherfrequentes Blinken von PDI, während einer aus-Phase von TDI, beobachtet wurde. Für diese Zeitbereiche wurde die Verteilung der Zählraten von PDI ermittelt (Abb. 5.35).

Die Verteilungen der Zählraten können pro Dyade durch ihre Varianz und ihren Mittelwert charakterisiert werden. Aus dem Verhältnis von Varianz und Mittelwert können Rückschlüsse auf die Art und die Geschwindigkeit der Emissionsdynamik gezogen werden. Abbildung 5.36 zeigt die Verteilung dieses Varianz-zu-Mittelwert-Verhältnisses  $\sigma^2/\mu$



**Abbildung 5.35:** Emissionsintensitätszeitspur einer PN3T-Dyade in einer PMMA-Matrix mit höherfrequentem Blinken von PDI während aus-Phasen von TDI (graue Bereiche). Die Zählratenverteilung aus diesen Phasen schließt an die Zeitspur an.

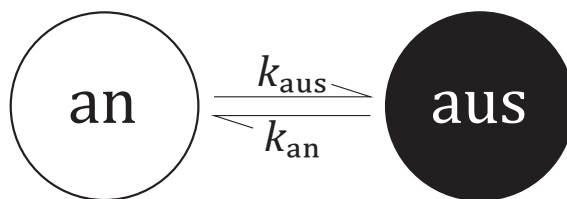
der während des höherfrequenten Blinkens gemessenen Zählraten. Es wird ein mittleres Verhältnis von  $46 \pm 38$  erhalten, wobei alle Werte im Intervall  $\sigma^2/\mu \in [4, 166]$  liegen. Zählratenverteilungen mit einem Verhältnis  $> 1$  werden als Super-Poisson-Verteilungen bezeichnet.[146][147][148]



**Abbildung 5.36:** Verteilung der Verhältnisse aus Varianz und Mittelwert der Zählratenverteilungen von PDI während der Phasen höherfrequenten Blinkens einzelner PN3T-Dyaden.

Das Auftreten einer Super-Poisson-Verteilung der Zählraten ist auf die Dynamik des höherfrequenten Blinkens zurückzuführen. Das einfachste Modell für eine solche Dynamik stellt den Übergang zwischen einem an- und einem aus-Zustand dar, wobei die jeweiligen Übergänge zwischen den Zuständen mit dem Raten  $k_{\text{an}}$  und  $k_{\text{aus}}$  stattfinden (Abb. 5.37). Dieses einfache Modell kann durch eine exponentielle Wartezeitverteilung für die beiden Zustandswechsel beschrieben werden. Aus dem Vorliegen der Super-Poisson-Verteilung der Zählraten folgt unter Annahme eines solchen Modells, dass die mittleren Wartezeiten für beide Zustandswechsel etwa im Bereich der Zeitauflösung der Emissionszeitspuren liegen. Beide Übergangsraten müssen jedoch nicht identisch sondern nur ähnlich sein.[147][148]

Aus der breiten Verteilung der Varianz-zu-Mittelwert-Verhältnisse (Abb. 5.36) folgt darüber hinaus, dass die zugrunde liegenden Raten der Übergänge eine signifikante Variabilität zwischen verschiedenen Dyaden aufweisen. Die konkreten Übergangsraten einer einzelnen Dyade könnten etwa von ihrer räumlichen Umgebung oder auch von ihrer Kon-



**Abbildung 5.37:** Photophysikalisches Modell mit zwei Zuständen. Im an-Zustand findet Emission statt, im aus-Zustand findet keine Emission statt. Zwischen den Zuständen finden Übergänge mit den jeweiligen Raten  $k_{\text{an}}$  und  $k_{\text{aus}}$  statt.

formation abhängen. Für letzte wurde eine signifikante Variabilität bereits beobachtet (s. 5.1.1.3 und 5.2.3.3).

Um ein photophysikalisches Modell zur Erklärung des höherfrequenten PDI-Blinkens zu entwickeln, müssen neben der zeitlichen Dynamik noch weitere für den Prozess charakteristische Eigenschaften ermittelt werden. Das beobachtete Zeitverhalten sowie die Reversibilität des aus-Zustands könnten jedoch bereits ein Hinweis auf die Beteiligung von Ladungstransferprozessen an der beobachteten Dynamik sein.

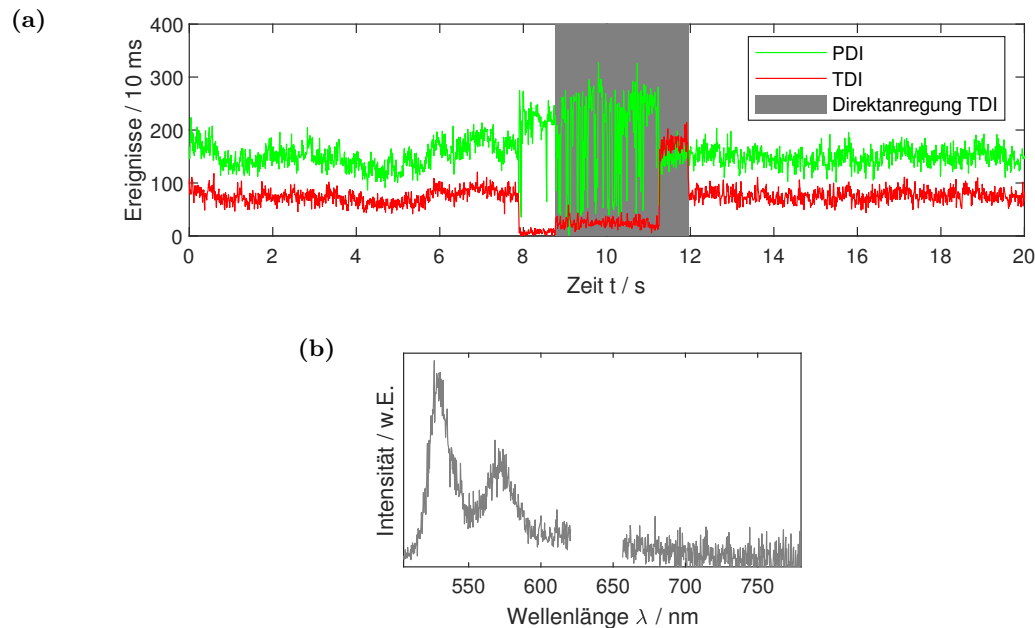
### Anregbarkeit von TDI

Einen weiteren Hinweis, auf den dem höherfrequenten Blinken zu Grund liegenden Prozess, kann der Zustand des TDI-Chromophors liefern. Zunächst ist nicht klar, ob das Verschwinden der Emission von TDI darauf beruht, dass sich der PDI-Chromophore so verändert, dass das unveränderte TDI nicht mehr angeregt wird, oder ob sich der TDI-Chromophor verändert hat und deshalb kein Energietransfer von PDI aus mehr möglich ist beziehungsweise TDI seine Emissionsfähigkeit reversible verloren hat.

Um den Zustand von TDI während der aus-Phasen zu untersuchen, wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-VI** das Experiment, aus dem die bisherigen Ergebnisse gewonnen wurden, wiederholt, wobei jedoch ein zweiter Laser zur direkten Anregung von TDI manuell zugeschaltet werden konnte. Dies wurde während der aus-Phasen von TDI mit höherfrequentem Blinken von PDI durchgeführt, um das Verhalten von TDI zu beobachten. Im Falle von unverändertem TDI, welches lediglich aufgrund von fehlender Anregung in der Emission nicht zu beobachten ist, sollte die direkte Anregung zu einer sichtbaren Emission von TDI führen. Anderenfalls wäre auch bei direkter Anregung von TDI keine Emission zu sehen. Es wurden im Rahmen dieses Experiments 368 PN3T-Dyaden in einer Matrix aus PMMA untersucht, wobei für 16% dieser Moleküle das höherfrequente Blinken beobachtet wurde und gleichzeitig ein Zuschalten des Lasers zur Direktanregung von TDI erfolgreich war.

Insgesamt wurden verschiedene charakteristische Antworten auf die Direktanregung von TDI erhalten. Abbildung 5.38 stellt zunächst eine Ausschnitt einer Emissionsintensitätszeitspur dar, in der das gewünschte Experiment erfolgreich durchgeführt wurde. Es zeigen

sich hierbei vier Phasen. Zu Beginn ist die Emission von PDI und von TDI zu sehen. Darauf folgend tritt ein aus-Zustand von TDI auf, in dem PDI das charakteristische höherfrequente Blinkverhalten zeigt. Für dieses Dyade dominieren zunächst die an-Phasen von PDI, sodass nur kurze aus-Zustände beobachtet werden. Das Zuschalten der Direktanregung von TDI führt zu einer Erhöhung der Emissionsintensität im Energiebereich der Emission von TDI, die jedoch deutlich geringer ist als die zu Beginn der Messung registrierte Intensität. Währenddessen setzt sich das höherfrequente Blinken von PDI unverändert fort. Schließlich kehrt der PDI-Chromophor in den Ausgangszustand zurück und zeigt eine stabile Emissionsintensität. Währenddessen ist die Direktanregung von TDI weiterhin aktiv, woraus ein deutlicher Anstieg der Emissionsintensität von TDI resultiert. Beim Abschalten der Direktanregung von TDI weisen beiden Chromophore wieder das ursprüngliche stabile Emissionsverhalten mit gleichem Intensitätsverhältnis wie zum Beginn der Messung auf. Daraus folgt, dass die hohe Intensität von TDI aus einer Kombination der Direktanregung von TDI und der Anregung per Energietransfer von PDI resultiert.



**Abbildung 5.38:** (a) Ausschnitt einer Emissionsintensitätszeitspur von PN3T in PMMA. Während der aus-Phase von TDI mit höherfrequentem Blinken von PDI wird eine direkte Anregung des TDI-Chromophors während des grau hinterlegten Zeitbereichs zugeschaltet. (b) Mittleres Emissionsspektrum im Zeitbereich 9 – 11 s mit unveränderter Emission von PDI und keiner sichtbaren Emission im Spektralbereich von TDI. Im Bereich zwischen 625 – 645 nm zeigt der dichroitische Spiegel keine Transmission, sodass für diesen Bereich kein Emissionsspektrum erhalten wird.

Die geringe Emissionsintensität in Abbildung 5.38(a) im Zeitbereich von  $\sim 9 - 11$  s führt jedoch nicht zu einer im Emissionsspektrum sichtbaren Veränderung. Das entsprechende Emissionsspektrum aus diesem Zeitbereich (Abb. 5.38(b)) zeigt nur die unveränderte Emission von PDI. Trotz der kurzen Phase, in der die zusätzliche Emission bei einer Wellenlänge  $> 650$  nm beobachtet wurde, kann ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um

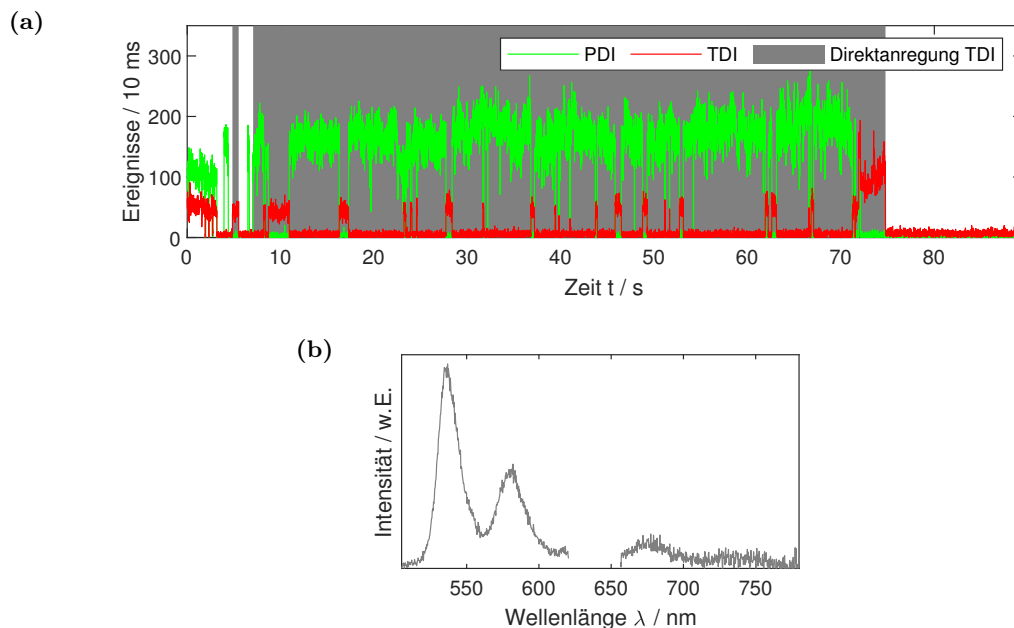
eine schwache Emission des unveränderten TDI-Chromophors handelt. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass die Emission stark bathochrom verschoben ist, und somit zwar von den Einzelphotonendetektoren, nicht jedoch im Detektionsbereich der Emissionsspektren ( $< 780$  nm) erfasst wird.

Ein anderes charakteristisches Beispiel ist in Abbildung 5.39 dargestellt. Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel (Abb. 5.38) wird während der Emission von PDI bei direkter Anregung von TDI zunächst (Zeitbereiche 7 – 8 s, 11 – 16 s, 17 – 23 s, ...) keine signifikante Emission im Spektralbereich  $> 650$  nm erhalten. Sobald jedoch eine aus-Phase von PDI eintritt, kommt es zu einer Anregbarkeit von TDI (Zeitbereiche 8 – 11 s, 16 – 17 s, ...), welche auch im Emissionsspektrum als solches zu identifizieren ist (Abb. 5.39**(b)**). Zum Ende der Phase höherfrequenten Blinkens von PDI, hier vermutlich durch die Bildung eines Photoprodukts, zeigt sich jedoch nochmals ein Anstieg der Emissionsintensität von TDI durch die direkte Anregung. Somit muss während der Phase des höherfrequenten PDI-Blinkens eine effizientere nicht-strahlende Relaxation für TDI vorliegen, welche die Emissionsintensität von TDI signifikant reduziert. Damit kann das vollständige Verschwinden der Emission von TDI während der Emission von PDI in Phasen des höherfrequenten Blinkens durch die vollständige Deaktivierung von TDI erklärt werden. Ebenso kann die reduzierte Emissionsintensität bei direkter Anregung von TDI in den aus-Phasen von PDI auf eine effizientere nicht-strahlenden Relaxation zurückgeführt werden, die erst nach dem Ende einer Phase höherfrequenten Blinkens wieder ihre ursprüngliche Effizienz annimmt.

Zwei weitere Beispiele zeigt Abbildung 5.40. Hieran wird deutlich, dass die direkte Anregbarkeit von TDI während der Phasen des höherfrequenten Blinkens von PDI stark variiert. Während das Beispiel in Abbildung 5.40**(a)** keine sichtbare Emission von TDI trotz direkter Anregung zeigt, ist diese im Beispiel in Abbildung 5.40**(b)** sehr stark ausgeprägt. Auch wenn anfängliche Emissionsintensität im Beispiel in 5.40**(a)** nicht wiederhergestellt wird, kann davon ausgegangen werden, dass kein Photoprodukt von TDI vorliegt, da dieses keinen Einfluss auf die Emission von PDI ausüben sollte, wie von Haase *et al.*[31] beschrieben. Doch selbst im Falle eines solchen Einflusses wäre ein Quenching zu erwarten, jedoch keine ausgeprägte Dynamik von PDI. Auch das Beispiel in 5.40**(b)** zeigt erneut, dass die TDI-Emission zwar deutlich erkennbar ist, jedoch eine effizientere nicht-strahlende Relaxation vorliegen muss, da die Emission am Ende des Blinkens von PDI nochmals ansteigt. Zusätzlich kann nicht ausgeschlossen werden, dass neben der Emission von TDI auch die im Beispiel in 5.40**(a)** zu erkennende zusätzliche Spezies mit einer Emission oberhalb von 780 nm existiert, die ebenfalls eine schwache Emission zeigt und lediglich von der TDI-Emission überdeckt wird.

### **Abhängigkeit vom Matrixmaterial**

In der bereits in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Messreihe mit dem experimentellen Aufbau **M-I** wurde das Phänomen des höherfrequenten Blinkens vom TDI während aus-Phasen

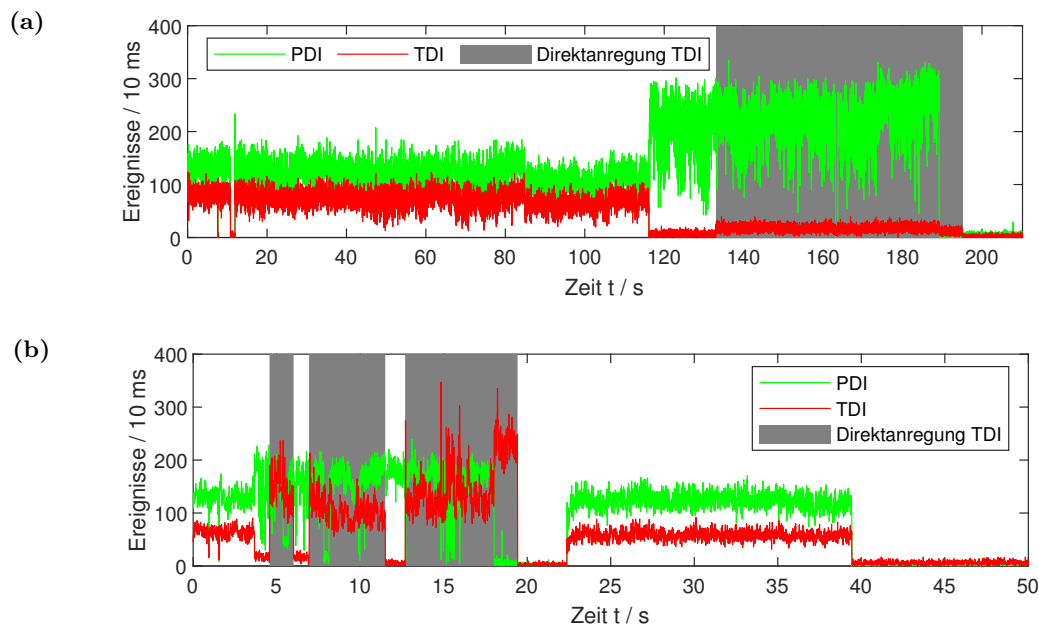


**Abbildung 5.39:** (a) Emissionsintensitätszeitspur einer PN3T-Dyade in einer PMMA-Matrix mit zugeschalteter Direktanregung von TDI (grau hinterlegte Bereiche) während der aus-Phase von TDI mit höherfrequentem Blinken von PDI. Während der aus-Phasen des höherfrequenten Blinkens von PDI ist TDI anregbar, während der an-Phasen jedoch nicht. (b) Mittleres Emissionsspektrum im Zeitbereich 5 – 70s mit spektral unveränderter Emission von PDI und TDI. Letztere stammt aus den kurzen an-Phasen von TDI während der aus-Phasen von PDI. Im Bereich zwischen 625 – 645 nm zeigt der dichroitische Spiegel keine Transmission, sodass für diesen Bereich kein Emissionsspektrum erhalten wird.

von TDI für alle drei untersuchten PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden beobachtet. Hierbei bestand die Matrix, in der die Moleküle eingebettet waren, jedoch aus dem Cycloolefin-Polymer Zeonex anstelle von PMMA, wie bei den in diesem Abschnitt bisher diskutierten Messungen.

Die Tatsache, das Photoblinken auch in Zeonex beobachtet wurde, ist insofern bemerkenswert, da von Haase *et al.*[31] ein Ladungstransfer auf die das Molekül umgebende Polymermatrix als entscheidender Schritt für das Auftreten langer aus-Phasen vorgeschlagen wurde. Im Vergleich zu PMMA oder Polymeren mit aromatischen Gruppen ist für vollständig aliphatische Polymere mit einer deutlich geringeren Injektionswahrscheinlichkeit zu rechnen, ebenso wie mit einem schlechteren Ladungstransport.[149]

Für die Dyaden mit einer, zwei beziehungsweise drei NDI-Einheiten wurde der Effekt des höherfrequenten Blinkens in Zeonex bei 4%, 6% beziehungsweise 7% der Moleküle beobachtet. Dies ist im Vergleich zu 24% bei PN3T in PMMA deutlich reduziert. Die übrigen bisher dargestellten Charakteristika sind dabei jedoch im Rahmen der Fehler unverändert. Da sich bei den hier verglichenen Messungen jedoch auch in der Art der Anregung unterscheidet, sind die unterschiedlichen Anteile nur bedingt miteinander vergleichbar. Für die



**Abbildung 5.40:** Emissionsintensitätszeitspuren einer PN3T-Dyade in einer PMMA-Matrix mit zugeschalteter Direktanregung von TDI (grau hinterlegte Bereiche) während der aus-Phase von TDI mit höherfrequentem Blinken von PDI. Während im Beispiel (a) nur eine geringe jedoch signifikant von Untergrund verschiedene Anregbarkeit sichtbar ist, die im Emissionsspektrum jedoch keinen erkennbaren Beitrag liefert, ist die Anregbarkeit in (b) stark ausgeprägt und es kann das Emissionsspektrum von TDI während dieser Phasen beobachtet werden (Emissionsspektren nicht dargestellt).

Messreihe in PMMA wurde ein Dauerstrichlaser angesetzt, während für die Messreihe in Zeonex ein gepulster Laser zum Einsatz kam. Auch unterschieden sich die Anregungswellenlängen leicht zwischen 470 nm für Zeonex und 488 nm für PMMA.

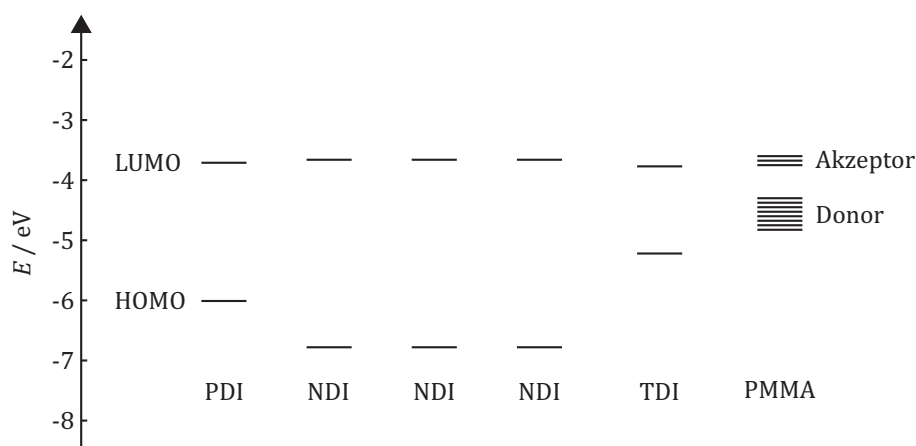
Das seltenere Auftreten des Effekts in Zeonex mit sonst unveränderten Charakteristika könnte darauf hinweisen, dass der Ladungstransfer in die Matrix als initialer Schritt mit geringerer Wahrscheinlichkeit stattfindet. Gleichzeitig ist die höherfrequente Dynamik vermutlich nicht auf die Mobilität der Ladung in der Matrix zurückzuführen, da diese dann ebenfalls verändert sein müsste. Es könnte jedoch ein Ladungstransport entlang des Spacers erfolgen. Dieser liegt für jede Dyade in direkter räumlicher Nähe zu den Chromophoren vor, sodass ein Ladungstransfer möglich ist. Ebenso sind für NDI, insbesondere mit aromatischen Imidsubstituenten, vergleichsweise stabile Radikationen bekannt.[150][151][152]

### Photophysikalisches Modell

Auf Grundlage der beobachteten Phänomene, soll nun ein photophysikalisches Modell für die Beschreibung des höherfrequenten Blinkens von PDI, während der aus-Phasen von TDI, entwickelt werden.



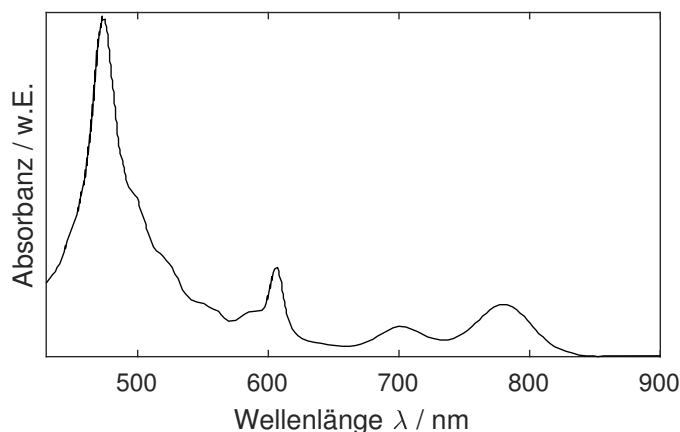
Aufgrund der zeitlichen Dynamik sowie der Reversibilität der auftretenden an- und aus-Zustände ist davon auszugehen, dass die Bildung einer geladenen Spezies am vorliegenden Prozess beteiligt ist. Von Haase *et al.*[31] wurde für Rylendiimide bereits die Möglichkeit einer Ladungsinjektion aus der Matrix diskutiert, jedoch für die dort untersuchten Dyaden als Unwahrscheinlich eingestuft. Bei diesem Prozess wird ein Elektron in das HOMO des Rylendiimidfarbstoffs injiziert, nachdem dieser angeregt wurde. Im Unterschied zu den von Haase *et al.*[31] untersuchten Dyaden, liegt in den hier betrachteten Dyaden ebenfalls NDI als Bestandteil des Spacer vor. NDI bildet im Vergleich zu den übrigen Rylendiimiden stabile Anionen und Dianionen.[150][151][152][153] Ein Energiediagramm der beteiligten Spezies zeigt Abbildung 5.41.



**Abbildung 5.41:** HOMO- und LUMO-Energien von PN3T sowie die Donor und Akzeptorniveaus der Polymermatrix PMMA. Die Energien der Rylendiimide wurden aus [154] entnommen, die von PMMA aus [155].

Entsprechend der Stabilität seiner Anionen wird im Folgenden ein Modell für das höherfrequente Blinken vorgestellt, das mit der Bildung eines Radikalanions von NDI durch einen Elektronentransfer vom zuvor angeregten PDI beginnt. Ein anschließender Ladungstransfer von der Matrix auf die Dyade erklärt dann die Abhängigkeit der Häufigkeit des Phänomens vom Matrixmaterial (s. 5.2.4.1). Das entstandene NDI-Radikalanion zeigt ein breites Absorptionsspektrum vom nahen UV- bis in den nahen IR-Bereich (Abb. 5.42).[150][153] Gleichzeitig ist von diesem Radikalanion keine oder höchstens eine schwache Emission zu erwarten, wodurch es als Energietransferakzeptor und somit als Quencher von PDI und TDI auftreten kann. Eine schwache Emission des Ions könnte jedoch für die geringe Emissionsintensität oberhalb von 780 nm verantwortlich sein, die bei versuchter direkter Anregung von TDI häufig zu beobachten war (Abb. 5.38 und 5.40).

Das Modell ist in Abbildung 5.43 illustriert. Zunächst findet eine Anregung von PDI statt, auf die ein Elektronentransfer von PDI auf eine der NDI-Einheiten im Spacer folgt (Schritt ①). Da die LUMOs der Rylendiimide eine nahezu identische Energie aufwei-



**Abbildung 5.42:** Absorptionsspektrum des Radikalanions von NDI. Digitalisiert aus [153].

sen, ist der Ladungstransfer energetisch möglich (Abb. 5.41). Es ist davon auszugehen, dass die Ladung über die NDI-Einheiten delokalisiert ist beziehungsweise schnell zwischen den NDI-Einheiten übertragen wird, sodass das Modell unabhängig von der Anzahl der NDI-Einheiten im Spacer der Dyaden von einer NDI-Gesamteinheit ausgeht. In diesem Zustand befindet sich die gesamte Dyade in einem aus-Zustand, da PDI im geladenen Zustand nur im Wellenlängenbereich von 550 – 620 nm mit einem Maximum bei  $\approx 590$  nm absorbiert[31] und somit durch die eingesetzten Anregungswellenlängen von  $\approx 480$  nm nicht anregbar ist. Es ist nun möglich, dass es zum entgegengesetzten Prozess kommt, bei dem das Elektron von NDI zurück auf PDI übertragen wird, sodass wieder die ungeladene Dyade vorliegt. Dieser Prozess ist mit gestrichelten Pfeilen in Abbildung 5.43 eingezeichnet. Je nach Zeitskala dieses Elektronentransfers ist der aus-Zustand kaum zu bemerken oder entspricht dem typischen Potenzgesetz-Blinken durch Elektronentransfer in die Matrix und ist von diesem nicht zu unterscheiden (Beispiel: Abb. 5.31).

Zum höherfrequenten Blinken führt jedoch die Neutralisierung der Ladung von PDI nach dem initialen Schritt durch eine Ladungsinjektion aus der Matrix (Schritt ②). Diese ist in das HOMO von PDI energetisch möglich, wie das Energiediagramm in Abbildung 5.41 zeigt. Nun ist ein Elektronentransfer von TDI auf das bereits geladene NDI-Radikalanion möglich, sodass das NDI-Dianion und das TDI-Radikalkation entstehen (Schritt ③). In diesem Zustand tritt nun die aus-Phase von TDI ein, da das Radikalkation weder per Energietransfer angeregt werden kann noch emittiert. Auch eine Emission des TDI-Radikalkations nach einer möglichen direkter Anregung findet nicht statt, wie experimentell beobachtet wurde. Eine der Ladungen kann nun zwischen PDI und NDI schnell ausgetauscht werden. Dies führt zum höherfrequenten Blinken, da PDI nur dann emittiert, wenn es ungeladen ist und nicht als Radikalanion vorliegt (Schritt ④). Da TDI weiterhin als Radikalkation vorliegt, ist die maximale Emissionsintensität von PDI erhöht, da TDI in diesem Zustand nicht als Akzeptor des Energietransfers fungieren kann. Letzteres

kann aufgrund der spektroskopischen Ähnlichkeiten zwischen PDI und TDI auf Basis des Absorptionsspektrums des PDI-Radikalkations<sup>[31]</sup> abgeschätzt werden, auch wenn das Absorptionsspektrum für das TDI-Radikalkation nicht bekannt ist. Aus dem Vergleich beider Substanzen ist zu erwarten, dass das TDI-Radikalkation etwa im Wellenlängenbereich von 680 – 750 nm absorbiert, sodass ein vernachlässigbarer spektraler Überlapp zur Emission von PDI existiert, wodurch dann auch kein Energietransfer möglich ist.

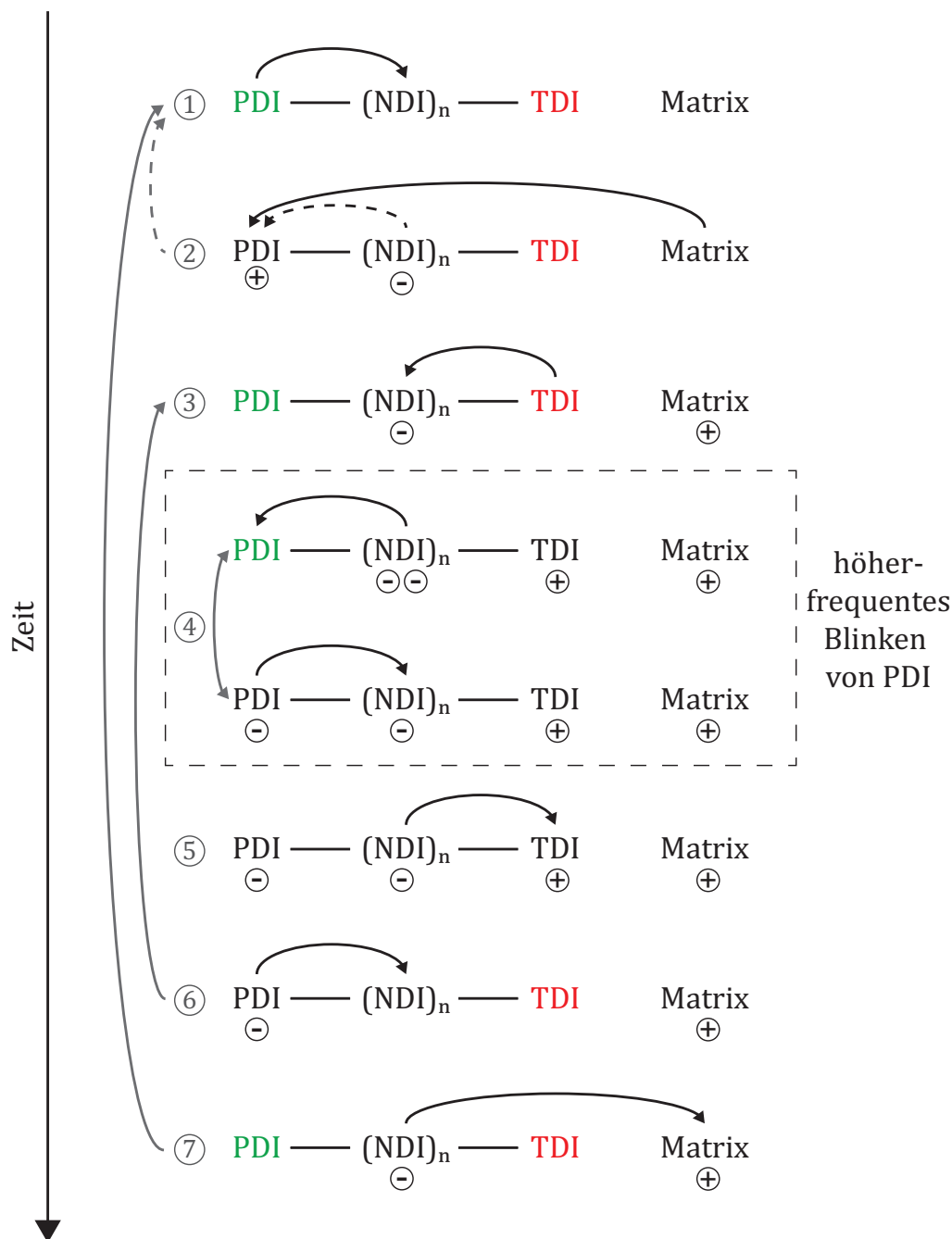
Dieser schnelle Ladungsaustausch kann dadurch beendet werden, dass beim Vorliegen des PDI- und des NDI-Radikalanions das NDI-Radikalanion das TDI-Radikalkation neutralisiert (Schritt ⑤). PDI bleibt so geladen und ist inaktiv, gleichzeitig wird TDI anregbar. Die Intensität der Emission von TDI könnte dabei durch Energietransfer zum Radikalanion von PDI verringert werden. Diese Anregbarkeit von TDI wurde experimentell ebenfalls beobachtet (s. 5.2.4.1 und Abb. 5.39).

Es kann nun ein Ladungstransfer vom PDI-Radikalanion auf das dann ungeladene NDI erfolgen (Schritt ⑥), womit der Zyklus entweder zu Schritt ③ zurückkehrt, sodass erneut eine Phase höherfrequenten Blinkens folgt oder die Ladung kann mit dem weiterhin vorhandenen Loch in der Matrix rekombinieren (Schritt ⑦), sodass erneut die ungeladene Dyade vorliegt. Diese Neutralisation der Matrix ist energetisch ebenfalls direkt ausgehend vom PDI-Radikalanion in Schritt ⑥ möglich. Zu einem späteren Zeitpunkt kann der gesamte Zyklus beginnend bei Schritt ① erneut auftreten.

Das vorgestellte Modell mit den verschiedenen Elektronentransferprozessen ist mit einer Reihe von Annahmen kompatibel mit den experimentellen Beobachtungen. Die nicht vorhandenen spektralen Veränderungen können dadurch erklärt werden, dass die geladenen Spezies nicht emittieren. Die zeitliche Dynamik mit einem einfachen Modell aus an- und aus-Zustand ist kompatibel mit dem Ladungstransfer zwischen zwei Einheiten der Dyade. Ebenso kann die Reversibilität, die intermittierende Anregbarkeit von TDI sowie die Abhängigkeit vom Matrixmaterial im Rahmen des Modells erklärt werden.

#### 5.2.4.2 Stückweise konstante oder instabile Emissionsintensitäten

Neben den bisher illustrierten Intensitätsfluktuationen wurden mit dem experimentellen Aufbau **M-I** in der bereits unter 5.2.1 beschriebenen Messreihe an allen drei PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden weitere charakteristische Veränderungen der Emissionsintensität beobachtet. Diese sollen im Folgenden exemplarisch dargestellt werden. Eine Zusammenstellung der jeweiligen Häufigkeiten der vorgestellten charakteristischen Intensitätsverläufe zeigt Tabelle 5.9 am Ende des Abschnitts. Zur besseren Vergleichbarkeit der dargestellten Beispiele werden die Messungen an Beispielen von PN3T in Zeonex diskutiert. Alle hier berücksichtigten Moleküle zeigen lediglich Änderungen in Emissionsintensität und Fluoreszenzlebenszeiten, die ermittelten Verteilungen der spektralen Lagen und Halbwertsbreiten



**Abbildung 5.43:** Illustration des zeitlichen Ablaufs der Elektronentransferprozesse die zum höherfrequenten Blinken von PDI während aus-Phasen von TDI in Phase ④ (gestrichelter Kasten) führen. Elektronentransfers sind durch schwarze Pfeile dargestellt. Emissionsfähige Chromophore sind entsprechend ihrer Emissionsfarbe gekennzeichnet, nicht emissionsfähige Chromophore sind in schwarz dargestellt. Mögliche Sprünge im zeitlichen Verlauf zwischen den Phasen sind durch graue Pfeile markiert. Die gestrichelten Pfeile stellen einen alternativen Pfad dar, der nicht zum höherfrequenten Blinken, sondern zum einfachen Photoblinken der Dyade führt. Eine detaillierte Beschreibung der Phasen ① – ⑦ findet sich im Text.

der Emissionsbanden der einzelnen Moleküle eines Typs unterscheiden sich nicht von denen der Dyaden, die stabile Emissionsintensitäten bis zum Photobleichen aufweisen (s. 5.2.1).

Um die Intensitätsveränderungen zu charakterisieren, wurde neben der Emissionsintensität auch der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzlebenszeit berücksichtigt. Hierbei wurde pro festem Zeitintervall die mittlere Photonenanwartszeit ermittelt und daraus eine Zeitspur gebildet. Zur Untergrundkorrektur wurde pro Zeitintervall ein mit dem jeweiligen SNR gewichteter Mittelwert der gleichverteilten Anwartszeiten der Rauschphotonen subtrahiert und der korrigierte Wert reskaliert. Der zeitliche Verlauf der Photonenanwartszeiten wird in den folgenden Abbildungen für aus-Phasen der Emission nicht dargestellt, da der ermittelte Wert für diese Zeitbereiche keine Aussagefähigkeit besitzt und stark fluktuiert, was zu unübersichtlichen Abbildungen führt.

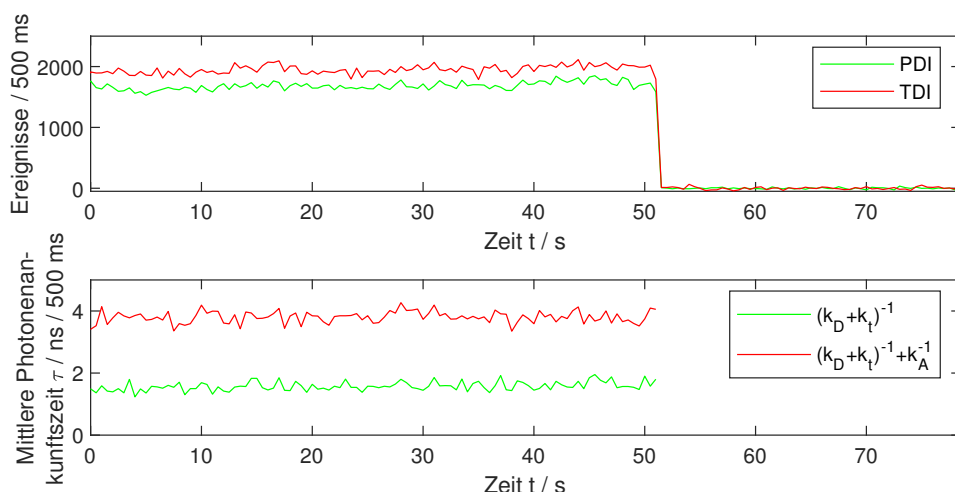
Da die Anregung von PDI direkt und die von TDI per Energietransfer erfolgte, ergibt sich der Erwartungswert der mittleren Photonenanwartszeiten für PDI zu  $\bar{\tau}_{\text{PDI}} = (k_{\text{D}} + k_{\text{ET}})^{-1}$  und für TDI gemäß Gleichung 2.53 zu  $\bar{\tau}_{\text{TDI}} = (k_{\text{D}} + k_{\text{ET}})^{-1} + (k_{\text{A}})^{-1}$ . Entsprechend ist zu erwarten, dass die mittlere Photonenanwartszeit der Emission von TDI stets über der von PDI liegt. Die hier berechneten mittleren Photonenanwartszeiten unterscheiden sich von den durch Anpassung der Zerfallskurven ermittelten Lebenszeiten (s. 5.1.2) dadurch, dass die Instrumentenfunktion bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde und die Datengrundlage pro Messpunkt signifikant reduziert ist.

### Stabile Emissionsintensität und Photoblinken

Die Abbildungen 5.44 und 5.45 stellen nochmals die bereits in den vorangegangenen Auswertungen berücksichtigten Fälle exemplarisch dar.

Abbildungen 5.44 zeigt eine Zeitspur mit konstanten Emissionsintensitäten für beide Chromophore. Mit dem Photobleichen des Donors PDI sinkt die Emissionsintensität instantan auf das Untergrundniveau ab. Die Zeitspur der mittleren Photonenanwartszeiten zeigt ebenfalls einen im Rahmen der Messgenauigkeit konstanten Wert für beide Chromophore. Es zeigt sich, dass sowohl das Intensitätsverhältnis als auch die Lebenszeiten den Energietransfer repräsentieren. Die vergleichbaren Emissionsintensitäten von Donor und Akzeptor spiegeln sich in vergleichbaren Lebenszeiten  $\tau_{\text{DA}} = (k_{\text{D}} + k_{\text{ET}})^{-1}$  und  $\tau_{\text{A}} = k_{\text{A}}^{-1}$  wider, da die Rate  $k_{\text{ET}}$  nicht dominiert. Da die Lebenszeit des Donors sowohl in der Photonenanwartszeit von Donor als auch von Akzeptor enthalten ist, ist letztere ungefähr doppelt so groß.

Abbildungen 5.45 zeigt ebenfalls ein Beispiel für konstante Emissionsintensitäten und konstante mittlere Photonenanwartszeiten von PDI und TDI. Diese sind jedoch durch synchrones Photoblinken beider Chromophore unterbrochen. Da nur PDI direkt angeregt wird, ist davon auszugehen, dass dieses in einen Dunkelzustand übergeht, der entweder nicht mehr angeregt werden kann oder weder Emission noch Energietransfer zu TDI zeigt.



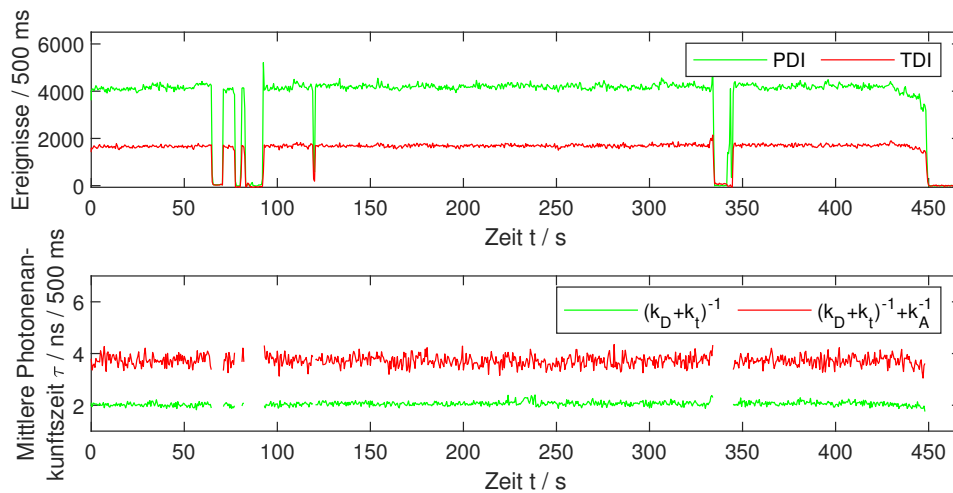
**Abbildung 5.44:** Emissionsintensitätszeitspur einer PN3T-Dyade in Zeonex mit stabilem Emissionsintensitätsniveau für beide Chromophore. Ebenso ändern sich die mittleren Photonenankunftszeiten im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Zeit nicht. Auch ist die mittlere Photonenankunftszeit für TDI wie erwartet größer als für PDI, da die Anregung per Energietransfer stattfindet.

Haase *et al.*[31] postulieren für diese Zustände die Bildung des Radikalkations vom PDI unter Abgabe eines Elektrons an die Matrix in der Umgebung. Wie bereits unter 5.2.4.1 diskutiert, führt auch der Elektronenübertrag zu den NDI-Einheiten im Spacer (Abb. 5.43) zu einem identischen Verhalten. Es zeigt sich an diesem Beispiel darüber hinaus auch der generelle Zusammenhang zwischen dem Rauschen der mittleren Photonenankunftszeiten und der Emissionsintensität. Dieser Zusammenhang resultiert aus der unterschiedlichen Anzahl von Photonen, die zur Mittelwertbildung herangezogen werden können. Im dargestellten Beispiel ist der Rauschpegel der Photonenankunftszeiten ausgehend vom intensiveren Intensitätssignal vom PDI geringer, für TDI im umgekehrten Fall größer.

### Stückweise konstante Emissionsintensität

Die folgenden Beispiele zeigen jeweils Emissionsintensitätszeitspuren, die mehrere Zeitbereiche konstanter Emissionsintensität aufweisen, zwischen denen abrupte Übergänge stattfinden. Häufig ändert sich bei einem solchen Übergang zwischen den stückweise konstanten Intensitätsniveaus die Emissionsintensität beider Chromophore synchron, seltener bleibt die Emissionsintensität einer der beiden Chromophore gleich, während sich die des anderen Chromophors ändert. Dieses charakteristische Verhalten mit stückweise konstanter Intensität gliedert sich weiter in drei Subtypen, die sich anhand des Verlaufs der mittleren Photonenankunftszeiten unterscheiden. Hierbei sind diese entweder über die gesamte Messdauer konstant, ändern sich nur mit manchen Intensitätsänderungen oder verändern sich synchron mit den Intensitätsänderungen.

Abbildung 5.46 zeigt zunächst ein Beispiel, bei dem sich die mittleren Photonenankunftszeiten im Rahmen der Messgenauigkeit nicht ändern, während signifikante Änderungen der

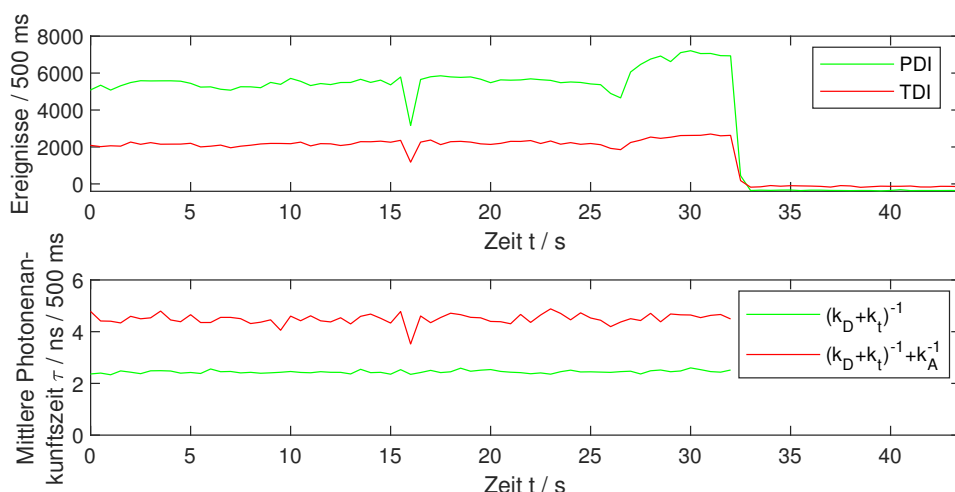


**Abbildung 5.45:** Emissionsintensitätszeitspur einer PN3T-Dyade in Zeonex mit von synchro-nem Blinken beider Chromophore unterbrochener konstanter Emissionsintensität. Die Photonenan-kunftszeit in den aus-Phasen ist nur vom Rauschen bestimmt und wird ausgeblendet, damit die Abbildung übersichtlich bleibt.

Emissionsintensität zu beobachten sind. Aus den konstanten mittleren Photonenan-kunftszeiten kann direkt geschlossen werden, dass sich die Effizienz des Energietransfers trotz Intensitätsänderung der Emission nicht ändert. Dies zeigt sich ebenfalls daran, dass sich das Verhältnis der Emissionsintensitäten in den verschiedenen Zeitbereichen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheidet.

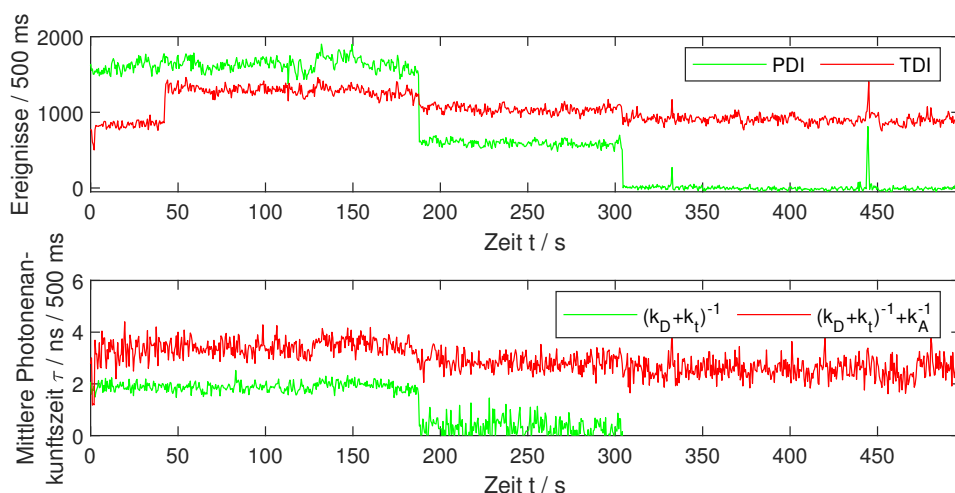
Darüber hinaus zeigen die konstanten mittleren Photonenan-kunftszeiten ebenfalls, dass kein Quencher oder eine Veränderung in der Umgebung zu einer Änderung der nicht-strahlenden Rate geführt hat, da dies eine Änderung der Fluoreszenz-Lebenszeiten zur Folge hätte. Die Änderung der Intensitäten kann möglicherweise auf eine Änderung der Anregungsrate zurückgeführt werden. Diese könnte apparativ bedingt sein, was jedoch aufgrund der abrupten Änderung unwahrscheinlich ist. Ebenso ist eine Änderung der lokalen Umgebung oder eine Reorientierung der gesamten Dyade als Ursache möglich. Im Falle der Änderung der lokalen Umgebung ändert sich die Anregungsrate zum Beispiel durch eine geringe Verschiebung des Absorptionsspektrum. Im Falle der Orientierungsänderung wird das Übergangsdipolmoment der Absorption beziehungsweise Emission bezüglich des anregenden Feldes bewegt, wodurch die Anregungsrate ebenfalls steigen oder sinken kann. Eine Reorientierung der gesamten, in einer festen Matrix eingebetteten Dyade ist jedoch unwahrscheinlich, wodurch die Änderung der lokalen Umgebung als wahrscheinlichste Ursache bleibt.

Abbildung 5.47 zeigt hingegen ein Beispiel, in dem sich die mittleren Photonenan-kunftszeiten teilweise mit der Intensität verändern. Da sich die Emission beider Chromophore in manchen Zeitbereichen unabhängig voneinander verändert, könnte sowohl eine Reori-



**Abbildung 5.46:** Emissionsintensitätszeitspur einer PN3T-Dyade in Zeonex mit stückweise konstanter Emissionsintensität beider Chromophore. Die Veränderung der Emissionsintensität bei  $t = 27\text{s}$  führte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht zu Änderungen der mittleren Photonenan- kunftszeiten.

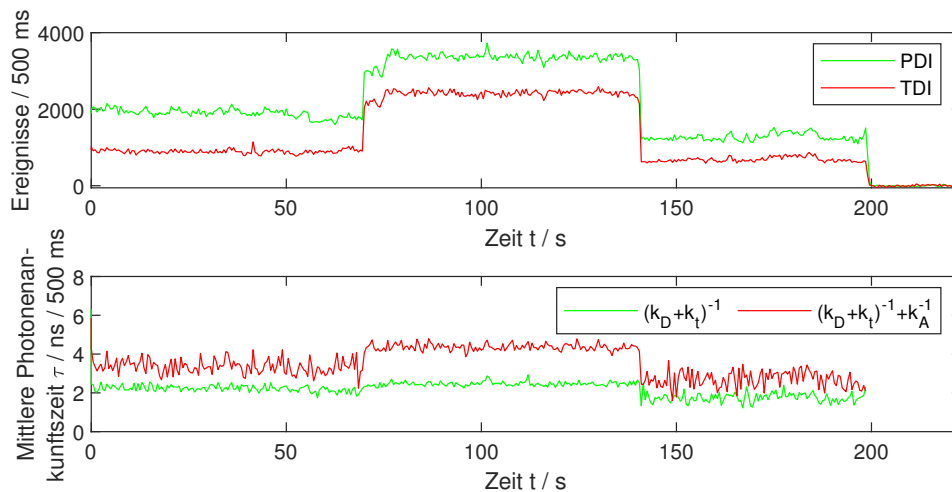
entierung eines Teils der Dyade, etwa eines Substituenten, als auch eine Veränderung der Übergangsraten eine Erklärung für dieses Verhalten liefern. So kann die nicht-strahlende Rate sowohl durch eine Änderung der lokalen Umgebung als auch durch einen Quencher wie Sauerstoff zunehmen. Die Zunahme der nicht-strahlenden Rate ist mit der beobachteten Verringerung der mittleren Photonenan- kunftszeit mit der Emissionsintensität kom- patibel.[156]



**Abbildung 5.47:** Emissionsintensitätszeitspur einer PN3T-Dyade in Zeonex mit stückweise konstanter Emissionsintensität beider Chromophore. Nur manche der Intensitätsänderungen führen zu Änderungen der mittleren Photonenan- kunftszeit, wobei nicht immer beide Chromophore beein- flusst werden.



Auch die in Abbildung 5.48 gezeigten synchronen Änderungen von Emissionsintensitäten und mittleren Photonankunftszeiten könnten auf zusätzliche beziehungsweise wegfallende nicht-strahlende Relaxationspfade oder eine Reorientierung eines Teils der Dyade zurückgeführt hinweisen. In diesem Fall werden jedoch beide Chromophore gleichermaßen beeinflusst. Für die Änderung der photophysikalischen Raten spricht, dass mit der Emissionsintensität die mittlere Photonankunftszeit gleichläufig zu- beziehungsweise abnimmt.



**Abbildung 5.48:** Emissionsintensitätszeitspur einer PN3T-Dyade in Zeonex mit stückweise konstanter Emissionsintensität beider Chromophore und synchroner Veränderung der mittleren Photonankunftszeiten. Eine Zunahme der Emissionsintensitäten führt auch zu einer Zunahme der mittleren Photonankunftszeiten und umgekehrt.

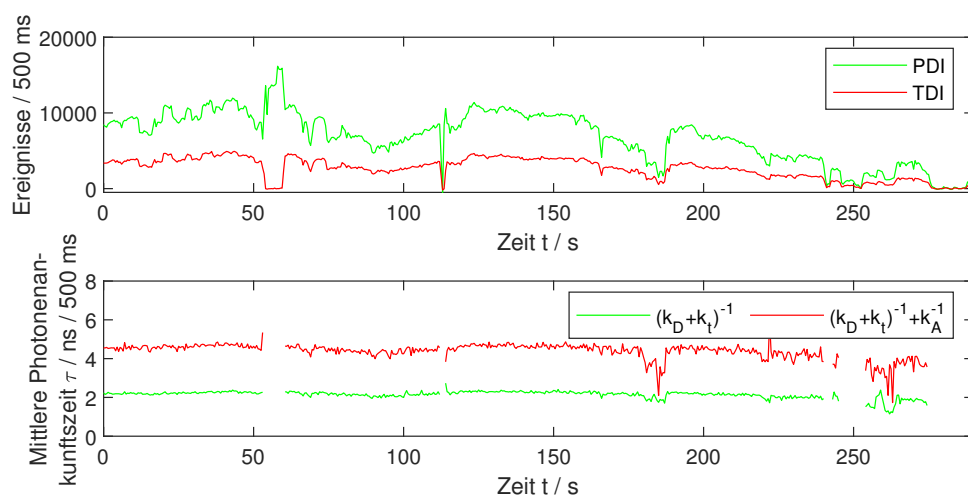
### Instabile Emissionsintensität

Neben Fällen mit stückweise konstanten Emissionsintensitäten wurden auch Fälle beobachtet, in denen die Emissionsintensität instabil ist, und kein konstantes Niveau für einen längeren Zeitraum besteht. Es wurden sowohl Fälle beobachtet, für die sich die mittleren Photonankunftszeiten kaum ändern und ebenso Fälle, in denen sich sowohl die Emissionsintensität als auch die mittleren Photonankunftszeiten stark ändern.

Das in Abbildung 5.49 dargestellte Beispiel zeigt einen Fall mit instabiler Emissionsintensität, jedoch nur geringen Änderungen der mittleren Photonankunftszeiten. Lediglich während Zeitbereichen, die dem Blinken ähneln, ändert sich auch die mittlere Photonankunftszeit. Die konstante Änderung des Signalpegels führt zusätzlich zu einer sichtbaren Variation des Rauschpegels in der Zeitspur der mittleren Photonankunftszeiten.

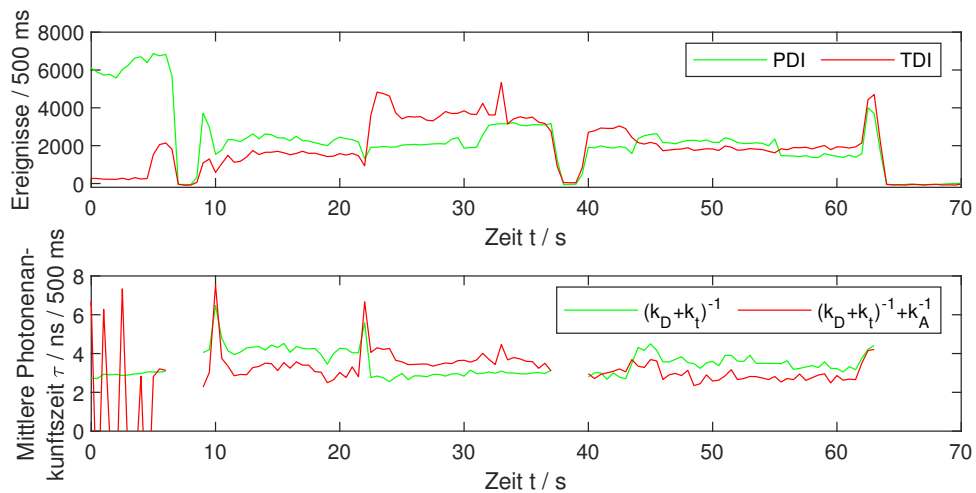
Aufgrund der stabilen mittleren Photonankunftszeiten können die Intensitätsfluktuationen nicht durch eine Veränderung der nicht-strahlenden Rate erklärt werden, da diese sich in den Photonankunftszeiten niederschlagen würde. Da sich die Energietransfereffizienz kaum ändert und die Emissionsintensitäten von PDI und TDI über weite Zeitbereiche synchron verlaufen, ist davon auszugehen, dass die Ursache der Intensitätsfluktuationen

hauptsächlich den Donor PDI beeinflusst, da nur dieser angeregt wird. Dabei könnten entweder eine schnelle Änderung der Anregungsrate sowie Prozesse, die zu einem kurzzeitigen vollständigen Quenchen der Fluoreszenz von PDI führen, den beobachteten Verlauf erklären. Dafür kommen zum Beispiel reversible Ladungstrennungen, analog zur Diskussion unter 5.2.4.1, in Betracht. Ist die Geschwindigkeit der Ladungstrennung und Rekombination dabei größer als die Zeitauflösung der Intensitätszeitspuren, würden nur Intensitätsänderungen und kein Blinken beobachtet.[31][157]



**Abbildung 5.49:** Emissionsintensitätszeitspur einer PN3T-Dyade in Zeonex mit instabiler Emissionsintensität vom PDI und TDI. Die mittleren Photonenankunftszeiten beider Chromophore hingegen sind mit veränderlichem Rauschpegel größtenteils stabil und ändern sich nur während der blinkartigen Zeitbereiche bei  $t = 175 - 185$  s und  $t = 260 - 280$  s signifikant.

Für das in Abbildung 5.50 dargestellte charakteristische Beispiel sind sowohl die Emissionsintensitäten als auch die mittleren Photonenankunftszeiten instabil und ändern sich signifikant und häufig. Dieses Verhalten könnte beispielsweise durch eine häufige Veränderung der nicht-strahlenden Rate erklärt werden, die sowohl die Emissionsintensität als auch die mittlere Photonenankunftszeit beeinflussen würde. Dazu passt, dass die Richtung der Emissionsintensitätsänderungen in der Regel der Richtung der Änderung der mittleren Photonenankunftszeit entspricht. Als Ursache für diese Veränderung kommen auch hier eine Veränderung der lokalen Umgebung oder ein Quencher in Betracht. Zusätzlich ist jedoch zu bemerken, dass für einige Zeitbereiche die mittlere Photonenankunftszeit von PDI die von TDI übersteigt, was aufgrund der Anregung von TDI durch Energietransfer physikalisch nicht sinnvoll ist. Dies könnte zum Beispiel auf eine Veränderung des Systems zurückzuführen sein, die eine direkte Anregung von TDI ermöglicht.



**Abbildung 5.50:** Emissionsintensitätszeitspur einer PN3T-Dyade in Zeonex mit instabiler Emissionsintensität und gleichzeitig instabiler mittlerer Photonenankunftszeit für beide Chromophore. Es wurden mehrere Zeitbereiche beobachtet, in denen die mittlere Photonenankunftszeit von PDI die von TDI übersteigt ( $t = 11 - 22$  s und  $t = 44 - 62$  s, was im Rahmen der Anregung von TDI per Energietransfer von PDI physikalisch nicht sinnvoll ist).

### Vergleich der Emissionsintensitätsfluktuationen

In Tabelle 5.9 sind die relativen Anteile der verschiedenen charakteristischen Typen von Intensitäts- und Photonenankunftszeitfluktuationen für die Dyaden abhängig von der Anzahl von NDI-Einheiten dargestellt.

Insgesamt zeigen sich kaum systematische Abweichungen oder Trends beim Vergleich der verschiedenen Dyaden. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, wenn die beobachteten Änderungen hauptsächlich auf die Veränderung der Photophysik von PDI und TDI zurückzuführen sind. Diese Änderungen könnten mit einer Veränderung der räumlichen und elektronischen Struktur der Matrix oder durch die Anwesenheit eines Quenchers erklärt werden. Beide Phänomene sind nicht von der Anzahl der Wiederholeinheiten von NDI im Spacer der Dyaden, sondern vom Matrixmaterial beziehungsweise vom Quencher abhängig.

Die Zunahme von Dyaden mit instabilem Intensitätsverlauf und gleichzeitig instabilem Photonenankunftszeitverlauf mit der Anzahl der NDI-Einheiten könnte möglicherweise auf die Beteiligung von geladenen Zuständen und Ladungstrennung hinweisen, da bereits unter 5.2.4.1 die Beteiligung der NDI-Einheiten an solchen Prozessen diskutiert wurde. Für das Potenzgesetz-Blinken der gesamten Emissionsintensität beider Chromophore ausgehend von der Deaktivierung von PDI bei konstantem Verlauf der mittleren Photonenankunftszeiten, welches ebenfalls mit geladenen Zuständen der Chromophore erklärt wird, ist ein solcher Trend hingegen nicht zu beobachten.

Dass es keine starken Trends in Abhängigkeit der Anzahl der NDI-Einheiten gibt, weist ebenfalls darauf hin, dass eine Reorientierung der gesamten Dyade unwahrscheinlich ist.

**Tabelle 5.9:** Anteil der verschiedenen Verläufe von Intensität und mittlerer Photonenankunftszeit für die PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden mit unterschiedlicher Anzahl von NDI-Einheiten.

Art des Intensitätsverlaufs	PN1T	PN2T	PN3T
konstant in $I$ und $\tau$	26%	19%	32%
blinkend in $I$ konstant in $\tau$	22%	16%	18%
stückweise konstant in $I$ konstant in $\tau$	12%	10%	4%
stückweise konstant in $I$ teilweise konstant in $\tau$	18%	24%	16%
stückweise konstant in $I$ und $\tau$	14%	15%	14%
instabil in $I$ konstant in $\tau$	2%	8%	5%
instabil in $I$ und $\tau$	6%	8%	11%

Sollte eine solche Reorientierung auftreten, wäre zu erwarten, dass diese für kleinere Dyaden häufiger ist. Da die Dyaden jedoch in einer festen Matrix vorliegen, ist davon auszugehen, dass sich höchstens einzelne Substituenten umorientieren, was wiederum unabhängig von der Größe der Dyade wäre.

Insgesamt sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Dyaden gering. Es zeigt sich allerdings, dass für einen überwiegenden Teil der Moleküle Veränderungen von Emissionsintensitäten beziehungsweise Fluoreszenz-Lebenszeiten während der Messung auftreten. Da beide Größen für die Bestimmung der Energietransfereffizienz eingesetzt werden, müssen diese Effekte für eine entsprechende Auswertung berücksichtigt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Energietransfereffizienzen wurden daher nur für Fälle konstanter Intensität und mittlerer Photonenankunftszeiten während der Emissionsphasen der Dyaden ermittelt (s. 5.2.2).

# 6

## Mn<sup>2+</sup>-dotierte II-VI-Halbleiternanokristalle

---

Die spektroskopischen Untersuchungen von Mn<sup>2+</sup>-dotierten II-VI-Halbleiternanokristallen werden in diesem Kapitel dargestellt. Es wurden Kern-Schale-Halbleiternanokristalle der Strukturen CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS, CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS und CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS mit Durchmessern zwischen 3.2 – 4.0 nm charakterisiert (s. 4.2). Zuerst werden die Ergebnisse der Charakterisierung der Nanokristalle (NCs) im Ensemble diskutiert. Dies umfasst die spektrale Charakterisierung in Lösung sowie die Untersuchung der Photolumineszenz-Zerfallskurven. Darauf folgend werden die Ergebnisse der Untersuchung einzelner NCs mittels Einzelpartikelspektroskopie und -mikroskopie vorgestellt. Diese beinhalten sowohl die spektralen Charakteristika der Photolumineszenz (PL) als auch die PL-Zerfallskurven. Hierbei wird insbesondere die Emission der NC-Exzitonen von der der Mn<sup>2+</sup>-Ionen der Dotierung unterschieden. Es werden jeweils die für das Ensemble bestimmten Eigenschaften mit denen einzelner NCs verglichen.

### 6.1 Spektroskopische Ensemblecharakterisierung

Um die photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten NCs unterschiedlicher Strukturen zu charakterisieren und zu vergleichen, wurden von allen Proben Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung aufgenommen. Ebenso wurden exemplarisch die PL-Lebenszeiten der CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs sowohl für die exzitonische Emission als auch für die Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen untersucht. Die dazu eingesetzten experimentellen Aufbauten sind unter 3.1 beschrieben, während die Probenpräparation in Abschnitt 4.2 dargestellt ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und die daraus abgeleiteten Charakteristika werden in diesem Abschnitt dargestellt.

Die dargestellten Absorptions- und Emissionsspektren wurden von \_\_\_\_\_ im Rahmen der Kontrolle der Synthese der NCs aufgenommen und zur weiteren Auswertung zur Verfügung gestellt. Die Messungen der PL-Zerfallskurven wurden von \_\_\_\_\_ im Rahmen eines Forschungsmoduls im Masterstudium Chemie durchgeführt.

### 6.1.1 Spektrale Charakterisierung

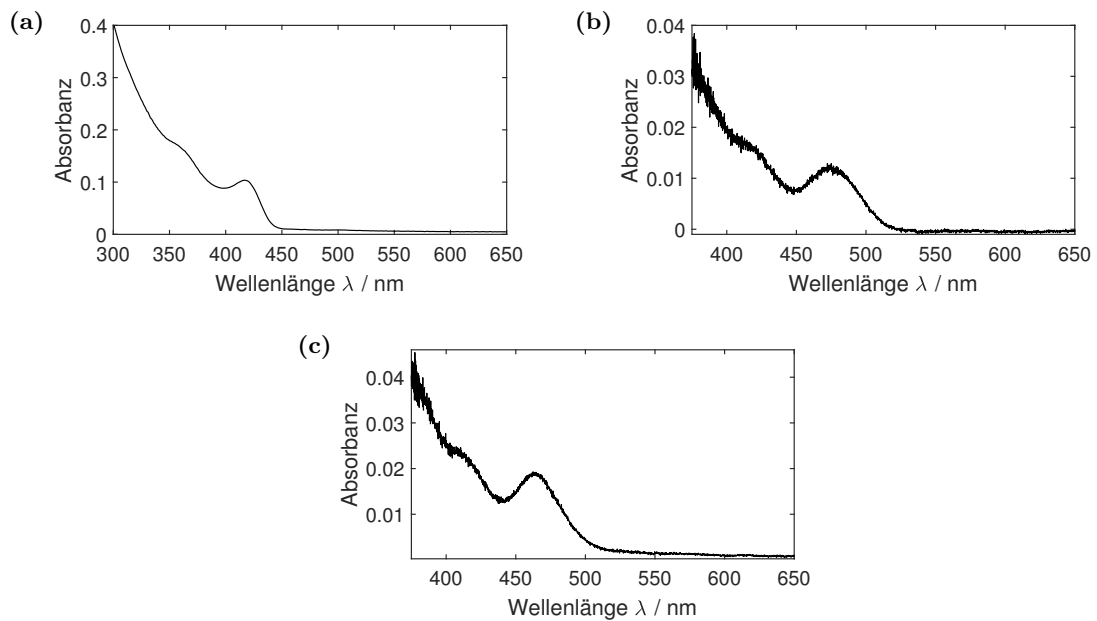
Die Konzentrationen der Stammlösungen der NCs in *n*-Hexan beziehungsweise Toluol waren nicht genau bekannt. Die unter 4.2 angegebenen Konzentrationen basieren auf den Absorptionsspektren der Kristallkerne vor deren Beschichtung, die während der Synthese als Zwischenprodukt erhalten werden. Somit können diese Konzentrationen nur unter Annahme vernachlässigbarer Verluste während der weiteren Synthese auf die untersuchten Stammlösungen übertragen werden. Diese Annahme ist jedoch aufgrund der durchgeführten Filter- und Aufreinigungsschritte nur eine grobe Näherung, weshalb die Konzentrationen nicht genau bekannt und die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten nicht möglich ist. Da auch keine Kalibrationskurve der Konzentration für die Kern-Schale-NCs vorliegt, wie es für die Kristallkerne der Fall ist, wird im Folgenden lediglich die Absorbanz der Proben betrachtet.

Für die PL-Spektren sowie die PL-Zerfallskurven sind die genauen Konzentrationen der Stammlösungen ohnehin nicht entscheidend, solange durch eine ausreichende Verdünnung Aggregations- sowie Reabsorptionseffekte vernachlässigt werden können. Dies ist, basierend auf der Absorbanz der Proben, für alle untersuchten Stammlösungen der Fall.

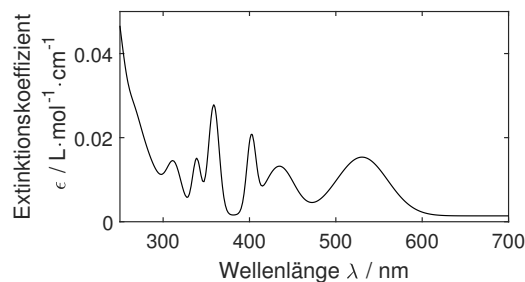
#### 6.1.1.1 Absorptionsspektren

In den in Abbildung 6.1 dargestellten Absorptionsspektren der verschiedenen NCs sind die elektronischen Übergänge des jeweils aktiven Halbleitermaterials CdS beziehungsweise CdSe eingebettet in ZnS zu erkennen. Hierbei zeigt sich die typische Struktur von Typ-I Kern-Schale-NCs. Die bandkantennahen Elektronen-Loch-Zustände weisen ein Kontinuum mit zwei erkennbaren Maxima und einem darauffolgenden Anstieg der Absorbanz bei niedrigeren Wellenlängen auf.[158][159, S. 47 – 56]

Darüber hinaus zeigen die Absorptionsspektren keine Banden, die den Übergängen der Mn<sup>2+</sup>-Ionen zugeordnet werden können. Das Absorptionsmaximum von Mn<sup>2+</sup>-Ionen in einer ZnS-Schicht wird bei  $\approx 575$  nm erwartet.[53] Die Beobachtung dieser Absorptionsbande ist jedoch aufgrund der um einen Faktor von  $\approx 10^5$  geringeren Extinktionskoeffizienten dieser Übergänge im Vergleich zu denen der NCs auch nicht zu erwarten.[53][160] Als Referenz zeigt Abbildung 6.2 das Absorptionsspektrum von Mn<sup>2+</sup>-Ionen aus MnCl<sub>2</sub> in wässriger Lösung. Auch hier zeigt sich der äußerst geringe Extinktionskoeffizient. Die geringe Absorption hat ihre Ursache in der für den Übergang erforderlichen Symmetrieänderung der Orbitale sowie der ebenfalls nötigen Multiplizitätsänderung.[160] Ist ein effizienter Energieübertrag von Exzitonen zu Dotierungionen möglich, so kann die Emission trotzdem einen signifikanten Beitrag zur PL der NCs leisten, ohne dass eine direkte Anregung notwendig ist (s. 6.1.1.2).



**Abbildung 6.1:** Absorptionsspektren der Stammlösungen der untersuchten Kern-Schale-Halbleiternanokristalle der Strukturen **(a)** CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS, **(b)** CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS und **(c)** CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS.



**Abbildung 6.2:** Absorptionsspektrum von Mn<sup>2+</sup>-Ionen aus MnCl<sub>2</sub> mit einer Konzentration von 3.37 mol/L in wässriger Lösung. Digitalisiert aus [161].

Die Absorbanz von NCs wird in der Regel anhand der energetischen Lage des bandkantennächsten beziehungsweise niederenergetischsten Absorptionsmaximums charakterisiert. Da eine Auswertung der Halbwertsbreite nicht möglich ist, wird für NCs typischerweise die halbe Halbwertsbreite (*engl.* half width at half maximum, HWHM) in Richtung der Bandkante bestimmt. Die energetische Lage und die HWHM wurden durch die Anpassung der Absorptionsspektren mit einer Gaußverteilung im symmetrischen Bereich der bandkantennächsten Absorptionsbande bestimmt. Die Ergebnisse dieser Parametrisierung zeigt Tabelle 6.1.

Die Lage des Absorptionsmaximums unterscheidet sich zwischen den NCs mit CdS und CdSe als Kernmaterial bei vergleichbarer Kerngröße um  $\approx 50$  nm. Auch die Absorptionsmaxima der beiden Proben mit CdSe als Kernmaterial sind leicht verschieden, was

**Tabelle 6.1:** Spektrale Lage  $\lambda_{\max}$  und halbe Halbwertsbreite *HWHM* des bandkantennächsten Absorptionsmaximums der Kern-Schale-Halbleiternanokristalle aus der Anpassung der in Abbildung 6.1 dargestellten Absorptionsspektren.

Partikelstruktur	Exziton	
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	<i>HWHM</i> / $\text{cm}^{-1}$
CdS.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )1ZnS	417	824
CdSe.1ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS	474	1169
CdSe.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS	463	872

durch den geringfügigen unterschiedlichen Kerndurchmesser von  $\approx 0.2$  nm erklärt werden kann.[128]

Gegenüber der Absorption der reinen Kerne[162] weisen die NCs eine bathochrome Verschiebung der Absorption auf, die auf die für Typ-I Kern-Schale-NCs typische Abschirmung der im Kern lokalisierten Exzitonen durch das Schalenmaterial zurückzuführen ist.

Während die beobachteten halben Halbwertsbreiten der Absorptionsbande für alle NCs im für diese Systeme typischen Wertebereich[128] liegen, weisen die NCs der Struktur CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS im Vergleich zu denen der Struktur CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS trotz gleichem Kernmaterial eine Verbreiterung auf. Da für vier und fünf atomare Lagen der Schale bereits eine nahezu vollständige Abschirmung der Exzitonen zu erwarten ist, ist die unterschiedliche Breite der Absorptionsbande vermutlich auf die stärkere Größendispersion der Probe der Struktur CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS zurückzuführen. Eine gewisse Abweichung von der Uniformität der Größe ist für nasschemisch dargestellte NCs charakteristisch. Die daraus resultierende Überlagerung der Absorptionsspektren einzelner NCs unterschiedlicher Größe und somit auch unterschiedlicher spektraler Lage der Absorption führt insgesamt zu einer Verbreiterung der Banden in der Ensembleabsorption.[128]

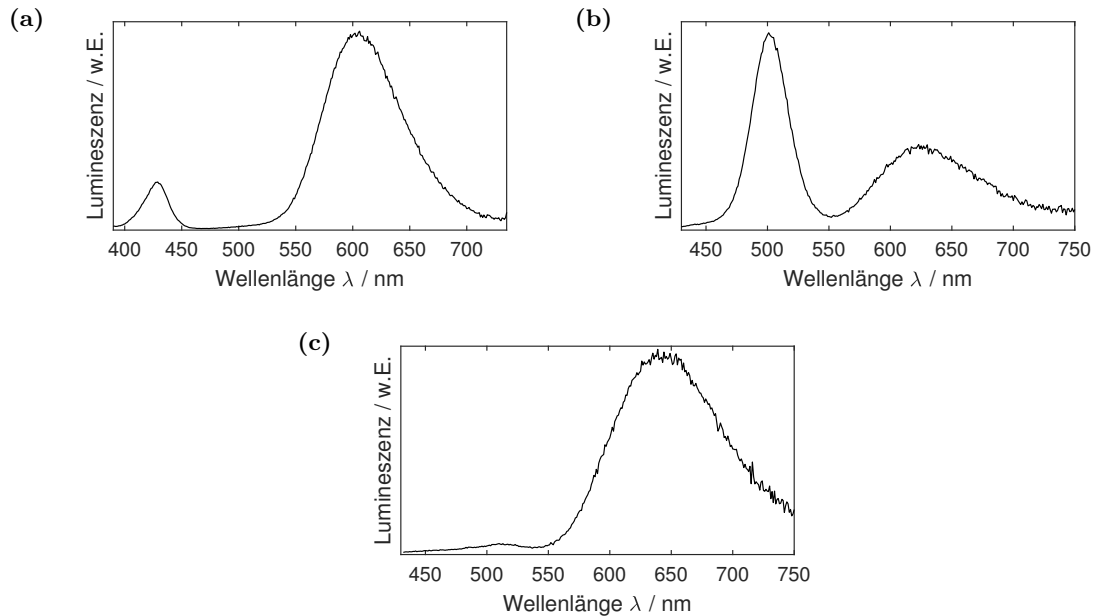
### 6.1.1.2 Emissionsspektren

Die Emissionsspektren der jeweils mit durchschnittlich 50 Mn<sup>2+</sup>-Ionen dotierten NCs (s. 4.2) sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Es wurden jeweils geeignete Anregungswellenlängen entsprechend der Absorptionsspektren gewählt (s. 6.1). Da die Mn<sup>2+</sup>-Ionen keine signifikante Absorption zeigen, ist die beobachtete Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen bei einer Wellenlänge  $> 550$  nm vollständig auf einen vorangegangenen Energietransferprozess von den Exzitonen auf die Mn<sup>2+</sup>-Ionen zurückzuführen.[53]

Für die NCs mit CdS als Kernmaterial wurde die Emission der Exzitonen im Bereich von 400 – 450 nm ( $22222 - 25000 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet (Abb. 6.3(a)). Bei den NCs mit CdSe-Kern liegt die entsprechende Emission im Bereich von 450 – 550 nm ( $18180 - 22222 \text{ cm}^{-1}$ ),



wie die Abbildungen 6.3(b)-(c) zeigen. Die PL durch die Relaxation der mittels Energietransfer angeregten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen ( ${}^4\text{T}_1 \longrightarrow {}^6\text{A}_1$ ) trat für alle NCs im Bereich von 550 – 750 nm ( $18182 - 13333 \text{ cm}^{-1}$ ) auf.



**Abbildung 6.3:** Emissionsspektren der Stammlösungen der untersuchten Kern-Schale-Halbleiternanokristalle der Strukturen (a)  $\text{CdS.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})1\text{ZnS}$ , (b)  $\text{CdSe.1ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$  und (c)  $\text{CdSe.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$  erhalten durch Anregung bei den jeweils geeigneten Anregungswellenlänge (a) 370 nm, (b) 420 nm beziehungsweise (c) 422 nm.

Zur Parametrisierung der Emissionsspektren wurde eine Gaußverteilung zur Beschreibung der Emissionsbande der Exzitonen verwendet. Die Anpassung der Emissionsbande der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen wurde mit einer Summe aus zwei Gaußverteilungen durchgeführt, um die Asymmetrie dieser Bande hinreichend beschreiben zu können. Die jeweiligen Emissionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  sowie die Halbwertsbreiten beider Banden  $FWHM$  sind in Tabelle 6.2 für die exzitonische Emission und in Tabelle 6.3 für die Emission der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen dargestellt.

Für die Proben der Strukturen  $\text{CdS.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})1\text{ZnS}$  und  $\text{CdSe.1ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$  wurden ähnliche Halbwertsbreiten für die exzitonische Emissionsbande erhalten, während sich die spektrale Lage der Emission, wie auch die der Absorption, entsprechend der unterschiedlichen Kernmaterialien unterscheidet. Die ermittelten Parameter sind jeweils typisch für die Emission dieser Art von NCs.[128] Für die Probe  $\text{CdSe.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$  wurden stärkere Abweichungen von den erwarteten Parametern beobachtet. Dies kann dadurch erklärt werden, dass ein nahezu vollständiger Energietransfer der Anregung auf die Dotierungionen erfolgt (Abb. 6.3(c)). Die geringe Intensität der Emissionsbande der exzitonischen Emission führt zu einer erhöhten Unsicherheit der Parametrisierung. Zusätzlich kommt es im Spektralbereich der exzitonischen Emission von CdSe zu einer Überlagerung mit der Emission der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen. Letztere ist bei dieser Energie bereits schwach,

beeinflusst die ermittelten Parameter jedoch aufgrund der ebenfalls schwachen Emission der Exzitonen signifikant. Diese Effekte können sowohl die im Vergleich zur exzitonen Emission der übrigen Proben verringerte Halbwertsbreite als auch die vermeintliche bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums der exzitonen Emissionsbande der CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs erklären, obwohl das Absorptionsmaximum dieser NCs im Vergleich den CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs hypsochrom verschoben ist (Tab. 6.1).

Für die exzitonen Emission wurde zusammen mit der Lage der Absorptionsmaxima (Tab. 6.1) die Stokes-Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu}_{\max}$  ermittelt. Es zeigt sich nur eine geringe Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum, wie für NCs typisch.[128] Der größere Wert für die Stokes-Verschiebung der CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs kann auf die bereits diskutierte vermeintliche bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums zurückgeführt werden.

**Tabelle 6.2:** Parameter aus der Anpassung der Emissionsbanden der exzitonen Emission der Kern-Schale-NCs aus Abbildung 6.3. Auch die Stokes-Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu}_{\max}$  zwischen exzitonen Absorption und Emission ist angegeben, für die das jeweilige Absorptionsmaximum aus Tabelle 6.1 entnommen werden kann.

Partikelstruktur	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$
CdS.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )1ZnS	427	1383	562
CdSe.1ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS	502	1404	1177
CdSe.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS	509	956	1952

Die spektralen Lagen der Emissionsmaxima der Mn<sup>2+</sup>-Ionen zeigen eine deutliche Variation, während die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden ähnliche Werte annehmen (Tab. 6.3). Dabei nimmt die spektrale Lage des Emissionsmaximums ebenso wie die Halbwertsbreite mit der Anzahl an ZnS-Schichten zu.

Die Abweichungen in der spektralen Lage könnten von der unterschiedlichen Größe der NCs ausgelöst werden. Ändert sich diese, so ändert sich auch die Verzerrung der Kristallgitter der ZnS-Schale aufgrund des unterschiedlichen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses. Somit ändert sich auch die chemische Umgebung der Mn<sup>2+</sup>-Ionen in den NCs. Dadurch kann es zu einer Änderung der Emissionsenergien kommen. Ebenfalls möglich ist ein Einfluss der Liganden beziehungsweise potentieller Ladungen auf den Partikeloberflächen. Dieser Effekt wurde für ZnS-Nanokristalle mit Mn<sup>2+</sup>-Dotierung bereits von Labiadh *et al.*[163] beobachtet. Dies könnte auch die systematische bathochrome Verschiebung der Emission mit der Anzahl der atomaren ZnS-Monolagen erklären. Die dickeren Schichten führen zu einer besseren Abschirmung der Mn<sup>2+</sup>-Ionen gegen Oberflächenladungen. Da höhere Ladungen auch in der Arbeit von Labiadh *et al.*[163] mit einer spektralen Lage bei höheren Energien assoziiert sind, steht dies mit der beobachteten spektralen Verschiebung im Einklang.

Zusätzlich wurde aus dem Flächenverhältnis der beiden Emissionsbanden die Effizienz des Energietransfer  $E_{ET}$  zwischen exzitonischer Emission und Emission der  $Mn^{2+}$ -Ionen abgeschätzt (Tab. 6.3). Nach Gleichung 2.52 müssten die jeweiligen Quanteneffizienzen der Emission der beiden Komponenten berücksichtigt werden. Da die Quanteneffizienz der Emission der Exzitonen zwischen verschiedenen Chargen gleichartiger NCs ebenso variiert wie die der Emission der  $Mn^{2+}$ -Ionen in dotierten NCs, kann für ein dotiertes System die jeweilige Quanteneffizienz der einzelnen Prozesse nicht ermittelt werden. Lediglich die Quanteneffizienz der gesamten PL ist zugänglich (s. 4.2). Dementsprechend wurde mithilfe der Flächenverhältnisse eine nicht korrigierte Energietransfereffizienz erhalten. Für die Proben der Strukturen  $CdS.2ZnS(Mn^{2+})1ZnS$  und  $CdSe.2ZnS(Mn^{2+})3ZnS$  ist der Energieübertrag nahezu vollständig, während die Emission der  $CdSe.1ZnS.MnS.3ZnS$ -NCs zu etwa gleichen Anteilen von NC-Exzitonen und  $Mn^{2+}$ -Ionen ausgeht.

Bei den so bestimmten Effizienzen handelt es sich um eine fundamentale Größe, die die Anzahl der Anregungen mit der Anzahl der Energieübertragungen in Bezug setzt (Gl. 2.46), wobei dabei der genaue Prozess des Energieübertrags unerheblich ist. Pradeep und Viswanatha[164] haben diverse Studien zur Natur des Energietransfer-Prozesses ausgewertet. Es handelt sich bei dem Energietransfer zwischen NCs und  $Mn^{2+}$ -Ionen demnach nicht um einen FRET-Prozess. Vielmehr werden zwei mögliche Szenarien diskutiert. Die Mehrzahl der ausgewerteten Untersuchungen weist auf einen strahlungslosen Auger-artigen Rekombinationsprozess der Exzitonen hin, bei dem die  $Mn^{2+}$ -Ionen angeregt werden. Dieser Transfer findet dann mit hoher Geschwindigkeit innerhalb von einigen Femtosekunden statt. Unterschiede in der Transfereffizienz wären dann auf Unterschiede beim Auftreten des Rekombinationsprozesses zurückzuführen. Es existieren jedoch auch einzelne Hinweise auf eine Energieübertragung durch Landungstransfer unter Bildung von  $Mn^{3+}$ -Ionen. Auf Basis der Gesamtdatenlage gibt es aber für die erstgenannte Theorie stärkere Evidenz. Nichts desto trotz wird in der Literatur auch eine Abstandsabhängigkeit des Energietransfers bezüglich Donor und Akzeptor beschrieben.[55]

**Tabelle 6.3:** Aus der Parametrisierung der Emissionsbande der  $Mn^{2+}$ -Ionen der NCs aus Abbildung 6.3 wurden sowohl die Lage des Emissionsmaximums  $\lambda_{max}$  als auch die Halbwertsbreite  $FWHM$  bestimmt. Darüber hinaus wurde anhand der Parametrisierung die integrale Emission zur Bestimmung der Energietransfereffizienz  $E_{ET}$  berechnet.

Partikelstruktur	$\lambda_{max}/nm$	$FWHM/cm^{-1}$	$E_{ET}$
$CdS.2ZnS(Mn^{2+})1ZnS$	605	2151	0.94
$CdSe.1ZnS(Mn^{2+})3ZnS$	627	2345	0.54
$CdSe.2ZnS(Mn^{2+})3ZnS$	641	2525	0.99

### 6.1.2 Photolumineszenz-Lebenszeiten

Es wurden neben Absorption und Emission auch die PL-Zerfallskurven der NCs der Struktur CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS untersucht, um die Lebenszeiten der exzitonischen sowie der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen zu bestimmen. Dazu wurde die Stammlösung in Toluol bei einer Wellenlänge von 445 nm bestrahlt (s. 3.1), wodurch entsprechend des Absorptionsspektrums (Abb. 6.1(c)) die Anregung der NCs stattfindet, während wie bereits diskutiert keine direkte Anregung der Mn<sup>2+</sup>-Ionen möglich ist.

Mit dem verwendeten Coherent Obis Laser kann ein elektronisch steuerbarer Pulsbetrieb mit variabler Pulslänge und Wiederholrate realisiert werden. Die Probe wurde sowohl mit einer Wiederholrate von  $f_{\text{rep}} = 1$  MHz und einer Pulslänge von 1.25 ns als auch  $f_{\text{rep}} = 100$  Hz und einer Pulslänge von 10  $\mu$ s angeregt. Die Pulslänge wurde anhand der Halbwertsbreite der Instrumentenfunktion ermittelt. Die unterschiedlichen Wiederholraten und Pulslängen wurden hierbei für die Bestimmung der unterschiedlichen charakteristischen Zeitskalen der exzitonischen Emission und der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen eingesetzt. Eine einzige Messung mit geringer Pulslänge und ebenso geringer Wiederholrate zur zeitgleichen Beobachtung beider Prozesse war nicht möglich, da durch die Bauart des Lasers die Anregungsintensität pro Zeit konstant ist. Entsprechend wäre das SNR einer solchen Messung unzureichend. Darüber hinaus stand keine Detektionselektronik zur Verfügung mit dem ein Zeitbereich von 10 ms mit einer Zeitauflösung von  $< 1$  ns aufgenommen werden konnte.

Es wurden die Emission der Exzitonen bei einer Wellenlänge von 515 nm und die Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen bei einer Wellenlänge von 640 nm detektiert. Gleichzeitig ist die Emission auf unterschiedlichen Zeitskalen zu erwarten. Für die exzitonische Emission werden Lebenszeiten im Bereich einiger Nanosekunden erwartet, während die Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen im hohen Mikrosekunden- beziehungsweise sogar niedrigen Millisekundenbereich erwartet wird.[53][55] Die Anpassung der erhaltenen PL-Zerfallskurven wurde wie unter 3.2.5.4 beschrieben durchgeführt.

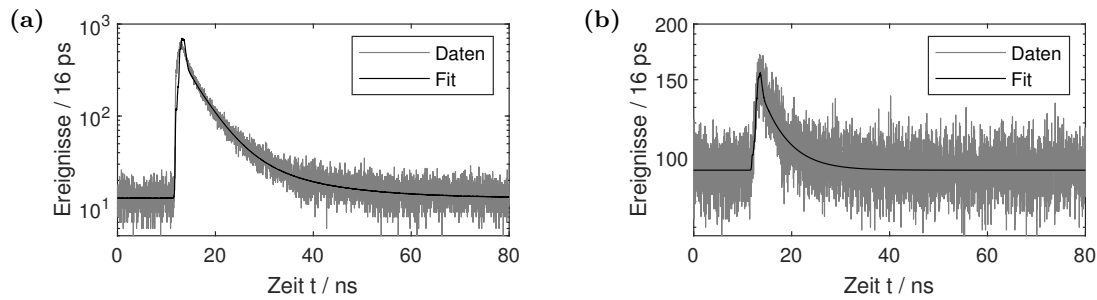
Abbildung 6.4 zeigt die bei einer Wiederholrate von  $f_{\text{rep}} = 1$  MHz erhaltenen PL-Zerfallskurven. Ebenfalls dargestellt sind die angepassten Funktionen der Parametrisierung. Für die Emission bei einer Wellenlänge von 515 nm wird eine biexponentielle Zerfallsfunktion für eine hinreichende Parametrisierung benötigt, während die Emission bei 640 nm bereits mit einer einfach exponentiellen Zerfallsfunktion beschrieben werden kann. Die aus der Parametrisierung erhaltenen Lebenszeiten ebenso wie die intensitätsgewichteten mittleren Lebenszeiten (Gl. 2.18) sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass bei beiden betrachteten Detektionswellenlängen mittlere Lebenszeiten im mittleren einstelligen Nanosekundenbereich erhalten wurden. Gleichzeitig ist die Emissionsrate bei einer Detektionswellenlänge von 640 nm gegenüber 515 nm um mehr als eine

Größenordnung reduziert (Abb. 6.4). Beides lässt in Kombination mit den unterschiedlichen zu erwartenden Zeitskalen der Emissionsprozesse darauf schließen, dass es sich hierbei überwiegend um die exzitonische Emission handelt, deren maximale Emissionsintensität im Bereich von 515 nm liegt (Abb. 6.3(c)). Es handelt sich also bei beiden Zerfallskurven um die exzitonische Emission. Bemerkenswert daran ist, dass die exzitonische Emission bei 640 nm, wenn auch nur schwach, überhaupt beobachtet werden kann. Aufgrund der deutlich höheren Anzahl an detektierten Photonen, ist die Parametrisierung der Zerfallskurve bei 515 nm jedoch mit geringerer Unsicherheit behaftet. Zusätzlich ist auch der nicht einfach exponentielle Verlauf erst durch die erhöhte Anzahl von beobachteten Photonen gegenüber dem Untergrundrauschen sichtbar. Die erhaltenen Lebenszeiten liegen im nach einer Arbeit von Hemdana *et al.*[165] für undotierte NCs mit CdSe-Kern und ZnS-Schale theoretisch erwarteten Bereich, wenn der Kernradius sowie die Anzahl der ZnS-Schichten berücksichtigt werden. Es werden demnach Lebenszeiten im Bereich von  $\approx 10.5$  ns erwartet. Das Vorliegen eines multiexponentiellen Zerfalls für NCs wird typischerweise auf das Vorliegen von nicht-strahlenden Relaxationsprozessen der Exzitonen zurückgeführt und entspricht somit ebenfalls den Erwartungen. Anhand der Emissionsspektren wurde eine hohe Energietransfereffizienz von 0.99 bestimmt (Tab. 6.3). Dass es hierdurch nicht zu einer nennenswerten Verkürzung der Lebenszeit gegenüber den undotierten NCs kommt, ist vermutlich damit zu erklären, dass der Energietransfer nicht auf dem FRET-Prozess basiert.[164][166] Es scheint vielmehr so, dass entweder ein Energietransfer nahezu instantan stattfindet, also der Auger-artige Rekombinationsprozess direkt auftritt, oder kein Energietransfer stattfindet und die Exzitonen unabhängig von den  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen relaxieren. Eine andere Erklärung dafür, dass keine Verkürzung beobachtet werden kann wäre, dass die Probe einen Anteil undotierter NCs enthält, deren Lebenszeit beobachtet wurde, während die Lebenszeit der dotierten NCs gegenüber der Zeitauflösung des Experiments nicht ermittelt werden konnte, da tatsächlich die für eine so hohe Transfereffizienz zu erwartende Verkürzung bis zu einer Lebenszeit von  $\approx 0.1$  ns auftritt. Ein signifikanter Einfluss auf die beobachteten Zerfallskurven durch undotierte NCs ist dabei auch bei einem Auger-artigen Rekombinationsprozess als Mechanismus des Energietransfers denkbar. Das Vorliegen solcher NCs kann jedoch anhand der Messungen im Ensemble weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

Die mit einer Laserwiederholrate von  $f_{\text{rep}} = 100$  Hz mit einer Pulsbreite von  $10 \mu\text{s}$  erhaltenen Zerfallskurven unterscheiden sich weniger stark in der beobachteten Emissionsintensität, dafür jedoch deutlich im sichtbaren Verlauf der Kurven (Abb. 6.5). Die Zerfallskurve bei einer Detektionswellenlänge von 515 nm wurde mit einem dreifachen exponentiellen Zerfall angepasst, während für die bei 640 nm erhaltene Kurve eine zweifach exponentielle Abnahme ausreichend ist. Die Ergebnisse der Parametrisierung zeigt Tabelle 6.4.

Die unterschiedlichen Verläufe der Zerfallskurven sind darauf zurückzuführen, dass in beiden Fällen zunächst ausschließlich Exzitonen erzeugt werden. Die Emission der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen

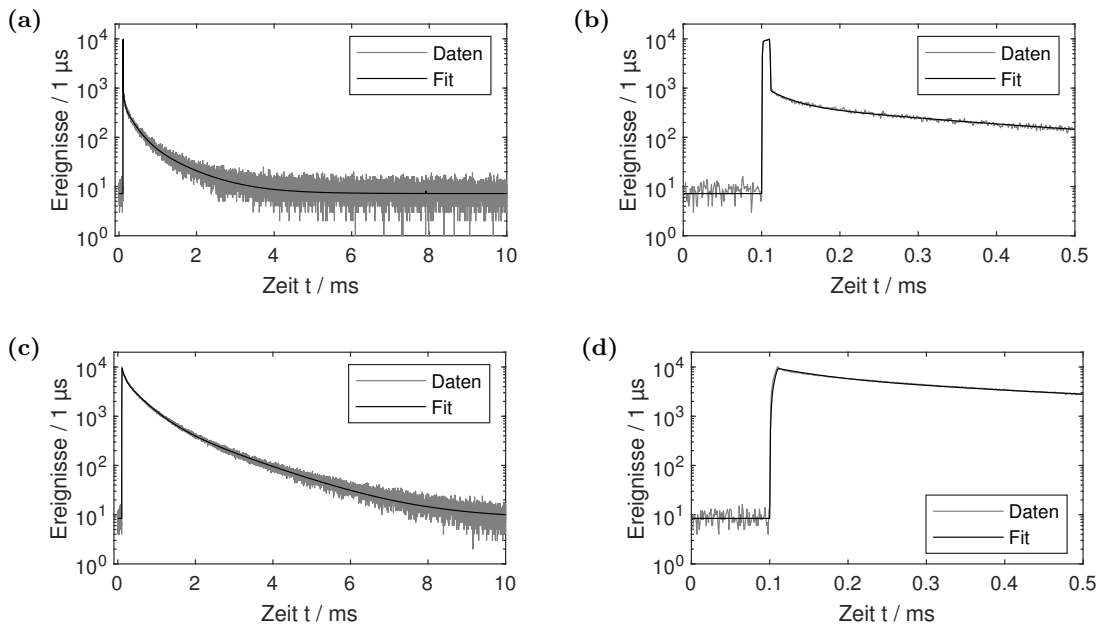


**Abbildung 6.4:** PL-Zerfallskurven von CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)<sub>3</sub>ZnS in Toluol bei Anregung mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{em}} = 445 \text{ nm}$ , Pulsbreite von  $1.25 \text{ ns}$  und Wiederholrate von  $f_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$ . Die Detektion erfolgte im Emissionsmaximum **(a)** der exzitonischen Emission bei  $515 \text{ nm}$  und **(b)** der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen bei  $640 \text{ nm}$ . Die Anpassung der Zerfallskurve wurde mit einer **(a)** biexponentiellen beziehungsweise **(b)** monoexponentiellen Zerfallsfunktion vorgenommen.

kommt dann nach dem Energietransfer zustande. Bei einer Detektionswellenlänge von  $515 \text{ nm}$  ist zunächst die Emission der Exzitonen sichtbar. Diese findet auf der Zeitskala einiger Nanosekunden statt, wie bereits bei den Messungen mit einer Wiederholrate von  $1 \text{ MHz}$  ermittelt. Während der Pulsdauer ist der Laser dauerhaft eingeschaltet. Da die Pulsdauer jedoch lang gegenüber der Lebenszeit der exzitonischen Emission ist, kommt es für diese zu einer kontinuierlichen Anregung und Emission. Diese äußert sich in dem etwa  $10 \mu\text{s}$  langen Plateau, welches in der Vergrößerung der Zerfallskurve in Abbildung 6.5**(b)** zu erkennen ist. Mit dem Ausschalten des Lasers fällt die Emission rasch ab, da die Exzitonen, im Rahmen der Zeitauflösung der Zerfallskurven, sofort zerfallen. Lediglich die angeregten Mn<sup>2+</sup>-Ionen, die eine im Vergleich zur Pulsbreite deutlich längere Lebenszeit aufweisen, tragen zu dem danach einsetzenden langsamen Abklingen der PL bei. Es zeigt sich, dass bei der Detektionswellenlänge von  $515 \text{ nm}$  auch die Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen sichtbar ist. Dies ist jedoch, bei Betrachtung des Emissionsspektrums, wenig überraschend (Abb. 6.3**(c)**). Die Emission weist jedoch einen deutlich geringeren Beitrag zur Gesamtemission auf, als bei einer Detektionswellenlänge von  $640 \text{ nm}$ , was an der geringeren Anzahl von Ereignissen nach dem Abklingen der Emission der Exzitonen erkennbar ist (Abb. 6.3**(b)** und **(d)**).

Die Zerfallskurve bei Detektion im Emissionsmaximum der Mn<sup>2+</sup>-Bande zeigt kein Plateau zu Beginn. Dies steht in Einklang mit der bereits beschriebenen deutlich verringerten Intensität der exzitonischen Emission bei  $640 \text{ nm}$ . Es ist also davon auszugehen, dass die Parametrisierung dieser Zerfallskurve eine geringere Unsicherheit aufweist. Darauf weist auch das Auftreten einer im Vergleich zur Pulsbreite kurzen Lebenszeitkomponenten  $\tau_1$  bei einer Detektionswellenlänge von  $515 \text{ nm}$  hin, die bei  $640 \text{ nm}$  fehlt. Hierbei handelt es sich vermutlich um die exzitonische Komponente, die im Rahmen der Auflösung der Zerfallskurve und durch Verbreiterung mit der Instrumentenfunktion stark verlängert auftritt.

Die mittlere Lebenszeit der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen liegt im erwarteten Bereich einiger hundert Mikrosekunden.[53][55] Diese hängt jedoch stark von der Anzahl beziehungsweise



**Abbildung 6.5:** PL-Zerfallskurven von CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)<sub>3</sub>ZnS in Toluol bei Anregung mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{em}} = 445 \text{ nm}$ , einer Pulsbreite von  $10 \mu\text{s}$  und einer Wiederholrate von  $f_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$ . Die Detektion erfolgte in den Emissionsmaxima beider Emissionsbanden. Für beide Zerfallskurven ist sowohl der gesamte Messbereich ((a), (c)) sowie eine Vergrößerung des Messfensters im Bereich  $0 - 500 \mu\text{s}$  ((b), (d)) dargestellt. Die Anpassung der Zerfallskurve wurde mit einer dreifachen exponentiellen ((a), (b)) beziehungsweise zweifach exponentiellen ((c), (d)) Zerfallsfunktion vorgenommen.

se den mittleren Abständen zwischen den Mn<sup>2+</sup>-Ionen ab, da es durch Spinkopplung zu einer Verkürzung der Lebenszeiten kommt. Dementsprechend weist die Abweichung der Zerfallskurve von einem einfachen exponentiellen Verlauf darauf hin, dass möglicherweise eine nicht homogene Verteilung der Mn<sup>2+</sup>-Ionen in den NCs vorliegt. Durch die Bildung von Clustern aus Mn<sup>2+</sup>- und S<sup>2-</sup>-Ionen kann eine Spezies mit abweichender Lebenszeit ebenso entstehen, wie durch die Position von Mn<sup>2+</sup>-Ionen nahe der Oberfläche der NCs oder nahe am Kern.[167] Durch die Synthese der NCs mit dem Aufbringen und der Einbettung der Mn<sup>2+</sup>-Ionen zwischen den ZnS-Schichten, scheint die Bildung von Clustern eine naheliegende Erklärungsmöglichkeit zu sein. Aber auch eine mögliche Variation der Gitterverzerrung in der Umgebung der Mn<sup>2+</sup>-Ionen könnte zu einer Variation der beobachteten Lebenszeiten führen.

Es ist darüber hinaus hervorzuheben, dass auch bei der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen, die auf eine Anregung der Exzitonen und einen Energietransferprozess folgt, eine Anpassung der Anstiegs der PL (Abb. 6.5) nicht möglich ist. Dies spricht für den sehr schnellen Energietransferprozess im Bereich von Femtosekunden nach der ebenfalls direkt auftretenden Auger-artigen Rekombination. Im Rahmen der Zeitaufösung des durchgeführten Experiments ist ein solch schneller Prozess nicht nachweisbar.

**Tabelle 6.4:** Lebenszeiten aus der Parametrisierung der PL-Zerfallskurven bei den unterschiedlichen Laserwiederholraten  $f_{\text{rep}}$  und Detektionswellenlängen  $\lambda_{\text{em}}$ . Es sind jeweils alle Lebenszeitkomponenten  $\tau_i$  mit zugehörigen relativen Amplituden  $A_i$  einer Parametrisierung entsprechend der Anzahl der eingesetzten exponentiellen Komponenten angegeben, sowie der intensitätsgewichtet Mittelwert der Lebenszeiten  $\bar{\tau}$ . Die verlässlicheren mittleren Lebenszeiten der jeweiligen Prozesse sind hervorgehoben.

Lebenszeitkomponente		$f_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$				$f_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$			
		$\lambda_{\text{em}} = 515 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{em}} = 640 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{em}} = 515 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{em}} = 640 \text{ nm}$	
$A_1$	$\tau_1$	0.90	4.4 ns	1.0	5.0 ns	0.55	27 $\mu\text{s}$	0.45	67 $\mu\text{s}$
$A_2$	$\tau_2$	0.10	14.3 ns	–		0.34	248 $\mu\text{s}$	0.55	434 $\mu\text{s}$
$A_3$	$\tau_3$	–		–		0.11	920 $\mu\text{s}$	–	
$\bar{\tau}$		<b>7.0 ns</b>		5.0 ns		565 $\mu\text{s}$		<b>397 <math>\mu\text{s}</math></b>	

## 6.2 Untersuchung einzelner Nanokristalle

Die Untersuchung einzelner Nanokristalle eignet sich, um die Variabilität ihrer Eigenschaften zwischen verschiedenen NCs zu bestimmen. Dies ist insbesondere für NCs bedeutend, die durch nasschemische Synthesen dargestellt wurden, da hier Abweichungen von einer strukturellen Uniformität zu erwarten sind. Dies betrifft vor allem die Partikelgröße und damit die spektralen Eigenschaften, aber auch die Verteilung der Dotierungsionen in den NCs. Es ist somit anhand der Ensemblecharakterisierung (s. 6.1) nicht zu unterscheiden, ob alle Partikel eine ähnliche Energietransfereffizienz zwischen NCs und Mn<sup>2+</sup>-Ionen aufweisen oder ob die spektralen Eigenschaften auf eine Mischung aus undotierten NCs und solchen mit vollständigem Energietransfer zurückzuführen sind. Darüber hinaus kann die für NCs charakteristische intermittierende Photolumineszenz nur auf der Ebene einzelner NCs beobachtet und untersucht werden.

Im Folgenden werden zunächst Möglichkeiten zum Nachweis der Detektion einzelner NCs diskutiert. Dies stellt eine besondere Herausforderung dar, da ein einzelner NC aufgrund der Mn<sup>2+</sup>-Dotierung nicht als einzelner Emitter auftritt und somit eine komplexere Photonenstatistik zu erwarten ist, als von einem solchen einzelnen Emitter. Wie unter 2.1.3.1 beschrieben, ist die Photonenstatistik jedoch entscheidend für den Nachweis des Vorliegens einzelner Emitter. Anschließend an diese Diskussion werden die ermittelten spektralen Charakteristika einzelner NCs vorgestellt sowie die Resultate der Untersuchung der PL-Zerfallskurven. Abschließend wird die Charakterisierung der intermittierenden PL-Intensität vorgestellt.

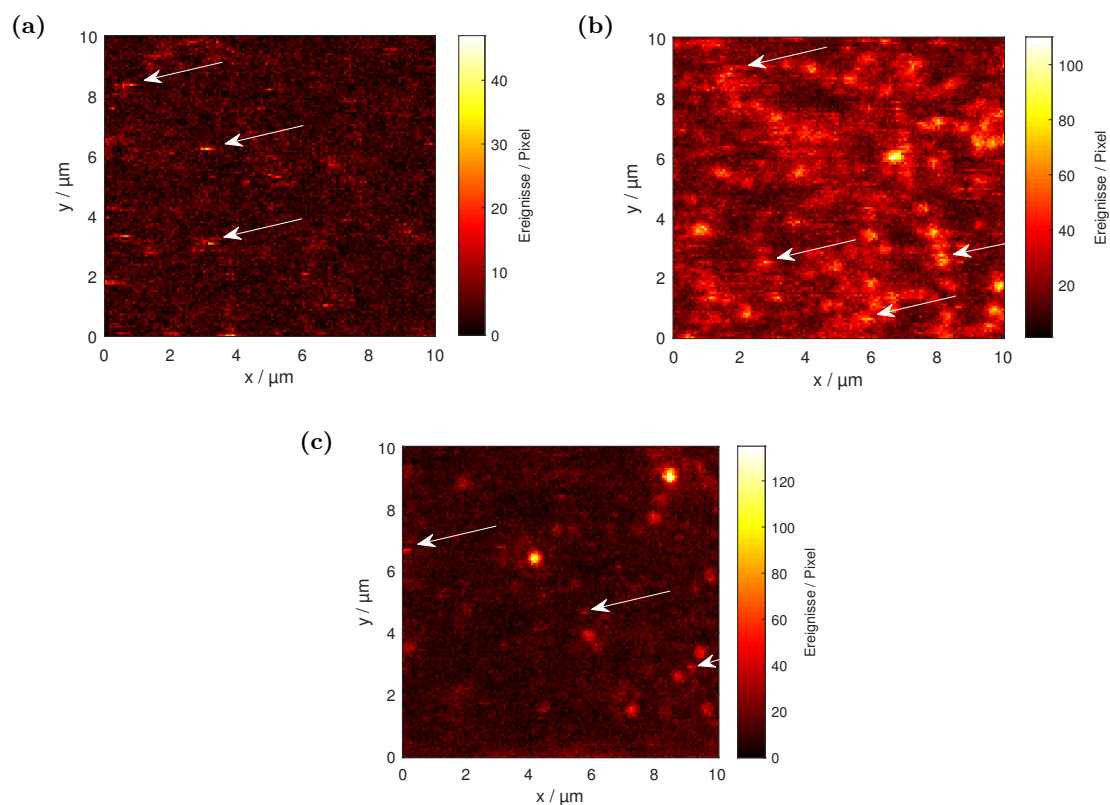
Den nächsten Abschnitten liegen folgende Messdaten zugrunde. Es wurden mit dem experimentellen Aufbau **M-VII 22** einzelne CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs untersucht. Des Wei-



teren wurden 46 CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs mit dem experimentellen Aufbau **M-VIII** charakterisiert. 87 CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs wurden mit dem experimentellen Aufbau **M-IX** untersucht. Für die zwei erstgenannten Messungen wurde dabei die Gesamtemission detektiert, während in der letztgenannten Messung eine Trennung der Emission entsprechend der Wellenlängen von exzitonischer und Mn<sup>2+</sup>-Emission durchgeführt wurde. Die Messreihe an den CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs wurden von \_\_\_\_\_ im Rahmen eines Forschungsmoduls im Masterstudium Chemie durchgeführt.

### 6.2.1 Detektion einzelner Nanokristalle

Einen Hinweis darauf, ob tatsächlich einzelne Nanokristalle beobachtet wurden, liefert die Betrachtung der PL-Intensitätskarten der Proben. Abbildung 6.6 zeigt eine exemplarische PL-Intensitätskarte pro Probe. Es zeigt sich zunächst, dass das SNR für alle Proben < 10 ist. Für die Probe CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS ist es besonders niedrig.



**Abbildung 6.6:** Charakteristische PL-Intensitätskarten der Nanokristalle der Strukturen **(a)** CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS, **(b)** CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS und **(c)** CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS. Für **(a)** wurde 375 nm, für **(b)** und **(c)** 445 nm als Anregungswellenlänge eingesetzt. Bei **(a)** und **(b)** wurde die gesamte Emission, bei **(c)** nur die exzitonische Emission ( $\lambda_{em} < 520$  nm) für die Erstellung der PL-Intensitätskarten verwendet. Lumineszenzspots mit ausgeprägtem Blinkmuster sind jeweils mit Pfeilen markiert.

Ein wesentlicher Hinweis auf die Beobachtung einzelner NCs ist das Vorliegen von separierten Lumineszenzspots sowie das Auftreten des charakteristischen Blinkens der PL-Intensität während des Probenscans.

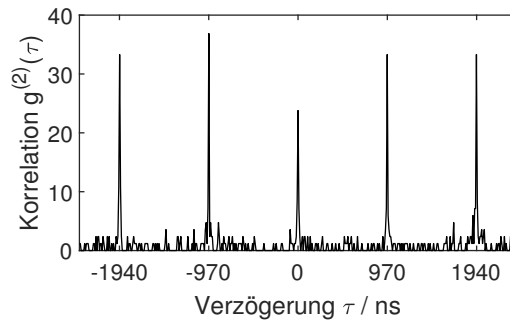
Alle PL-Intensitätskarten in Abbildung 6.6 zeigen separierte Lumineszenzspots, wobei sich deren unterschiedliche Belegungsdichten auf die unterschiedlichen Konzentrationen der Probenlösungen zurückführen lassen. Es sind des Weiteren zusätzliche diffuse Strukturen auf den Bildern zu erkennen, die für die Probe CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS (Abb. 6.6**(b)**) besonders deutlich ausgeprägt sind. Diese sind darauf zurückzuführen, dass bei der genutzten Anregung im ultravioletten und blauen Spektralbereich bereits geringe Spuren von Verunreinigungen im Probenträger oder der Polymermatrix zur Emission angeregt werden können. Das Auftreten solcher Verunreinigungen ist jedoch nur schwer zu verhindern.

Durch das Vorliegen von separierten Lumineszenzspots können jedoch einzelne NCs nicht von Aggregaten aus mehreren Partikeln unterschieden werden. Ein für einzelne NCs charakteristisches Phänomen ist hingegen das Photoblinken (s. 6.2.4), welches sich als Unterbrechung der Lumineszenzspots während der zeilenweisen Rasterscans der Proben zeigt. Für die Probe CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS (Abb. 6.6**(a)**) zeigen alle Spots eine entsprechende Struktur mit unterschiedlicher Ausprägung. Für die Proben mit CdSe als Kernmaterial ist das Phänomen ebenfalls für einige Lumineszenzspots zu erkennen. Dieser Unterschied könnte durch das Vorliegen von Aggregaten ebenso wie durch eine Reduktion des Blinkens oder eine unterschiedliche Zeitskala des Blinkens erklärt werden.[28][168][169] Da die beobachteten Spots mit und ohne Blinkmuster ähnliche Intensitäten aufweisen, ist es unwahrscheinlich, dass es sich bei solchen ohne Blinken um Aggregate handelt. Eine Veränderung des Blinkverhaltens aufgrund der unterschiedlichen Kernmaterialien ist die wahrscheinlichere Ursache. Die PL-Intensitätskarten weisen somit auf das Vorliegen einzelner NCs hin.

Der Nachweis des Vorliegens einzelner Emitters kann durch Beobachtung des Photonen-Antibunchings erfolgen (s. 2.1.3.1). Die Mn<sup>2+</sup>-dotierten NCs stellen jedoch keine einzelnen Emitters dar, da Emission sowohl von Exzitonen als auch von Mn<sup>2+</sup>-Ionen nach einem Energietransfer auftreten kann. Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen dieser Emissionsphänomene (s. 6.1.2) können beide Prozesse nicht durch eine geeignete Wahl der Wiederholrate der gepulsten Anregung separiert werden. Somit kann das Ausbleiben von Antibunching für diese dotierten NCs nicht direkt auf das Vorliegen mehrerer NCs im Anregungsvolumen zurückgeführt werden. Dies gilt insbesondere auch bei einer spektralen Trennung der Emission, wie der Nachweis beider Emissionsprozesse bei beiden Detektionswellenlänge im Rahmen der Messungen der PL-Lebenszeiten im Ensemble nahelegt (s. 6.1.2). Ebenso müssen die verschiedenen photophysikalischen Prozesse und deren Zeitskalen bei der Interpretation der Korrelogramme berücksichtigt werden.

Bei einer geringen Wiederholrate  $f_{\text{rep}}$  des Anregungslasers im Bereich einiger einhundert Hertz für die Aufnahme der Lebenszeit der Emission der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen wurden gleichzeitig Pulsbreiten ( $t_{\text{Puls}}$ , die Zeitdauer für die der Laser pro Pulszyklus emittiert) von einigen Mikrosekunden gewählt, um eine ausreichend hohe Anregungswahrscheinlichkeit der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen pro Pulszyklus zu erreichen. Auf dieser Zeitskala ist jedoch gleichzeitig die mehrfache Anregung und Relaxation von NC-Exzitonen möglich, sodass in einem Pulszyklus viele Anregungen auftreten können (s. 6.1.2 und Abb. 6.5(b)). Entsprechend wurden für diese Messungen immer Korrelogramme mit einem Kontrastverhältnis (s. 2.1.3.1 und Gl. 5.6) von  $R_{\text{ZS}} \approx 1$  erhalten. Somit kann in einem solchen Experiment Photonen-Antibunching nicht nachgewiesen werden, was jedoch nicht auf das Vorliegen mehrerer NCs zurückgeführt werden kann.

Wird hingegen eine Wiederholrate von einigen einhundert Kilohertz bis zu einigen Megahertz für die Anregung verwendet, ist eine geringere Pulsbreite im Bereich einer Nanosekunde ausreichend. Damit ist die Wahrscheinlichkeit einer mehrfachen Anregung eines Exzitons pro Pulszyklus gering, da die Lebenszeit die Pulsbreite überschreitet. Gleichzeitig kann die Emission dieses Exzitons mit der Emission eines  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions koinzidieren, welches in einem früheren Pulszyklus angeregt wurde, da die Lebenszeit der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen lang gegenüber der Dauer eines Pulszyklus ( $1/f_{\text{rep}}$ ) ist. Das erhaltene Kontrastverhältnis hängt somit sowohl von der Anregungsrate als auch von der Energietransfereffizienz ab. Beides bestimmt die Wahrscheinlichkeit des Vorliegens eines angeregten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions während eines Pulszyklus, in dem eine exzitonische Emission beobachtet wird. Ebenso hängt das Kontrastverhältnis auch von SNR ab, welches für die hier untersuchten Proben gering ist.[91] Ein exemplarisches Korrelogramm für ein solches Experiment zeigt Abbildung 6.7.

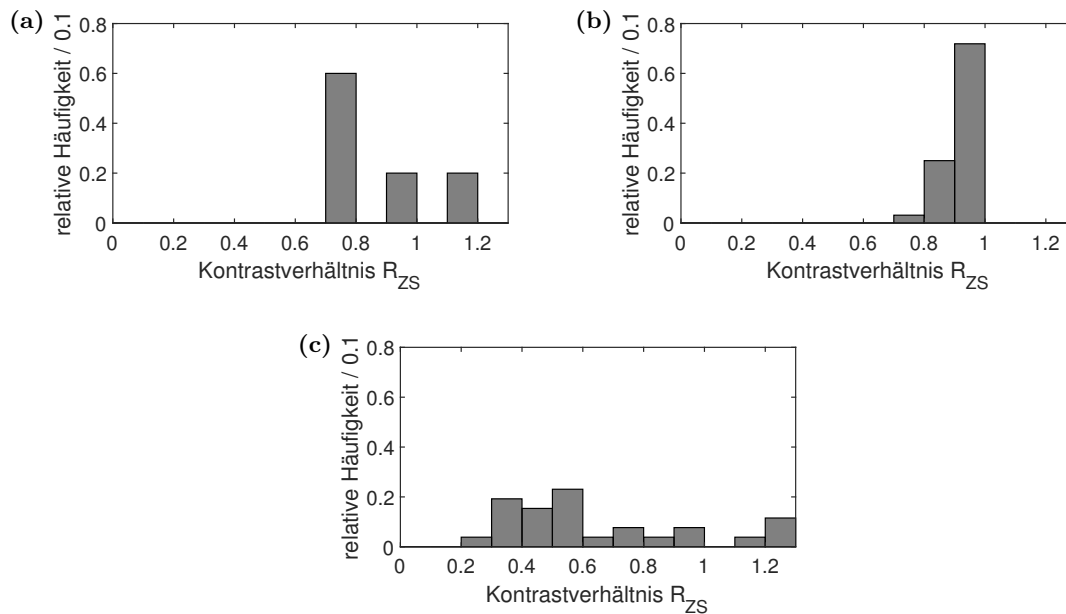


**Abbildung 6.7:** Exemplarisches Korrelogramm eines NCs der Probe  $\text{CdS.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})1\text{ZnS}$  bei einer Wiederholrate von  $f_{\text{rep}} = 1.03 \text{ MHz}$  und der Detektion der Gesamtemission. Das Kontrastverhältnis beträgt  $R_{\text{ZS}} = 0.73$ .

In Abbildung 6.8 sind die Verteilungen der Korrelationskontraste der drei untersuchten Proben dargestellt. Für die  $\text{CdS.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})1\text{ZnS}$ -NCs wurde ein mittleres Kontrastverhältnis von  $0.87 \pm 0.21$  erhalten, für die  $\text{CdSe.1ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$ -NCs von  $0.92 \pm 0.04$ . Es zeigt sich somit für die meisten NCs eine geringfügig verringerte Wahrscheinlichkeit der

simultanen Detektion zweiter Photonen. Dies belegt das Vorliegen einzelner NCs nicht sicher, ist jedoch mit dem Vorliegen einzelner NCs verträglich, insbesondere unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Zeitskalen der beteiligten Prozesse sowie des geringen SNRs.

Für die NCs der Struktur CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS wurde ein mittleres Kontrastverhältnis von  $0.65 \pm 0.30$  erhalten. Hierbei wurde im Gegensatz zu den anderen Messreihen jedoch eine wellenlängenabhängige Detektion durchgeführt, um die exzitonische Emission von der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen zu unterscheiden und beide miteinander zu korrelieren. Aus dem gegenüber den übrigen Messungen reduzierten Kontrastverhältnis kann geschlossen werden, dass bei der Detektion der Gesamtemission auch mehrfache Anregungen der NCs in einem Pulszyklus beobachtet wurden. Dies ist bei den Pulsbreiten im Bereich einer Nanosekunden durch den Einsatz eines modulierbaren Lasers nicht auszuschließen, insbesondere wenn der Energietransfer sehr schnell ist (s. 5.2.2.5). Dieser Effekt wird durch die wellenlängenabhängige Detektion ausgeblendet beziehungsweise abgeschwächt, selbst wenn die Separation der Emission nach der Wellenlänge nicht vollständig ist. Abbildung 6.8(c) zeigt darüber hinaus auch einen signifikanten Anteil von NCs mit einem Kontrastverhältnis  $< 0.5$ , sodass hier von Antibunching gesprochen werden kann.



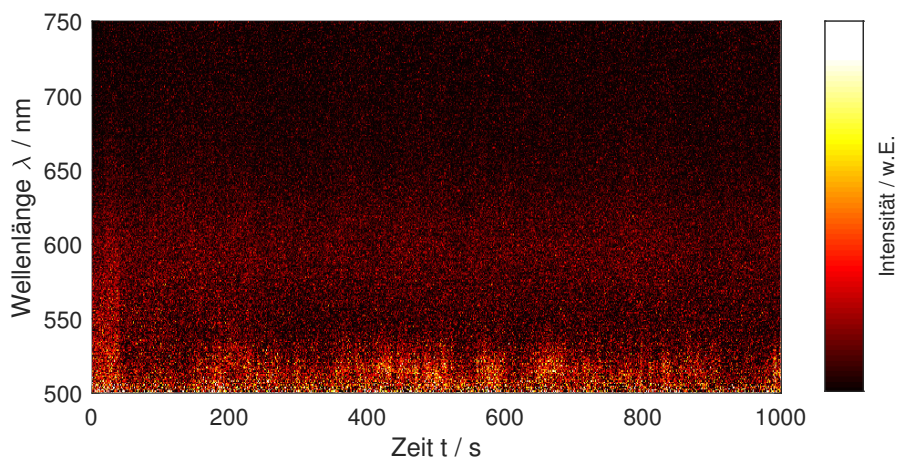
**Abbildung 6.8:** Verteilungen der Kontrastverhältnisse aus den Korrelationsfunktionen der Einzelphotonenankunftszeiten für die NCs der Strukturen (a) CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS, (b) CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS und (c) CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS. Während bei (a) und (b) die Pseudokreuzkorrelation der Gesamtemission berücksichtigt wurde, zeigt (c) das Resultat der Kreuzkorrelation zwischen exzitonischer und Mn<sup>2+</sup>-Emission.

Zusammenfassend weisen die Ergebnisse der Analyse der PL-Intensitätskarten sowie der Photonenstatistik anhand der Korrelationskontraste auf das Vorliegen von einzelnen NCs

im Beobachtungsvolumen hin. Das Auftreten von einzelnen Aggregaten aus wenigen NCs kann jedoch mit den durchgeführten Messungen nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

## 6.2.2 Spektrale Charakterisierung

Zur Charakterisierung der spektralen Eigenschaften wurden Zeitserien von Emissionsspektren aufgezeichnet. Ein charakteristisches Beispiel für eine solche Zeitserie zeigt Abbildung 6.9. Es zeigt sich in diesem Beispiel die für NCs typische intermittierende Intensitätsdynamik der exzitonischen Emission (s. 6.2.4). Die Emission der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen ist in einem einzelnen Spektrum nur schwach gegenüber dem Untergrund zu erkennen. Da anhand der Zeitserien keine dynamischen Effekte sichtbar sind, die über veränderliche Intensitäten hinausgehen, wurde das Zeitintegral der Emissionsspektren zur weiteren Analyse und zur Parametrisierung der Spektren verwendet, um ein besseres SNR zu erhalten. Erst nach dieser Integration tritt die Emissionsbande der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen deutlich gegenüber dem Untergrund hervor.

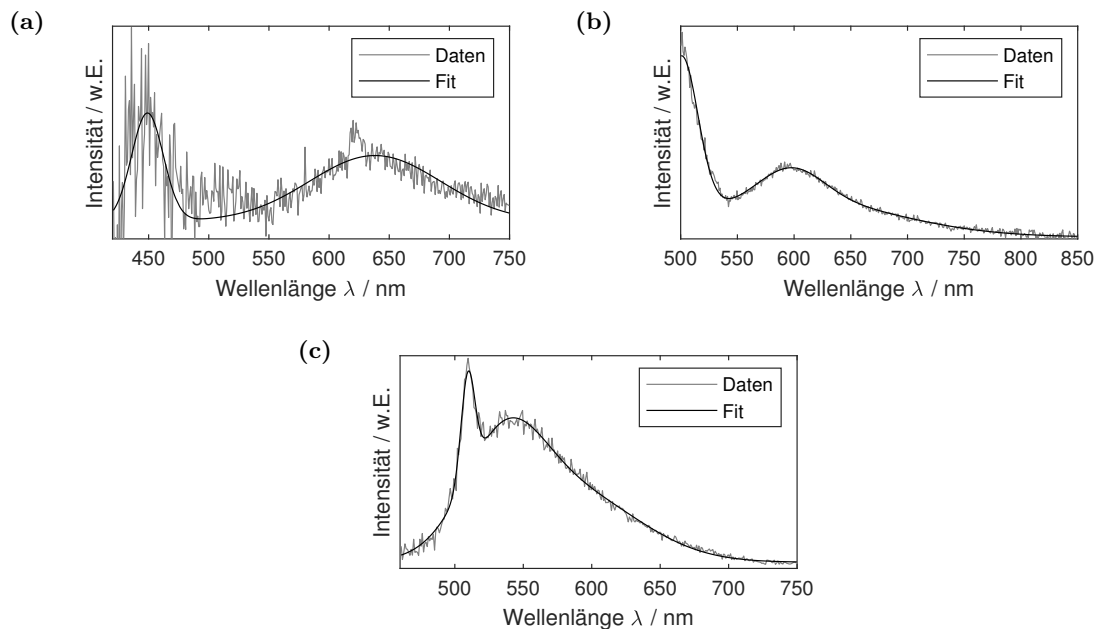


**Abbildung 6.9:** Zeitserie der PL-Spektren eines einzelnen  $\text{CdSe.1ZnS}(\text{Mn}^{2+})_3\text{ZnS}$ -NCs bei einer Anregungswellenlänge von 445 nm. Die exzitonische Emission trat im Wellenlängenbereich  $< 550$  nm auf, während die Emission der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen im Spektralbereich 550 – 650 nm schwach zu erkennen ist.

Aufgrund des geringen SNRs der Emission (s. 6.2.1) ist eine lange Messdauer notwendig, um die Qualität der erhaltenen integrierten Emissionsspektren zu verbessern. Die maximale Messdauer ist zunächst durch die Photostabilität der NCs begrenzt. Wie auch das Beispiel in Abbildung 6.9 zeigt, ist diese jedoch hoch. Auch nach 1000 s ist hier kein Einbruch der mittleren Emissionsrate zu erkennen, was für NCs aller drei untersuchten Strukturen durchaus typisch war. Als weiterer begrenzender Faktor trat jedoch eine Photoaktivierung des Substrats durch die ultraviolette beziehungsweise blaue Anregungsstrahlung auf, die zu einer strukturlosen Emissionsbande über den ganzen Messbereich führte. Dieser Effekt war, in Abhängigkeit von der Anregungsintensität, typischerweise nach einigen hundert

Sekunden zu beobachten. Aufgrund der unvorhersehbaren Dynamik dieser Untergrundaktivierung ist eine Untergrundkorrektur diesbezüglich schwierig, sodass die Messungen mit dem Einsetzen dieses Phänomens abgebrochen wurden. Daraus resultiert die experimentelle Limitierung der Datenqualität.

Analog zur Analyse der Ensembleemissionsspektren (s. 6.1.1) wurde die Bande der exzitonischen Emission in den Spektren durch eine und die schiefe Emissionsbande der Mn<sup>2+</sup>-Ionen durch zwei Gaußverteilungen parametrisiert. Für die Nanokristalle der Struktur CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS wurde abweichend dazu nur eine Gaußverteilung zur Parametrisierung der Emissionsbande der Mn<sup>2+</sup>-Ionen eingesetzt, da die Asymmetrie aufgrund des unterschiedlichen zugänglichen Spektralbereichs gegenüber dem Rauschen nicht erkennbar war. Ein exemplarisches Spektrum pro Partikelstruktur sowie die zugehörigen Anpassungen sind in Abbildung 6.10 dargestellt.



**Abbildung 6.10:** Exemplarische Emissionsspektren eines einzelnen (a) CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs (b) CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs und (c) CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs. In allen Beispielen ist eine schmale Emissionsbande der exzitonischen Emission bei höherer Energie zu erkennen sowie eine breitere Emissionsbande der Mn<sup>2+</sup>-Ionen bei geringerer Energie. Bei (a) war eine Gaußverteilung zur Anpassung der Emissionsbande der Mn<sup>2+</sup>-Ionen bereits ausreichend. Durch die für das Spektrum (b) eingesetzten Filter im Emissionsstrahlengang des Versuchsaufbaus **M-VIII** wurde die exzitonische Emissionsbande nicht vollständig detektiert. Das Emissionsmaximum des Ensemblespektrums (Abb. 6.3(b)) liegt für diese Probe an der Kante des Detektionsbereichs der Einzelpartikelspektren.

Anhand der Parametrisierung der einzelnen Spektren können die Emissionsmaxima sowie die Halbwertsbreiten der einzelnen Banden für jeden NC ermittelt werden. Die Verteilungen dieser Werte für die einzelnen Strukturen zeigen die Abbildungen 6.11 und 6.12.

Die Charakterisierung der Verteilungen durch Mittelwert und Standardabweichung ist in Tabelle 6.5 dargestellt.

Aufgrund des abgebildeten Spektralbereichs (Abb. 6.10**(b)**) konnte die Lage des Emissionsmaximums der exzitonischen Emissionsbande für die CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs nicht ermittelt werden. Die Halbwertsbreite dieser Bande wurde unter Annahme des Ensembleemissionsmaximums bei 502 nm ermittelt, was auch mit der Form des detektierten Teils der Bande verträglich ist.

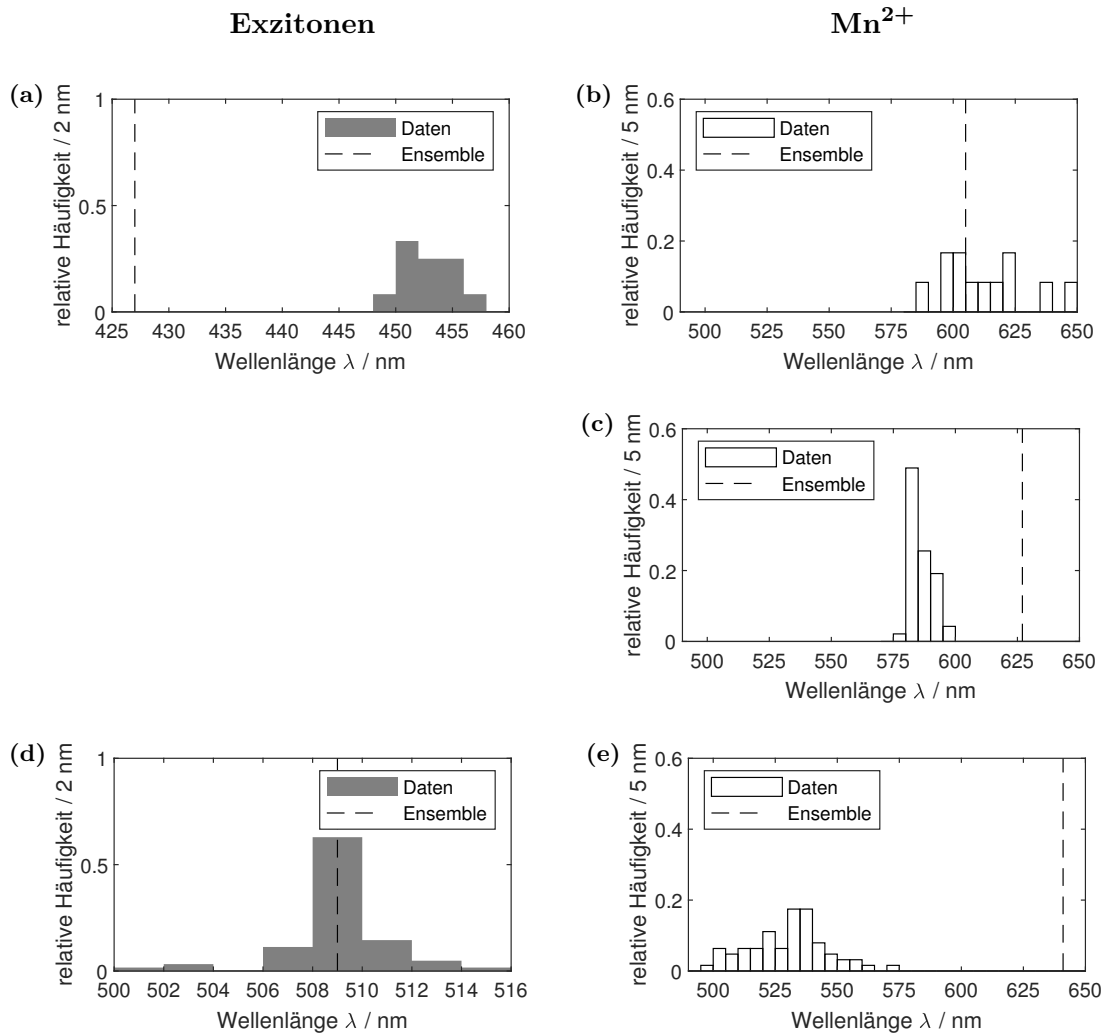
Die spektrale Lage der exzitonischen Emissionsbande der CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs entspricht der des Ensemblespektrums und zeigt nur eine geringe Streuung. Für die NCs der Struktur CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS wurde hingegen eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um  $\approx 25$  nm beobachtet. Diese ist vermutlich auf die Auswahl eines Subensembles zurückzuführen, die durch die experimentellen Rahmenbedingungen verursacht wird. Aus dem Ensembleemissionsspektrum in Abbildung 6.3 geht hervor, dass es auch im Bereich um 450 nm noch zu signifikanter Emission kommt. NCs mit einem solchen Emissionsmaximum können bereits durch eine Vergrößerung der Partikelkerne von  $< 0.5$  nm erhalten werden. Gleichzeitig ist durch diese Vergrößerung ein Anstieg der Absorption zu erwarten, sodass die Anregung solcher NCs verstärkt ist.[128] Des Weiteren ist die Quanteneffizienz der Einzelphotonendetektoren des Versuchsaufbaus **M-VII** in diesem Spektralbereich stark wellenlängenabhängig, sodass die Detektionseffizienz für NCs mit einem derart bathochrom verschobenen Emissionsmaximum mehr als verdoppelt ist. Aufgrund dieser deutlich besseren Detektierbarkeit von NCs mit entsprechenden spektralen Eigenschaften ist davon auszugehen, dass durch das ohnehin geringe SNR nur solche NCs als klar erkennbare Emissionsspot auf den PL-Intensitätskarten (s. 6.2.1) identifiziert wurden und somit nur ein bestimmter Anteil aller NCs der Probe überhaupt untersucht wurde.

Für die Emissionsbanden der Mn<sup>2+</sup>-Ionen trat für alle Proben eine größere Streuung der ermittelten Werte auf. Dies ist vermutlich auf die höhere Breite der Emissionsbande sowie deren Asymmetrie zurückzuführen. Eine höhere Breite sorgt bei gleicher Intensität für ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis und damit eine erhöhte Unsicherheit der Parametrisierung. Für die CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs stimmt die mittlere spektrale Lage etwa mit der des Ensemblespektrums überein. Für die CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs wurde jedoch eine hypsochrome Verschiebung von  $\approx 40$  nm beobachtet und für die NCs der Struktur CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS sogar von  $\approx 110$  nm. Für die Emission von Mn<sup>2+</sup>-Ionen als Dotierung von ZnS sind hypsochrome Verschiebungen von über 30 nm durch den Einfluss von Oberflächenladungen und die Veränderung der Ligandensphäre auch über mehrere atomare Monolagen von ZnS hinweg bekannt.[163] Die Integrität der Ligandensphäre könnte durch die Einbettung der NCs in die Polymerfilme für die Einzelpartikelmessungen beeinträchtigt worden sein, sodass dadurch die beobachteten Abweichungen für die CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs erklärt werden könnten. Die starken Abweichungen für die

CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs gehen jedoch über das mögliche Ausmaß eines Ladungseinflusses hinaus. Im Spektralbereich von 400 – 500 nm ist jedoch auch das Auftreten der Emission von Fallenzuständen der ZnS-Oberfläche bekannt. Diese Zustände können insbesondere durch die Störung der Oberflächenliganden begünstigt werden.[163][170][171] Eine Überlagerung der Emissionsbande der Mn<sup>2+</sup>-Ionen mit der Emission der Fallenzustände ähnlicher Intensität könnte zu einer breiten, stark hypsochrom verschobenen Emissionsbande führen, wie sie im Fall der CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs beobachtet wurde. Diese Emission der Fallenzustände könnte auch zur Verschiebung des Emissionsmaximums der CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs beitragen. Der Einfluss der Ligandensphäre und der Partikeloberfläche könnte auch erklären, dass diese Effekte für die Lösungsspektren keine Rolle spielen. Eine Oxidation der Mn<sup>2+</sup>- zu Mn<sup>3+</sup>-Ionen spielt zwar im Hinblick auf die Erklärung des Energietransferprozesses eine Rolle[164], kann jedoch die beobachtete Emissionsbande nicht erklären, da die Emission der Mn<sup>3+</sup>-Ionen in verschiedenen Wirtskristallen bei Wellenlänge > 600 nm erwartet wird.[172][173] Ein Beitrag dieser Emission kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da eine Überlagerung mit der Emissionsbande der Mn<sup>2+</sup>-Ionen zu erwarten wäre.

Für die CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs wurde für beide Emissionsbanden eine Verbreiterung der Einzelpartikelspektren gegenüber dem Ensemblespektrum beobachtet. Die Halbwertsbreite der exzitonischen Emissionsbande ist im Mittel um  $\approx 900 \text{ cm}^{-1}$  erhöht, während die Emissionsbande der Mn<sup>2+</sup>-Ionen um  $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$  verbreitert ist. Für die NCs der Struktur CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS wird für die exzitonische Emission eine geringe Verbreiterung von  $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Ensemblespektrum ermittelt. Diese kann vermutlich bereits durch die Festsetzung des Emissionsmaximums für diese unvollständig detektieren Spektren erklärt werden. Für die Mn<sup>2+</sup>-Ionen ist jedoch ebenfalls eine deutliche Bandenverbreiterung zu beobachten, die im Mittel  $\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Die NCs der Struktur CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS zeigen hingegen eine um  $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$  geringere Halbwertsbreite der exzitonischen Emissionsbande. Für die Mn<sup>2+</sup>-Ionen wurde jedoch auch für diese NCs eine signifikante Verbreiterung um  $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Während die Modifikation der Partikeloberfläche und -ladung, die auch die spektrale Verschiebung der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen erklären könnte, gleichzeitig die Bandenverbreiterung erklärt, ist für die exzitonische Emission einzelner NCs gegenüber dem Ensemble zunächst eine geringere Halbwertsbreite zu erwarten, da die Ensembleverbreiterung der Banden fehlt. Letzteres wurde für die NCs der Struktur CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS auch beobachtet, sodass dies der Erwartung entspricht. Die beobachteten Verbreiterungen der exzitonischen Emissionsbande können im Fall der CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs möglicherweise auf die Auswahl des Subensembles zurückgeführt werden, die auch die spektrale Verschiebung der Bande erklärt. Da die Emissionsspektren der CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs und der CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs aufgrund der unterschiedlich starken Untergrundaktivierung jedoch über einen längeren Zeitraum integriert wurden als die der NCs der Struktur CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS, kann

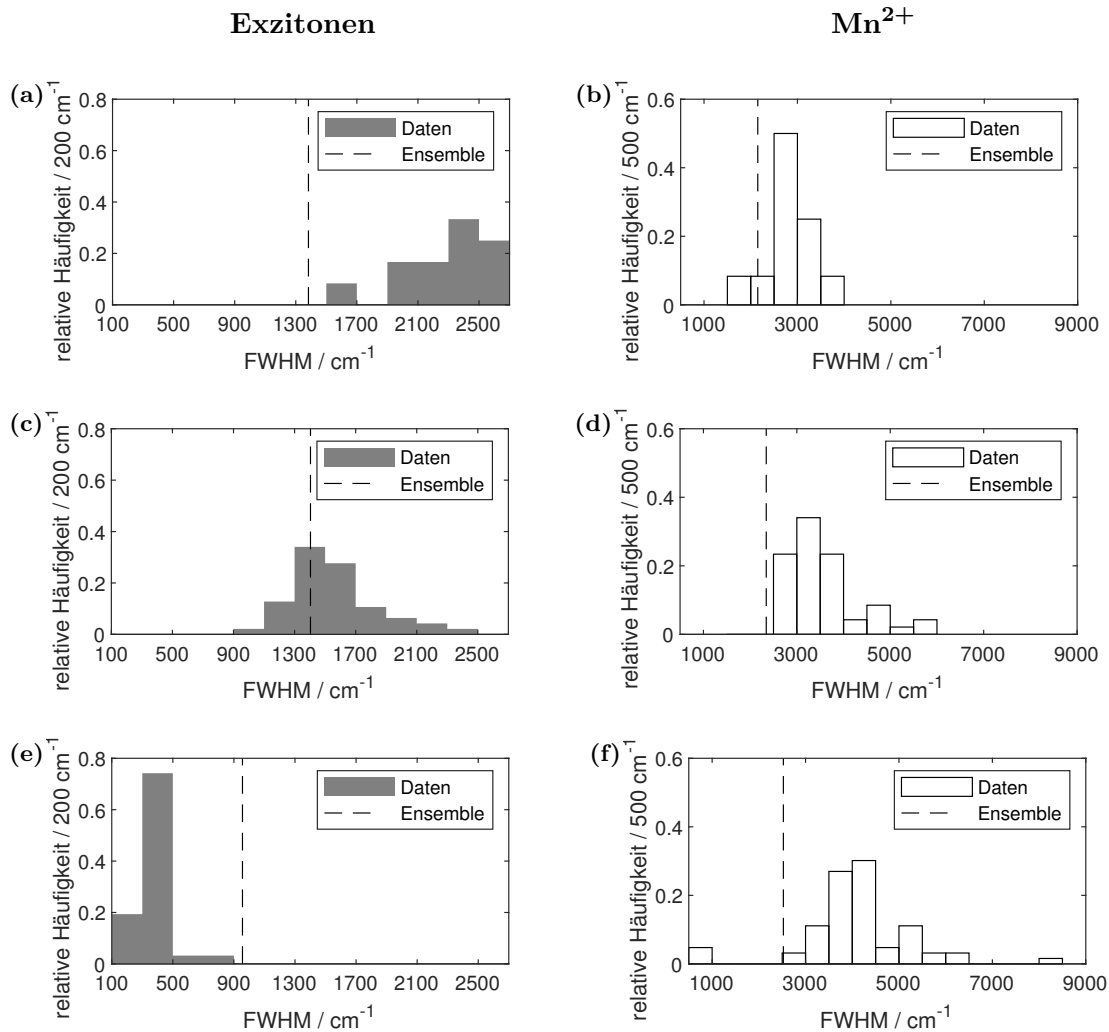




**Abbildung 6.11:** Verteilungen der Lage der Emissionsmaxima der exzitonenischen Emission ((a), (d)) und der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen ((b), (c), (e)) für einzelne (a) und (b) CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs, (c) CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs sowie (d) und (e) CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs. Das Emissionsmaximum des jeweiligen Ensemblepektrums ist zusätzlich angegeben. Aufgrund des beschränkten Spektralbereichs wurde für die exzitonenische Emission der CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs keine Verteilung erhalten.

auch eine Verschiebung der spektralen Lage über den Messzeitraum durch eine Photomodifikation die Verbreiterung erklären. Dieser Effekt ist als *Blueing* bekannt und führt durch die zeitliche Mittelung zur beobachteten Verbreiterung.[169] Aufgrund des geringen SNRs kann das Blueing in den einzelnen Spektren einer Zeiterie jedoch nicht nachgewiesen werden (Abb. 6.9).

Aus dem Flächenverhältnis der Emissionsbanden können die Energietransfereffizienzen wie im Ensemble abgeschätzt werden. Deren Verteilungen für die einzelnen NCs der verschiedenen Strukturen sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Aufgrund der unbekanntenen Quanteneffizienzen der beiden Emissionsprozesse ist eine Korrektur der ermittelten Flächen



**Abbildung 6.12:** Verteilungen der Halbwertsbreiten der exzitonenischen Emissionsbande ((a), (c), (e)) und der Emissionsbande der Mn<sup>2+</sup>-Ionen ((b), (d), (f)) für einzelne (a) und (b) CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs, (c) und (d) CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs sowie (e) und (f) CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs. Die Halbwertsbreiten des jeweiligen Emissionsbanden in den Ensemblespektren sind zusätzlich angegeben. Aufgrund des beschränkten Spektralbereichs wurde für die exzitonenische Emission der CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs die Halbwertsbreite unter Annahme des Emissionsmaximums des Ensemblespektrums bei 502 nm ermittelt.

nach Gleichung 2.52 nicht möglich, sodass es sich bei den ermittelten Werten, wie bei den Ensemblespektren (s. 6.1.1.2), nur um eine Schätzung handelt. Bei Betrachtung der gleichen Proben im Ensemble und als einzelne Partikel ist eine Vergleichbarkeit jedoch trotzdem gegeben.

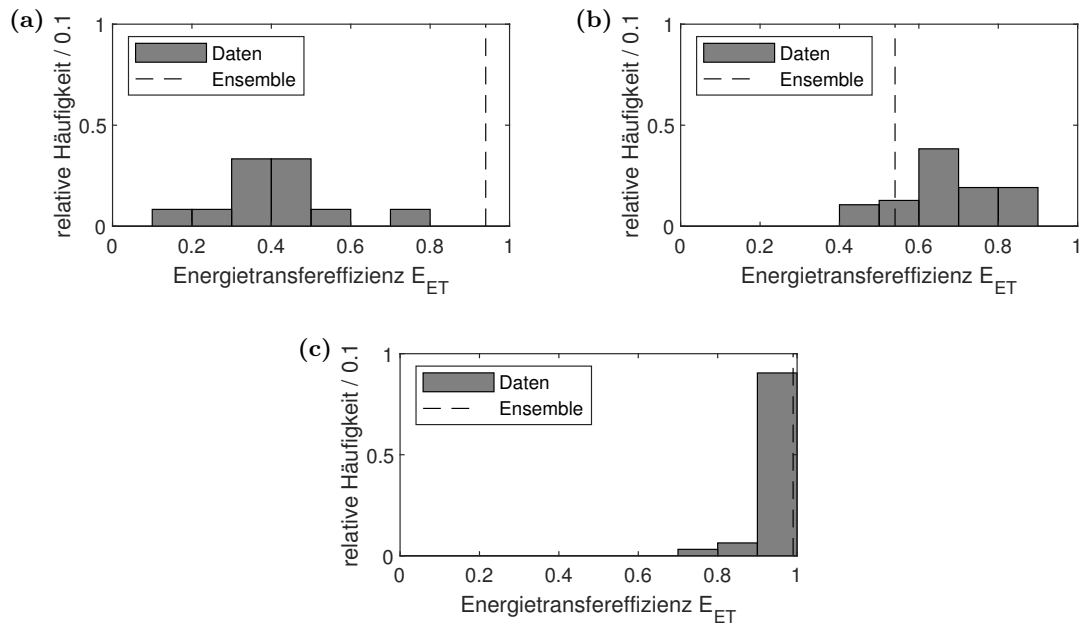
Für die CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs wurde eine im Mittel um  $\approx 0.5$  verteilte und damit im Vergleich mit dem Ensemble deutlich verringerte Transfereffizienz beobachtet. Für die CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NC wird mit einer Erhöhung der Transfereffizienz um  $\approx 0.1$  eine geringere Abweichung zum Ensemblewert ermittelt. Diese ist vermutlich bereits mit

**Tabelle 6.5:** Mittlere spektrale Lagen  $\lambda_{\max}$  und Halbwertsbreiten  $FWHM$  der exzitonischen Emissionsbande sowie der Emissionsbande der  $Mn^{2+}$ -Ionen aus den Spektren einzelner NCs für die verschiedenen Partikelstrukturen jeweils mit Standardabweichung. Auch die mittlere Energietransfereffizienz  $E_{ET}$  als Verhältnis der Flächen der Emissionsbanden ist aufgeführt.

Partikelstruktur	Exzitonen		$Mn^{2+}$		$E_{ET}$
	$\lambda_{\max}$ /nm	$FWHM$ /cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{\max}$ /nm	$FWHM$ /cm <sup>-1</sup>	
CdS.2ZnS( $Mn^{2+}$ )1ZnS	453 ± 2	2308 ± 328	613 ± 18	2790 ± 482	0.40 ± 0.15
CdSe.1ZnS( $Mn^{2+}$ )3ZnS	≈ 500	1553 ± 286	586 ± 5	3570 ± 738	0.67 ± 0.12
CdSe.2ZnS( $Mn^{2+}$ )3ZnS	509 ± 4	379 ± 123	530 ± 16	4106 ± 1200	0.96 ± 0.05

der ungenauen Parametrisierung der exzitonischen Emissionsbande zu erklären. Eine hohe Transfereffizienz für die Probe CdSe.2ZnS( $Mn^{2+}$ )3ZnS wurde für die einzelnen NCs ebenso wie im Ensemble ohne signifikante Abweichung beobachtet. Da die  $Mn^{2+}$ -Bande jedoch vermutlich mit der Emission der Fallenzustände der ZnS-Oberfläche überlagert ist, ist die tatsächliche Transfereffizienz vermutlich ebenfalls verringert. Die verringerten Transfereffizienzen der CdS.2ZnS( $Mn^{2+}$ )1ZnS-NCs und der CdSe.2ZnS( $Mn^{2+}$ )3ZnS-NCs sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass NCs mit nahezu vollständigem Energietransfer während des Probenscans kaum zu identifizieren sind, da aufgrund der langen Lebenszeit der  $Mn^{2+}$ -Ionen während der Integrationszeit der PL-Intensitätskarten nur wenige Photonen detektiert werden können. Somit ist eine Auswahl von NCs mit geringeren Transfereffizienzen wahrscheinlich, da diese einfacher über die exzitonische Emission auf den PL-Intensitätskarten zu identifizieren sind. Darüber hinaus zeigt die Variabilität der Transfereffizienzen auch, dass sich die Anzahl oder die räumliche Verteilung der Dotierungionen zwischen einzelnen NCs vermutlich signifikant unterscheidet, jedoch weder vollständig dotierte noch undotierte NCs in den Proben identifiziert werden können.

Zusammenfassend zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den spektralen Eigenschaften, die im Ensemble und für einzelne Nanokristalle ermittelt wurden. Dies ist möglicherweise auf die experimentell bedingte Auswahl eines Subensembles von NCs bestimmter spektraler Eigenschaften zurückzuführen. Darüber hinaus wird durch die Einbettung der einzelnen NCs in Polymermatrizen die Partikeloberfläche beziehungsweise Ligandensphäre möglicherweise deutlich beeinflusst. Dies könnte sowohl die spektrale Verschiebung der Emission der  $Mn^{2+}$ -Ionen als auch durch das Auftreten der Emission von Fallenzuständen erklären. Gleichzeitig zeigt sich nur eine moderate Variabilität der spektralen Eigenschaften. Lediglich die Transfereffizienzen streuen stark, was möglicherweise aus einer signifikanten Variabilität der Anzahl oder räumlichen Verteilung der  $Mn^{2+}$ -Ionen pro NC resultiert. Diese Resultate legen bereits nahe, dass die im Ensemble nicht auszuschließende



**Abbildung 6.13:** Verteilung der Energietransfereffizienzen auf Basis der Flächenverhältnisse der Emissionsspektren für einzelne **(a)** CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs, **(b)** CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs und **(c)** CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs. Aufgrund der unbekanntenen Emissionsquanteneffizienzen bei der Emissionsprozesse wurde diese für die Berechnung als identisch angenommen.

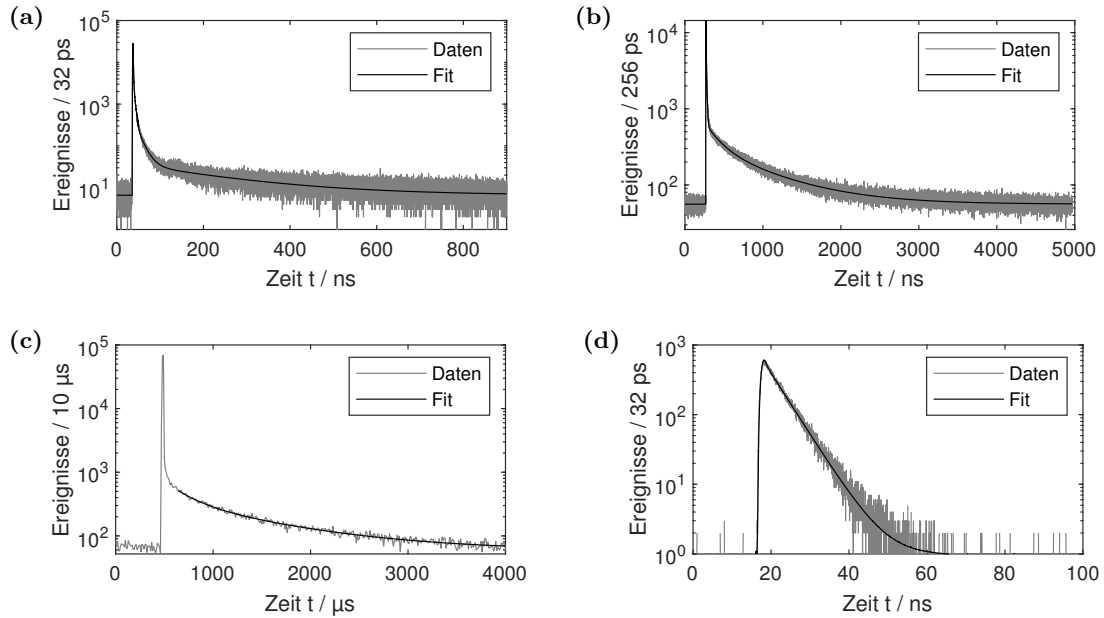
Zusammensetzung der Proben aus dotierten und undotierten NCs nicht vorliegt sondern alle NCs mit Mn<sup>2+</sup>-Ionen, in variabler Anzahl, dotiert sind.

### 6.2.3 Photolumineszenz-Lebenszeiten

Um die PL-Lebenszeiten einzelner NCs zu untersuchen, wurden während der Messungen Einzelphotonenankunftszeiten aufgezeichnet und aus diesen die PL-Zerfallskurven ermittelt. Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen der exzitonischen Emission und der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen (s. 6.1.2) und der experimentellen Limitierung der möglichen Pulsbreite und der Zeitaufösung konnten beide Prozesse nicht simultan untersucht werden. Für die Untersuchung der schnelleren exzitonischen Emission wurden Wiederholraten des Anregungslasers im Bereich von 200 kHz – 5 MHz bei Pulslängen zwischen 1.3 – 2.6 ns eingesetzt. Um die Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen zu untersuchen, wurden hingegen Wiederholraten von 100 – 250 Hz bei Pulslängen von 10 – 20  $\mu$ s gewählt. Die Messungen bei unterschiedlichen Wiederholraten wurden hierbei nicht an identischen NCs durchgeführt.

In Abbildung 6.14 sind exemplarische Zerfallskurven sowie deren Anpassungen für einzelne NCs der verschiedenen Strukturen dargestellt. Für die Zerfallskurven des kurzlebigeren Prozesses wurden Anpassungen mit einer Summe von exponentiellen Zerfällen unter Berücksichtigung der Instrumentenfunktion durchgeführt. Hierbei wurde die minimale Anzahl von Exponentialfunktionen gewählt, die ausreichend war, um die Zerfalls-

kurve hinreichend zu beschreiben. Es waren für die  $\text{CdS.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})1\text{ZnS}$ -NCs und die  $\text{CdSe.1ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$ -NCs jeweils drei Zerfallskomponenten notwendig. Für die NCs der Struktur  $\text{CdSe.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$  war hingegen eine Zerfallskomponente ausreichend. Aufgrund der beschränkten Messdauer durch die Photoaktivierung des Untergrunds (s. 6.2.2), konnten für die NCs der Strukturen  $\text{CdS.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})1\text{ZnS}$  und  $\text{CdSe.1ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$  keine Zerfallskurven der langlebigeren Emissionskomponente erhalten werden, die sich von der Instrumentenfunktion signifikant unterschieden. Für die  $\text{CdSe.1ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$ -NCs konnte hingegen eine Zerfallskurve des langlebigeren Prozesses beobachtet werden. Diese wurde durch einen einfachen exponentiellen Zerfall im Zeitbereich nach dem Abklingen der Instrumentenfunktion angepasst. Da während des Pulses auch exzitonische Emission auftritt, war eine Anpassung unter Berücksichtigung der Instrumentenfunktion hier nicht ohne Weiteres möglich. Die mittleren Lebenszeiten als Resultate der Anpassungen der Zerfallskurven für die NCs der unterschiedlichen Strukturen sind in Tabelle 6.6 dargestellt.



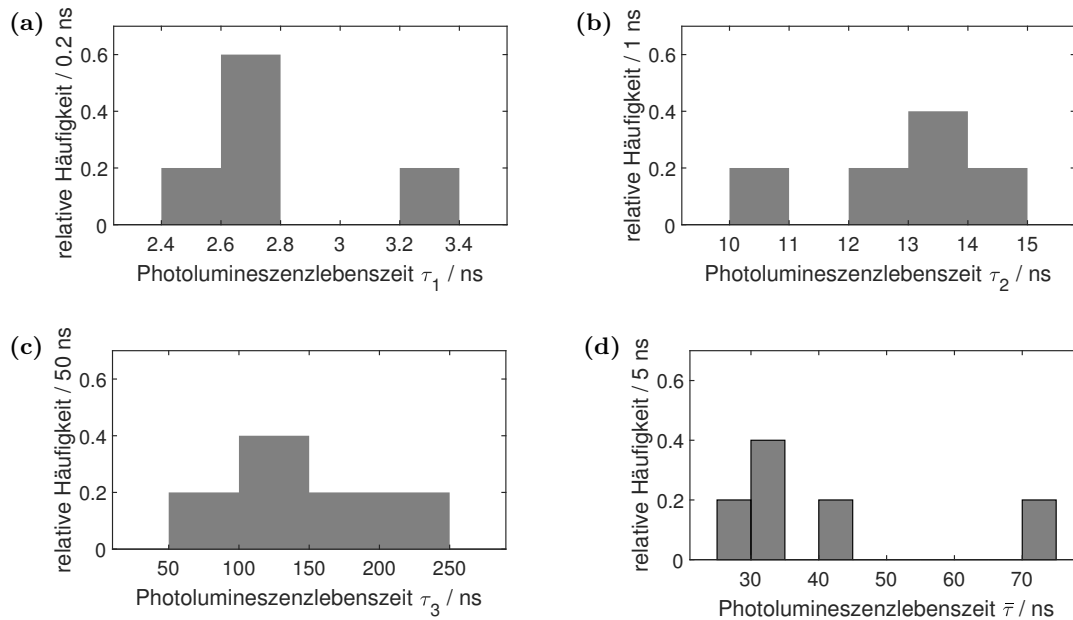
**Abbildung 6.14:** Exemplarische Zerfallskurven mit Anpassung für einzelne NCs der Strukturen (a)  $\text{CdS.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})1\text{ZnS}$ , (b) und (c)  $\text{CdSe.1ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$  sowie (d)  $\text{CdSe.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$ . Für die Analyse des kurzlebigeren Prozesses der exzitonischen Emission wurden höhere Pulsraten des Anregungslasers gewählt ((a), (b), (d)) und die Anpassung unter Berücksichtigung der Instrumentenfunktion durchgeführt. Die langlebige Emission der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen konnte nur für die  $\text{CdSe.1ZnS}(\text{Mn}^{2+})3\text{ZnS}$ -NCs beobachtet werden ((c)) und wurde mit einer Anpassung im Zeitbereich nach dem Abklingen der Instrumentenfunktion parametrisiert.

Für die einzelnen  $\text{CdS.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})1\text{ZnS}$ -NCs wurde eine Anpassung der Zerfallskurven der exzitonischen Emission mit drei Exponentialfunktionen durchgeführt. Die Verteilungen der einzelnen Komponenten sowie deren intensitätsgewichteten Mittelwerten zeigt Abbildung 6.15. Die mittlere Lebenszeit liegt mit  $42 \pm 18$  ns im für diese NCs nach Liu *et al.*[174] zu erwartenden Bereich von  $\approx 50$  ns. Ebenfalls ist die multiexponentielle Zusammensetzung

**Tabelle 6.6:** Mittlere Lebenszeitkomponenten  $\tau_i$  der Zerfallskurven einzelner NCs der unterschiedlichen Strukturen. Für die teilweise multiexponentielle kurzlebige Lebenszeitkomponente ist ebenfalls der intensitätsgewichtete Mittelwert der Lebenszeiten  $\bar{\tau}$  angegeben.

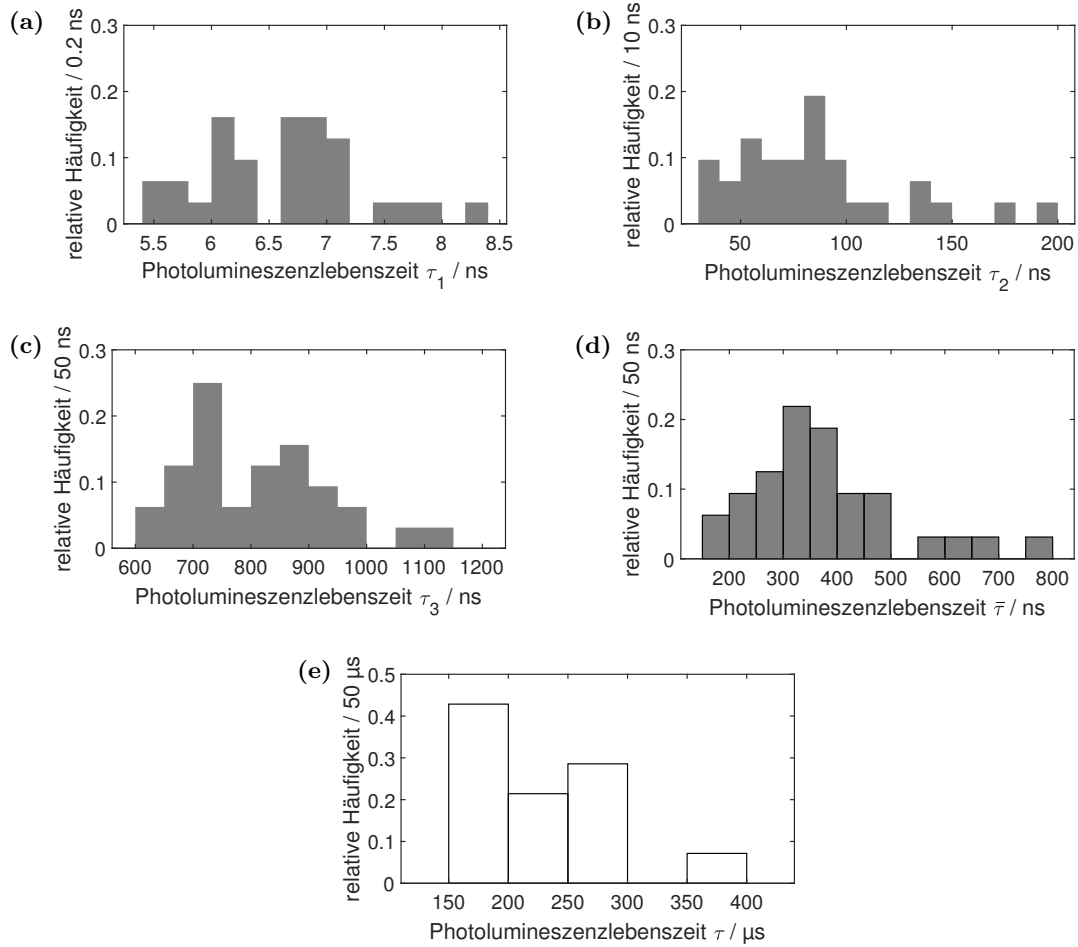
Partikelstruktur	Exzitonen				Mn <sup>2+</sup>
	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\tau_3/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\tau/\mu\text{s}$
CdS.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )1ZnS	$2.7 \pm 0.3$	$13 \pm 1$	$141 \pm 48$	$42 \pm 18$	–
CdSe.1ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS	$6.5 \pm 1.3$	$82 \pm 40$	$810 \pm 120$	$370 \pm 140$	$230 \pm 60$
CdSe.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS	$4.5 \pm 1.5$	–	–	$4.5 \pm 1.5$	–

zung typisch für NCs. Die erste Komponente  $\tau_1$  kann vermutlich mit der strahlenden Rate der exzitonischen Emission assoziiert werden.[165] Die Emissionsspektren der einzelnen NCs (Abb. 6.10) zeigen Emission von Exzitonen und Mn<sup>2+</sup>-Ionen sowie in jedem Fall einen nicht vernachlässigbaren Energietransfer. Trotzdem wurde keine starke Verkürzung der Lebenszeit gegenüber undotierten NCs beobachtet, sodass eine Kombination unterschiedlich stark dotierter NCs, wie für das Ensemble der Probe CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS diskutiert (s. 6.1.2), nicht in Frage kommt. Vielmehr ist zu erwarten, dass die NCs ungestört relaxieren, wenn der Transfer nicht direkt nach der Anregung durch die Auger-artige Rekombination der Exzitonen stattfindet.[164][166]



**Abbildung 6.15:** Verteilungen der Lebenszeitkomponenten  $\tau_i$  aus der dreifach exponentiellen Anpassung ((a)–(c)) der Zerfallskurven des kurzlebigen Prozesses sowie der daraus ermittelten intensitätsgewichteten mittleren Lebenszeit  $\bar{\tau}$  ((d)) für CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs.

Für die NCs der Struktur CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS wurden ebenfalls drei Lebenszeitkomponenten für die Anpassung der Zerfallskurve der exzitonischen Emission eingesetzt. Die



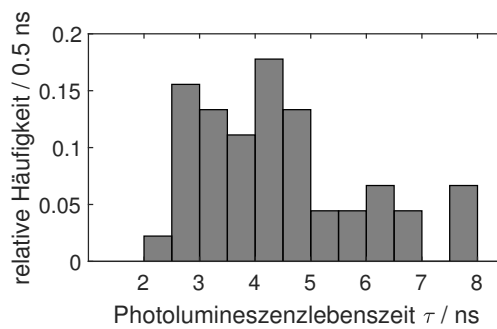
**Abbildung 6.16:** Verteilungen der Lebenszeitkomponenten  $\tau_i$  aus der dreifach exponentiellen Anpassung ((a)–(c)) der Zerfallskurven des kurzlebigeren Prozesses sowie der daraus ermittelten intensitätsgewichteten mittleren Lebenszeit  $\bar{\tau}$  ((d)) und Verteilung der Lebenszeiten  $\tau$  des langlebigen Prozesses aus der einfachen exponentiellen Anpassung ((e)) für CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)<sub>3</sub>ZnS-NCs.

Verteilungen der Lebenszeiten sowie des intensitätsgewichteten Mittelwerts zeigt Abbildung 6.16(a)–(d). Die Komponente  $\tau_1$  liegt hierbei im Zeitbereich der ersten Komponente der Emission der strukturell vergleichbaren CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)<sub>3</sub>ZnS-NCs im Ensemble (s. 6.1.2) und entspricht der Erwartung für die Lebenszeit der strahlenden Relaxation dieser NCs.[165] Die übrigen Komponenten sind deutlich langlebiger als die entsprechenden Komponenten im Ensemble. Die längeren Lebenszeiten könnten durch das Vorliegen der Fallenzustände erklärt werden, die schon im Rahmen der Analyse der Emissionsspektren diskutiert wurden (s. 6.2.2). Dies könnte erklären, weshalb diese Lebenszeiten im Ensemble in Lösung nicht beobachtet wurden.[163][170][171]

Für die CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)<sub>3</sub>ZnS-NCs wurde darüber hinaus die Lebenszeit der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen ermittelt. Deren Verteilung zeigt Abbildung 6.16(e). Die mittlere Lebensdauer liegt hierbei in der Größenordnung der für die Probe CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)<sub>3</sub>ZnS im Ensemble ermittelten Lebensdauer der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen (s. 6.1.2). Die Lebensdauer

zeigt jedoch gleichzeitig eine signifikante Variabilität zwischen unterschiedlichen NCs. Dies kann sowohl auf eine Variabilität der Partikelgrößen als auch der Anzahl von Mn<sup>2+</sup>-Ionen pro NC zurückgeführt werden. Beides führt zu unterschiedlichen Abständen zwischen den Mn<sup>2+</sup>-Ionen in einzelnen NCs, was wiederum einen direkten Einfluss auf die Lebenszeit durch unterschiedliche Kopplungsstärken zwischen den Ionen hat.[167]

Die Zerfallskurven der exzitonischen Emission für CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs können im Gegensatz zu denen der anderen Proben mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion beschrieben werden. Dies ist vermutlich auf das experimentell bedingte, geringere SNR zurückzuführen. Hierdurch sind längere Lebenszeitkomponenten nicht mehr vom Untergrundrauschen zu unterscheiden. Das Fehlen der langlebigeren Komponenten aufgrund des SNR wurde bei einer Emissionswellenlänge von 640 nm (Tab. 6.4) auch im Ensemble beobachtet. Die ermittelten Lebenszeiten (Abb. 6.17) stimmen hierbei mit der ersten Lebenszeitkomponente der Ensemblemessung überein (s. 6.1.2). Ebenso liegt der Wert in der nach Hemdana *et al.*[165] theoretisch erwarteten strahlenden Lebenszeit von  $\approx 10.5$  ns für Kern-Schale-NCs dieser Struktur.



**Abbildung 6.17:** Verteilung der Lebenszeit  $\tau$  aus der mono-exponentiellen Anpassung der Zerfallskurven der kurzlebigeren Emission von CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs.

Zusammenfassend wurden für die exzitonische Emission Lebenszeiten beobachtet, die in der Größenordnung der für undotierte NCs erwarteten Lebenszeiten liegen. Eine Verkürzung aufgrund des Energietransfers wird, wie im Ensemble, nicht beobachtet. Gleichzeitig wurde für einzelne NCs die Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen beobachtet, sodass hier eine Mischung verschiedener NCs mit und ohne Dotierung als Ursache ausgeschlossen werden, was im Rahmen der Ensemblemessung nicht möglich war. Es ist somit wahrscheinlich, dass der Energietransfer keinen Konkurrenzprozess zur Emission der NCs darstellt. Vielmehr liegt entweder eine Situation vor, in der die strahlungslose Auger-artige Rekombination direkt nach der Anregung oder überhaupt nicht auftritt. Im ersten Fall kann dann ausschließlich Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen beobachtet werden, während im zweiten Fall die exzitonische Emission mit unveränderter Zerfallskurve beobachtet wird.[164][166] Gleichzeitig kann ein möglicher Beitrag zur Lebenszeit durch die Emission von Defekten oder Fallenzuständen nicht von den übrigen Komponenten unterschieden werden. Die Lebenszeit der Emission der Mn<sup>2+</sup>-Ionen, die für die CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS-NCs beobachtet



werden konnte, entspricht den Erwartung. Es zeigt sich hier jedoch eine deutliche Variabilität zwischen einzelnen NCs. Diese kann durch unterschiedliche Kopplungsstärken zwischen den  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen erklärt werden. Diese könnte durch die unterschiedliche Volumenkonzentration der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in unterschiedlichen NCs verursacht werden.

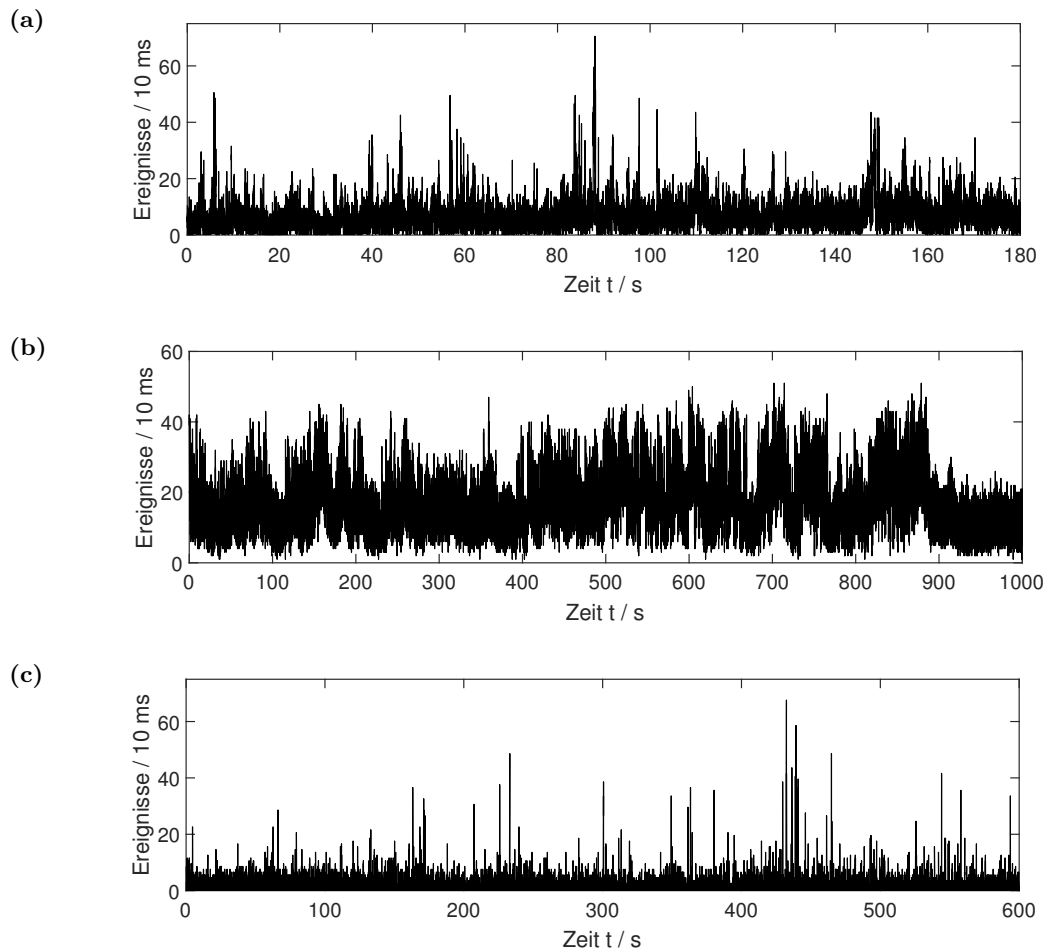
#### 6.2.4 Intermittierende Photolumineszenzintensität

Auch für die  $\text{Mn}^{2+}$ -dotierten NCs trat das für Halbleiternanokristalle typische Photoblinken auf.[175] Dies zeigt sich in einer intermittierenden PL-Intensität zwischen an- und aus-Zuständen, wie sie in den PL-Intensitätszeitspuren in Abbildung 6.18 für die NCs aller untersuchten Strukturen zu erkennen ist. Hierbei wird jeweils die gesamte PL-Intensität von exzitonischer Emission und Emission der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen betrachtet. Während der aus-Zustände ist lediglich Emission auf dem Untergrundniveau zu erkennen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass während der aus-Zustände kein Energietransfer zu den  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen stattfindet. Entsprechend kann das Blinkverhalten analog zu dem undotierter NCs analysiert werden.

Anhand der Intensitätszeitspuren kann zwar das Auftreten von an- und aus-Zuständen erkannt werden, jedoch sind die Zustände häufig so kurz, dass deren Länge im Rahmen der Zeitauflösung der Intensitätszeitspuren nicht genau bestimmt werden kann. Insbesondere ist das dazu notwendige Festlegen eines Intensitätsgrenzwertes zwischen an- und aus-Zuständen auch aufgrund des geringen SNRs nicht problemlos möglich. Dies ist jedoch für die Charakterisierung des Blinkverhaltens durch die Bestimmung der Verteilungen der Länge von an- und aus-Phasen nötig, die für Kern-Schale-Halbleiternanokristalle häufig beide durch ein Potenzgesetz beschrieben werden können, wodurch die Exponenten  $m_{\text{an}}$  und  $m_{\text{aus}}$  als charakteristische Parameter des Blinkens erhalten werden.[29][175][176][177]

Eine Möglichkeit zur Analyse des Blinkverhaltens einzelner NCs ohne den Einsatz eines Intensitätsgrenzwertes zwischen an- und aus-Zustand stellt die Berechnung und Analyse der Intensitätsautokorrelationsfunktion dar. Bei unbeschichteten NCs kann hieraus sowohl der Exponent des Potenzgesetz-Blinkens für die aus-Zustände bestimmt werden als auch die Zeitkonstante für die an-Zustände, deren Verteilungen von Phasendauern für solche Partikel durch einen einfachen exponentiellen Prozess beschrieben werden können. Für Kern-Schale-NCs, bei denen beide Prozesse mit einem Potenzgesetz beschrieben werden können, kann nach dem Modell von Verbrak und Orrit[29][94] jedoch nur der charakteristische Exponent für den langsameren Prozess aus der Parametrisierung jeder einzelnen Korrelationsfunktion bestimmt werden.

Von Houel *et al.*[178] wurde jedoch ein Verfahren beschrieben, welches die Extraktion beider Exponenten anhand der gemeinsamen Analyse der Intensitätskorrelationsfunktionen vieler einzelner NCs ohne das Festlegen eines Intensitätsgrenzwerts ermöglicht und im Folgenden, angepasst für die Analyse der vorliegenden Daten, vorgestellt wird. Un-

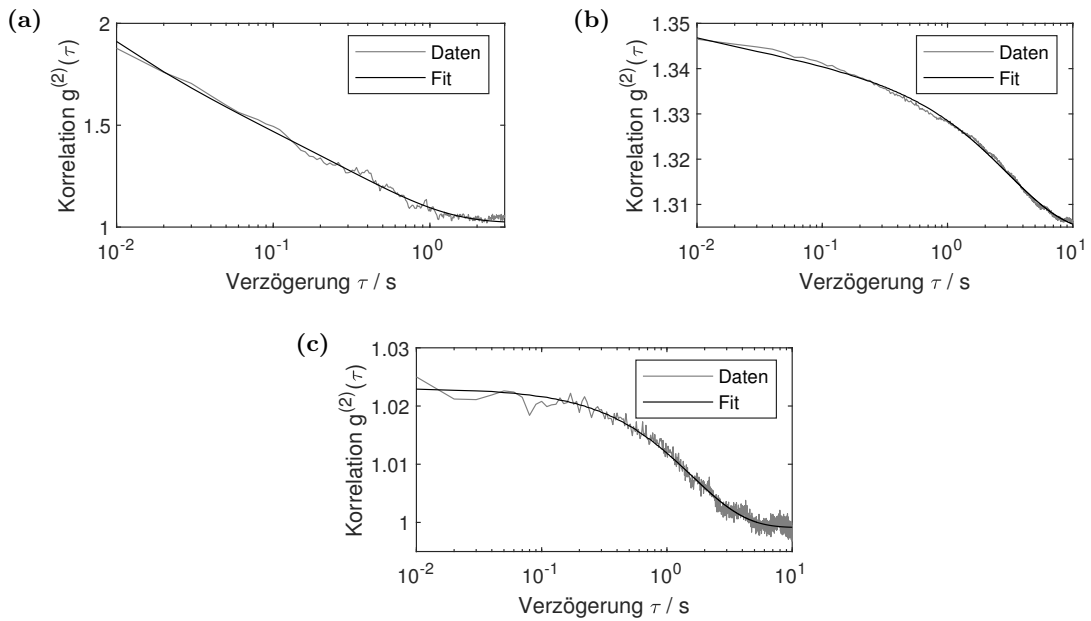


**Abbildung 6.18:** Exemplarische PL-Intensitätszeitspuren für einzelne NCs der Strukturen (a) CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS, (b) CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS und (c) CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS. Alle Zeitspuren zeigen einen Wechsel zwischen an- und aus-Phasen der Emission mit unterschiedlichen Dauern der verschiedenen Phasen.

ter der Annahme einer Potenzgesetz-Verteilung der Dauern von an- und aus-Phasen bei begrenzter Messdauer wird kann die Korrelationsfunktion mit einem Potenzgesetz mit exponentiellem Abfall als

$$g^{(2)}(\tau) = A \cdot \tau^{-m} \cdot \exp(-\tau/t_G) + c \quad (6.1)$$

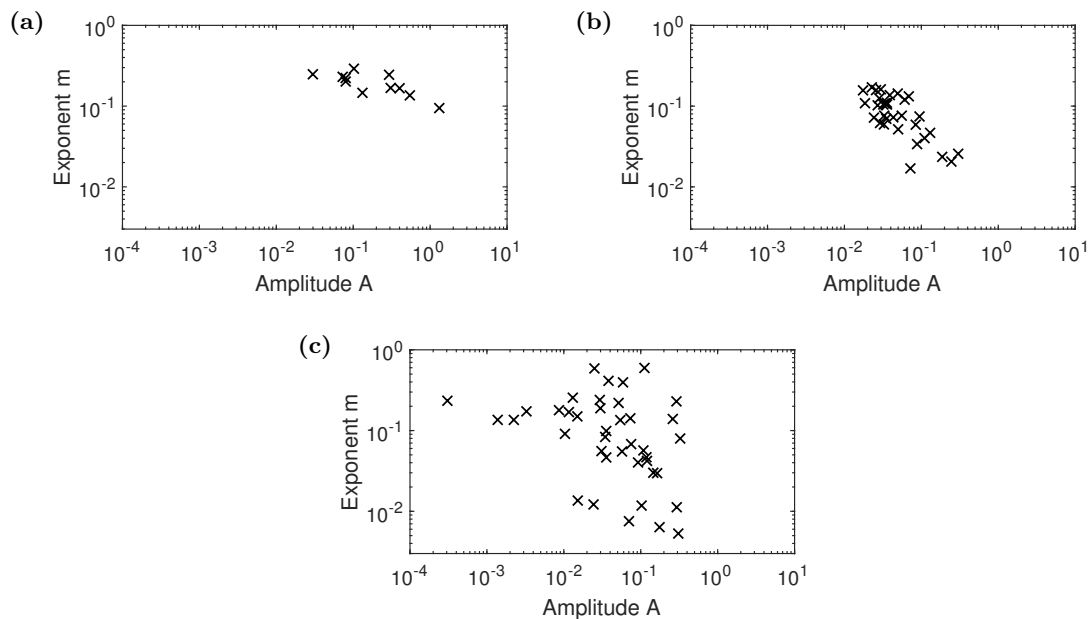
beschrieben werden.  $A$  stellt dabei den maximalen Kontrast dar, während  $m$  den Exponenten des Potenzgesetzes des jeweils schnelleren Übergangs angibt. Wie zuvor beschrieben, kann aus einer einzigen Korrelationsfunktion nur ein Exponent extrahiert werden.  $t_G$  stellt den Übergangszeitpunkt zum exponentiellen Abfall dar und  $c$  den y-Achsenabschnitt. Dieser liegt idealerweise bei 1, kann aber davon abweichen, wenn die Zeitspur mit einer aus-Phase beginnt oder endet und wird entsprechend mit parametrisiert. Exemplarische Korrelationsfunktionen mit einer Anpassung nach Gleichung 6.1 sind in Abbildung 6.19 dargestellt.



**Abbildung 6.19:** Exemplarische Korrelationsfunktionen der PL-Intensitätszeitspuren mit Anpassung für einzelne NCs der Strukturen **(a)** CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS, **(b)** CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS und **(c)** CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS. Die unterschiedlichen charakteristischen Verläufe mit **(a)** dominierendem Potenzgesetz, **(b)** sichtbarem Übergang zwischen Potenzgesetz und exponentiellem Abfall und **(c)** dominierendem exponentiellem Abfall wurden jedoch für einzelne NCs aller Strukturen beobachtet.

Für jeden NC wurde somit durch die Parametrisierung der Korrelationsfunktion ein Wertepaar  $A$  und  $m$  erhalten. Aufgrund der Eigenschaften eines Potenzgesetzes kann den verschiedenen Zeitspuren ein allgemeiner charakteristischer Exponent für die Verteilungen der Dauern von an- und aus-Phasen zu Grunde liegen, während trotzdem signifikant unterschiedliche Korrelationsfunktionen für Zeitspuren begrenzter Länge erhalten werden. Für die Extraktion der charakteristischen Exponenten müssen deshalb die Werte der Parametrisierungen aller einzelnen NCs einer Struktur gemeinsam betrachtet werden. Die experimentell erhaltenen Verteilung der Wertepaare  $A, m$  sind in Abbildung 6.20 dargestellt.

Um nun aus den Verteilungen in Abbildung 6.20 die charakteristischen Exponenten  $m_{\text{an}}$  und  $m_{\text{aus}}$  zu ermitteln, wurden Intensitätszeitspuren simuliert, deren Blinkverhalten jeweils durch ein Wertepaar  $(m_{\text{an}}, m_{\text{aus}})$  bestimmt wird. Beide Parameter wurden dabei im Intervall  $[1.1, 2.9]$  mit Schrittweiten von 0.1 variiert, was den in der Literatur für Photoblinken von Halbleiternanokristallen beschriebenen Wertebereich von charakteristischen Exponenten überspannt und eine maximale Genauigkeit der bestimmten Exponenten von  $\pm 0.05$  impliziert. Darüber hinaus müssen weitere charakteristische Eigenschaften der Messung bei der Simulation beibehalten werden, um eine Vergleichbarkeit von experimentellen Daten und Simulation zu gewährleisten. Dies betrifft zunächst die Zeitauflösung und Län-



**Abbildung 6.20:** Aus der Anpassung der Korrelationsfunktionen nach Gleichung 6.1 erhaltene Paare der Amplitude  $A$  und des Exponenten  $m$  des Potenzgesetz-Anteils für alle untersuchten einzelnen NCs der Strukturen (a) CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS, (b) CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS und (c) CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS.

ge der Zeitspuren. Während die Zeitauflösung jeweils  $t_{\text{bin}} = 0.01 \text{ s}$  betrug, wurde für die Simulation die mittlere Länge aller Zeitspuren der Messreihe als Länge jeder Zeitspur  $t_{\text{ZS}}$  gewählt. Des Weiteren müssen die Emissionsrate des an-Zustands  $k_{\text{em}}$  sowie die Untergrundemissionsrate  $k_{\text{UG}}$  angegeben werden. Letztere ergibt sich aus dem zeitlichen Mittel der detektierten Untergrundzählrate  $N_{\text{UG}} = 1000 \text{ s}^{-1}$  korrigiert mit der Detektionseffizienz des Aufbaus. Die Emissionsrate des an-Zustands wurde für jede Struktur aus der maximalen Zählrate in einem Zeitintervall  $N_{\text{max}}$  aus allen Zeitspuren abgeschätzt. Diese muss dann noch mit der Detektionseffizienz  $\eta_{\text{det}}$  des Versuchsaufbaus korrigiert werden und ergibt sich als  $k_{\text{em}} = N_{\text{max}}/\eta_{\text{det}}$  (Tab. 6.7). Die Detektionseffizienz setzt sich wiederum zusammen aus der geometrischen Einsammeffizienz des verwendeten Objektivs  $\eta_{\text{geo}} = (1 - \cos(\alpha_{\text{NA}}))/2$ , die für das eingesetzte Objektiv mit einer numerischen Apertur von  $NA = 1.4$  und einem Brechungsindex des Immersionsmediums von  $n = 1.518$  zu  $\eta_{\text{geo}} = 0.31$  bestimmt wurde, und der mit dem Emissionsspektrum gewichteten Transmissionskurve des experimentellen Aufbaus. Als Emissionsspektrum wurde das flächennormierte Ensembleemissionsspektrum  $I_{\text{Em}}^{\text{norm}}(\lambda)$  der jeweiligen NCs genutzt (Abb. 6.3). Die Transmissionskurve ergibt sich als Produkt der Einzeltransmissionen der verwendeten Bauteile  $T_i(\lambda)$ . Somit ergibt sich nach

$$\eta_{\text{det}} = \eta_{\text{geo}} \cdot \int_{\lambda} \prod_i T_i(\lambda) \cdot I_{\text{Em}}^{\text{norm}}(\lambda) d\lambda \quad (6.2)$$

die Detektionseffizienz (Tab. 6.7). Für die Simulation muss eine minimale und maximale Länge der an- und aus-Phasen festgelegt werden, um die sonst divergierende Potenzgesetz-

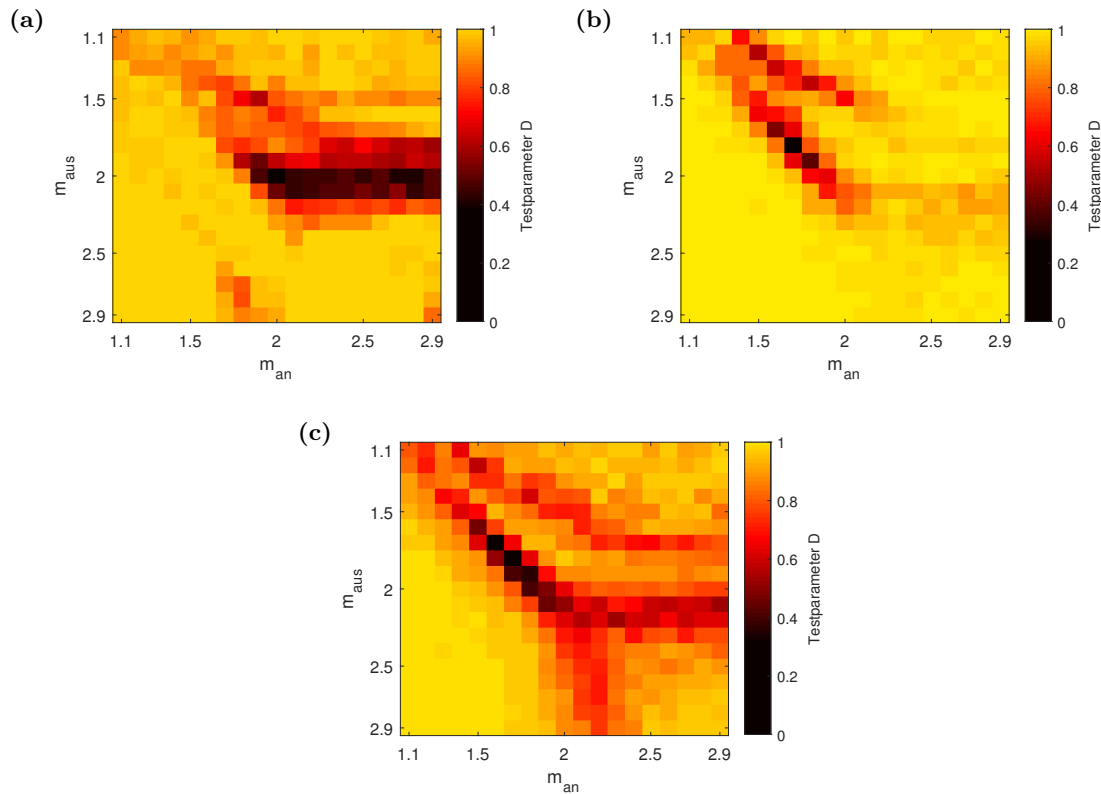
Verteilung zu definieren. Hierzu wurde entsprechend der Annahme des Grenzfalls schwacher Anregung die inverse Emissionsrate des an-Zustands  $t_{\min} = 1/k_{em}$  als minimale Länge gewählt, sodass in jedem Anregungszyklus ein Zustandsübergang möglich ist. Die maximale Länge wurde auf das zehnfache der Länge der Zeitspur  $t_{\max} = 10 \cdot t_{ZS}$  festgesetzt. Für die Simulation einer Zeitspur wurden nach den entsprechenden Potenzgesetz-Verteilungen Übergangzeitpunkte ermittelt. Diese wurden dann in Zeitspuren übertragen, die den jeweiligen Anteil von an- und aus-Phasen pro Zeitintervall beinhalten. Die Intensität pro Zeitintervall wurde entsprechend den Emissionsraten und Anteile von an- und aus-Phase sowie der Detektionseffizienz skaliert. Um die Detektionsstatistik zu simulieren, wurden alle Zählraten durch Poisson-Zufallszahl aus einer Verteilung entsprechenden Mittelwerts ersetzt. Die konkreten Parameter der Simulationen für die Messreihen an den NC unterschiedlicher Struktur stellt Tabelle 6.7 dar.

**Tabelle 6.7:** Parameter für die Simulation von Zeitspuren zur Bestimmung der charakteristischen Exponenten des Blinkens für die verschiedenen untersuchten NCs.

Partikelstruktur	$t_{\text{bin}}/\text{s}$	$t_{ZS}/\text{s}$	$k_{em}/\text{kHz}$	$k_{UG}/\text{kHz}$	$\eta_{\text{det}}$
CdS.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )1ZnS	0.01	430	583	17	0.0583
CdSe.1ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS		1550	894	24	0.0414
CdSe.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS		290	688	17	0.0581

Es wurden jeweils 100 Zeitspuren pro Exponentenkombination ( $m_{\text{an}}, m_{\text{aus}}$ ) simuliert, sodass jeweils eine höhere Anzahl an Referenzwerten zur Verfügung stand, als experimentelle Parameterkombinationen erhalten wurden. Die aus den Zeitspuren erhaltenen Korrelationsfunktionen wurden nach Gleichung 6.1 angepasst. Die Verteilungen der Paare der Parameter ( $A, m$ ) aus den Anpassungen können mithilfe des zweidimensionalen Kolmogorow-Smirnow-Tests mit denen der experimentellen Daten verglichen werden. Für jedes Paar ( $m_{\text{an}}, m_{\text{aus}}$ ) wird ein Testwert  $D \in [0, 1]$  erhalten, wobei ein minimaler Parameter die größte Übereinstimmung der zugrundeliegenden Verteilungen impliziert. In Abbildung 6.21 sind die Testwerte in Abhängigkeit von  $m_{\text{an}}$  und  $m_{\text{aus}}$  dargestellt. Es zeigen sich in den Abbildungen systematische Trends sowie klare Minima, sodass eine zuverlässige Bestimmung der Exponenten den Blinkverhaltens möglich ist.

Anhand der Testwerte werden die optimalen Schätzungen für die charakteristischen Exponenten des Blinkverhaltens der verschiedenen Proben erhalten. Diese sind in Tabelle 6.8 aufgeführt. Neben dem systematischen Verlauf der Testwerte in Abbildung 6.21 weisen auch die minimalen Testwerte auf eine zuverlässige Schätzung der Exponenten hin, da diese im Bereich optimaler Übereinstimmung für  $D = 0$  liegen, während für andere Parameterkombination der Simulation auch minimale Übereinstimmungen mit  $D \approx 1$  ermittelt wurden. Das nicht noch geringere Testwerte ermittelt wurden, wie in der Arbeit von



**Abbildung 6.21:** Aus dem Vergleich der Mengen von Wertepaaren von Amplitude und Exponent der Korrelationsfunktionen für die NCs der Strukturen (a) CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS, (b) CdSe.1ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS und (c) CdSe.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)3ZnS zwischen gemessenen und simulierten Intensitätszeitspuren mittels Kolmogorow-Smirnow-Test ermittelte Testparameter  $D$  für verschiedene Kombinationen der Exponenten  $m_{an}$  und  $m_{aus}$  nach dem Verfahren von Houel *et al.*[178]. Das Paar mit dem geringsten Testparameter  $D$  weist die höchste Wahrscheinlichkeit auf, die beobachteten Zeitspuren zu erzeugen.

**Tabelle 6.8:** Mittels Vergleich mit simulierten Zeitspuren nach dem Verfahren von Houel *et al.*[178] ermittelte charakteristische Exponenten des Potenzgesetz-Blinkens der einzelnen NCs unterschiedlicher Strukturen. Der für dieses Wertepaar ermittelte Testparameter  $D$  zeigt die Sicherheit der Schätzung auf einem Intervall von  $[0, 1]$  an.

Partikelstruktur	$m_{an}$	$m_{aus}$	Testparameter $D$
CdS.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )1ZnS	$2.0 \pm 0.05$	$2.0 \pm 0.05$	0.36
CdSe.1ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS	$1.8 \pm 0.05$	$1.7 \pm 0.05$	0.26
CdSe.2ZnS(Mn <sup>2+</sup> )3ZnS	$1.7 \pm 0.05$	$1.6 \pm 0.05$	0.31

Houel *et al.*[178] ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass hier eine geringere Anzahl von Messdaten unterschiedlicher NCs zum Vergleich mit der Simulation zur Verfügung stand.

Die ermittelten Exponenten  $m_{an}$  und  $m_{aus}$  unterscheiden sich nur wenig für die unterschiedlichen Partikelstrukturen. Dies ist vermutlich auf die strukturelle Ähnlichkeit der

NCs zurückzuführen. Sowohl die Größe der Kerne als auch die Abschirmung durch das Schalenmaterial ZnS sind vergleichbar. Ebenfalls sind die Syntheserouten ähnlich, sodass sich eine vergleichbare Oberflächenfunktionalisierung der unterschiedlichen NCs ergibt. Auch die Probenpräparation wurden für alle NCs analog ausgeführt. Da das Blinken stark durch Oberflächeneffekte sowie Wechselwirkungen mit der Umgebung beeinflusst wird und diese Rahmenbedingungen für alle NCs ähnlich sind, entspricht das Ergebnis dahingehend den Erwartungen. Weiterhin sind für die NCs mit CdSe als Kernmaterial die Exponenten  $m_{\text{an}}$  jeweils geringfügig größer als  $m_{\text{aus}}$ . Für die CdS.2ZnS(Mn<sup>2+</sup>)1ZnS-NCs sind die beiden Exponenten im Rahmen des Fehlers identisch. Dies entspricht der bereits für Abbildung 6.18 qualitativ diskutierten Beobachtung, dass die aus-Phasen länger sind und die NCs in den kurzen an-Phasen nur aufblinken. Die Unterschiede zwischen den Exponenten sind dabei jedoch gering, was möglicherweise durch das Auftreten von vielen kurzen an-Phasen zustande kommt, die im Rahmen der Zeitauflösung der Zeitspuren (Abb. 6.18) nicht als solche erkennbar sind, statistisch durch die Korrelationsfunktionen jedoch repräsentiert werden. Hieran wird auch nochmals der zusätzliche Informationsgewinn gegenüber einer Auswertung der Phasenlängen für die vorliegenden Daten mit geringem SNR deutlich. Somit wurde auch für die Mn<sup>2+</sup>-dotierten Kern-Schale-Halbleiternanokristalle das für undotierte NCs typische Blinkverhalten auf den für diese typischen Zeitskalen beobachtet.





# 7

## CdSe-Nanoplättchen und deren Komplexe mit DC-PDI

---

Die spektroskopische Untersuchung von CdSe-Nanoplättchen (NPLs) und Komplexen der NPLs mit dem Farbstoff DC-PDI (NPL-FS-Komplexe) wird in diesem Kapitel vorgestellt. Alle untersuchten reinen NPLs und NPL in den NPL-FS-Komplexen weisen dabei einer Dicke von fünf Monolagen CdSe auf (s. 4.3). Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die Ergebnisse der Charakterisierung der NPLs sowie deren Komplexe mit DC-PDI im Ensemble diskutiert. Dies umfasst die spektrale Charakterisierung in Lösung sowie eingebettet in Polymerfilme und die Untersuchung der PL-Lebenszeiten. Auf Basis der Resultate dieser Messungen wurde auch der Energietransfer zwischen NPLs und Farbstoffen charakterisiert sowie die Ausdehnung der Exzitonen in den NPLs bestimmt. Darauf folgend werden die Ergebnisse der Untersuchung einzelner NPLs und NPL-FS-Komplexe vorgestellt. Diese beinhalten sowohl die spektralen Charakteristika der PL als auch die Parameter der PL-Zerfallskurven. Ebenso wird die für einzelne NPLs sichtbare intermittierende PL-Intensität analysiert und die Statistik der Photonenemission von reinen NPLs beschrieben. Abschließend werden der Nachweis der PL nach Zweiphotonenabsorption durch reine NPLs vorgestellt sowie Untersuchungen von NPLs und NPL-FS-Komplexen bei kryogenen Temperaturen. Es werden hierbei jeweils die für das Ensemble bestimmten Eigenschaften, mit denen der einzelnen NPLs beziehungsweise NPL-FS-Komplexen verglichen. Darüber hinaus werden die Eigenschaften von NPLs denen der NPL-FS-Komplexe gegenübergestellt.

### 7.1 Spektroskopische Ensemblecharakterisierung

Da die Dispersionen der NPLs in toluolischer Lösung nicht über einen längeren Zeitraum stabil waren, wurden für die verschiedenen experimentellen Untersuchungen jeweils neu synthetisierte NPLs verwendet. Aufgrund der nasschemischen Synthese traten zwischen den verschiedenen Proben geringfügige Unterschiede in den lateralen Dimensionen der einzelnen NPLs sowie der Quanteneffizienz der Emission und auch der Lösungskonzentration auf. Es wurden dabei jedoch stets NPLs mit einer Dicke von fünf Monolagen CdSe untersucht.

Die Dicke der NPLs ist maßgeblich für deren spektroskopische Eigenschaften der verantwortlich. Mit einem Bohr-Radius der Exzitonen von 3.5 – 4.0 nm[58][179] liegt ein starkes Confinment in der Dickendimension der NPLs vor, während das Confinment entlang der lateralen Ausdehnung nicht stark ist. Gleichzeitig ist die Dimension des starken Confinments für alle NPLs identisch, da die Dicke mit atomarer Genauigkeit eingestellt werden kann. Bei sphärischen NCs liegt im Vergleich zwar ebenfalls ein starkes Confinment vor, jedoch sind die spektroskopischen Unterschiede zwischen einzelnen sphärischen NCs stärker, da hier stets eine Größenverteilung der nasschemisch hergestellten Partikel vorliegt. Die identische Dicke aller NPLs führt hingegen zu wohldefinierten Absorptions- und schmalen Emissionsbanden sowie einem im Vergleich zu sphärischen NCs weniger variablen Verhalten über alle NPLs eines Ensembles hinweg.[58][59][180]

Die mittlere Breite der hier untersuchten NPLs lag im Bereich von 5.5 – 6.9 nm und die mittlere Länge im Bereich zwischen 19.5 – 28.2 nm. Es wurden Quanteneffizienzen zwischen 29% und 39% erreicht und stets nanomolare Lösungen dargestellt (s. 4.3). Die im Folgenden dargestellten Resultate müssen aufgrund der Unterschiede zwischen den Proben auch daraufhin überprüft werden, welche ihrer Eigenschaften miteinander vergleichbar sind und auf welche die geringfügigen Unterschiede zwischen den Proben bereits einen signifikanten Einfluss haben.

### 7.1.1 Spektrale Charakterisierung

Die Konzentration der Stammlösungen der NPLs in Toluol war nicht genau bekannt. Die unter 4.3 angegebenen Konzentrationen basieren auf der Dimensionalität der NPLs, die anhand der TEM-Bilder der Proben ermittelt wurde. Da es sich bei der Bestimmung der Dimensionen sowie der darauf basierenden Konzentrationsbestimmung mithilfe eines empirischen Zusammenhangs[131] nur um eine Schätzung handelt, wird im Folgenden lediglich die Absorbanz der Proben dargestellt. Für die PL-Spektren sind die genauen Konzentrationen der Stammlösungen ohnehin nicht entscheidend, solange durch eine ausreichende Verdünnung Aggregations- sowie Reabsorptionseffekte vernachlässigt werden können. Dies ist, basierend auf der Absorbanz der Proben, für alle untersuchten Stammlösungen der Fall.

Die in diesem Abschnitt im Detail dargestellten Resultate stammen aus der Untersuchung von NPLs der Probe **NPL-C**, da für diese mit die höchste Anzahl an unterschiedlichen Farbstoffbelegungsichten der NPL-FS-Komplexe dargestellt wurde. Lediglich die dargestellte Untersuchung der PL-Anisotropie wurde an NPLs der Probe **NPL-B** vorgenommen. Es wurden jedoch alle Proben im Ensemble durch die Messungen von Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung charakterisiert, sodass neben der exemplarischen Darstellung anhand eines Probensystems für die Ensemblecharakterisierung auch die Spannweite der ermittelten spektralen Lagen und Breiten der Banden über alle Proben angegeben werden kann.

Die dargestellten Absorptions- und Emissionsspektren der Stammlösungen wurden von im Rahmen der Kontrolle der Synthese der unterschiedlichen NPLs beziehungsweise NPL-FS-Komplexe aufgenommen und zur weiteren Auswertung zur Verfügung gestellt.

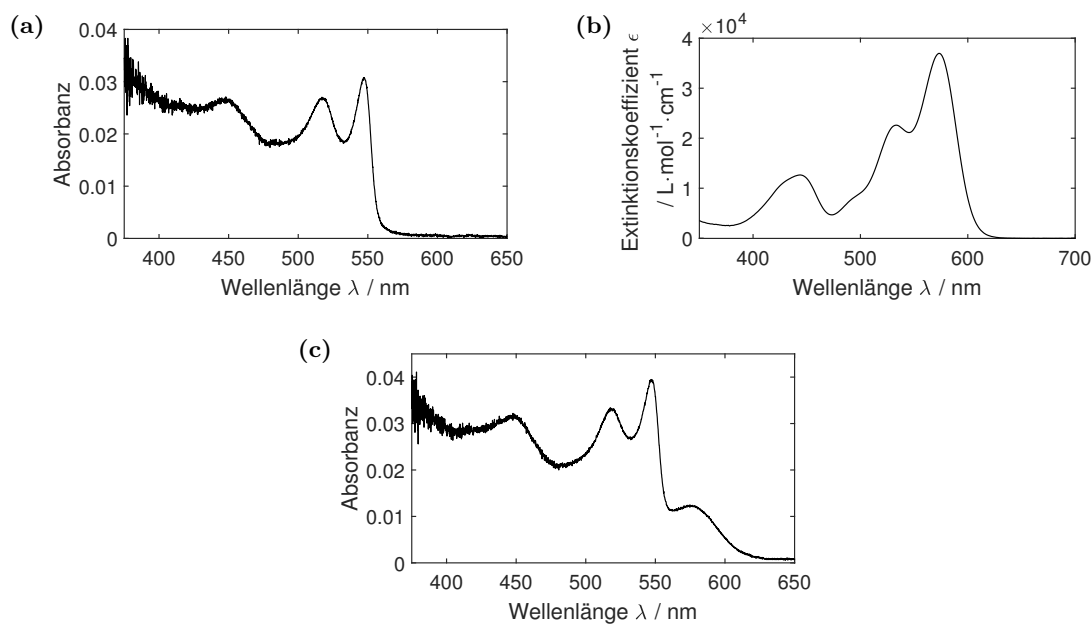
#### 7.1.1.1 Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren der reinen NPLs in Toluol, wie in Abbildung 7.1(a) dargestellt, weisen drei charakteristische Absorptionsmaxima in den Wellenlängenbereichen 425 – 485 nm ( $20620 - 23530 \text{ cm}^{-1}$ ), 485 – 530 nm ( $18870 - 20620 \text{ cm}^{-1}$ ) und 530 – 555 nm ( $18020 - 18870 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Zusätzlich ist ein Anstieg der Absorbanz für Wellenlängen  $< 400 \text{ nm}$  ( $> 25000 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Für das Absorptionsspektrum der hier dargestellten Probe **NPL-C** liegen die zugehörigen Absorptionsmaxima bei 449 nm, 517 nm und 548 nm. Die Lage der Absorptionsbanden zwischen den verschiedenen Proben unterscheidet sich um höchstens 7 nm, wie die Spannweite der jeweiligen Werte über alle untersuchten Proben in Tabelle 7.1 zeigt. Die Absorptionsspektren entsprechen den Erwartungen für ein System mit Confinement in einer Dimension.[58][59] Die niederenergetischste Absorptionsbande wird dem so genannten Heavy-Hole-Übergang zugeordnet, die nächsthöherenergetische dem Light-Hole-Übergang.[59][179] Die halbe Halbwertsbreite des Heavy-Hole-Übergangs wurde durch die Anpassung der niederenergetischen Flanke der Absorptionsbande durch eine Gauß-Verteilung ermittelt und entspricht mit  $210 \text{ cm}^{-1}$  für die Probe **NPL-C** und einem Wertebereich von  $180 - 250 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 7.1) ebenfalls den Erwartungen für diese Art von NPLs.[129][179]

Das von DC-PDI in Toluol erhaltene Absorptionsspektrum zeigt Abbildung 7.1(b). Im Gegensatz zu den Proben der NPLs konnte eine Lösung bekannter Konzentration dargestellt werden, sodass für DC-PDI der Extinktionskoeffizient bestimmt werden konnte. Im Wellenlängenbereich zwischen 390 – 475 nm ( $22470 - 25640 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde der  $S_0 \longrightarrow S_2$ -Übergang als strukturlose Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 444 nm ( $22520 \text{ cm}^{-1}$ ) und einem maximalen Extinktionskoeffizienten von  $12650 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  beobachtet. Für den  $S_0 \longrightarrow S_1$ -Übergang im Wellenlängenbereich von 475 – 610 nm ( $25640 - 16390 \text{ cm}^{-1}$ ) sind hingegen drei vibronische Übergänge erkennbar, wie es für einen Rylendiimidfarbstoff zu erwarten ist. Das Absorptionsmaximum für den intensivsten Übergang liegt bei 574 nm ( $17420 \text{ cm}^{-1}$ ) und weist den Extinktionskoeffizienten  $36970 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf. Gegenüber nicht am Rylengerüst substituiertem Perylendiimid (s. 5.1.1.1) weist das Absorptionsspektrum von DC-PDI eine Verbreiterung der einzelnen Banden auf, die auf die Substitution in den *bay*-Positionen zurückzuführen ist.[181][182][183]

In Abbildung 7.1(c) ist das Absorptionsspektrum der NPL-FS-Komplexe aus der Probe **NPL-C** mit 150 DC-PDI-Molekülen pro NPL dargestellt. Hier und im Folgenden werden steht die mittleren Farbstoffanzahlen pro NPL entsprechend des synthetischen Ansatz-

zes angegeben. Das Absorptionsspektrum ergibt sich als Überlagerung der Absorptionsspektren der beiden Komponenten. Hierbei dominiert die Absorption der NPLs trotz der 150-fach geringeren Teilchenanzahl, was auf den hohen Extinktionskoeffizienten der NPLs zurückzuführen ist. Von DC-PDI ist im Absorptionsspektrum nur die niederenergetischste Absorptionsbande zu erkennen, da diese nicht von der Absorption der NPLs überlagert ist. Zur Analyse der Farbstoffabsorptionsbande in den NPL-FS-Komplexen wurde aufgrund dieser Überlagerung auch für DC-PDI die halbe Halbwertsbreite *HWHM* der Bande durch Anpassung der niederenergetischen Flanke mit einer Gaußverteilung bestimmt. Die halbe Halbwertsbreite der Absorptionsbande ist für die Farbstoffe auf den NPLs gegenüber dem freien Farbstoff um  $120 - 340 \text{ cm}^{-1}$  erhöht und das Absorptionsmaximum um maximal  $120 \text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben. Diese geringen Veränderungen sind vermutlich auf die veränderte chemische Umgebung der Farbstoffmoleküle auf den NPLs zurückzuführen ist. Das Absorptionsspektrum der NPLs ändert sich durch die veränderte Oberflächen nach der Anbindung von DC-PDI nicht messbar, sodass in Tabelle 7.1 die Werte von NPLs und NPL-FS-Komplexen zusammengefasst dargestellt sind.



**Abbildung 7.1:** Typische Absorptionsspektren von (a) reinen NPLs, (b) DC-PDI und (c) NPL-FS-Komplexen mit 150 DC-PDI pro NPL, jeweils in toluolischer Lösung. Die NPLs ((a), (c)) stammen aus der Probe **NPL-C**.

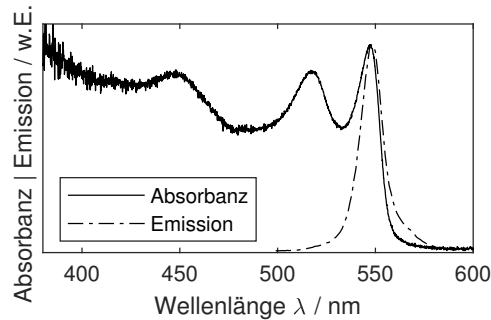
### 7.1.1.2 Emissionsspektren

Die Emissionsspektren der reinen NPLs zeichnen sich jeweils durch eine schmale Emissionsbande mit Halbwertsbreiten im Bereich von  $390 - 450 \text{ cm}^{-1}$  und Emissionsmaxima mit einer Lage zwischen  $547 - 548 \text{ nm}$  ( $18210 - 18280 \text{ cm}^{-1}$ ) aus, die nur eine sehr geringe Stokes-Verschiebung von weniger als  $60 \text{ cm}^{-1}$  aufweist (Abb. 7.2 und Tab. 7.2). Die

**Tabelle 7.1:** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max,i}$  aller sichtbaren Absorptionsbanden sowie die halben Halbwertsbreiten  $HWHM$  der niederenergetischsten Absorptionsbande von NPLs und NPL-FS-Komplexen sowie DC-PDI auf der Oberfläche von NPLs am Beispiel der Probe **NPL-C**. Zum Vergleich sind auch die Charakteristika von reinem DC-PDI in toluolischer Lösung angegeben. Ebenso ist der Spannweite der entsprechenden Werte für alle untersuchten Proben angegeben.

Spektrale Eigenschaft		NPL-C	Spannweite
NPLs	$\lambda_{\max,1}/\text{nm}$	449	445 – 451
	$\lambda_{\max,2}/\text{nm}$	517	512 – 519
NPL-FS-Komplexe	$\lambda_{\max,3}/\text{nm}$	548	546 – 548
	$HWHM/\text{cm}^{-1}$	210	180 – 250
DC-PDI auf NPLs	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	578	573 – 578
	$HWHM/\text{cm}^{-1}$	660	600 – 820
reines DC-PDI	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	574	–
	$HWHM/\text{cm}^{-1}$	540	-

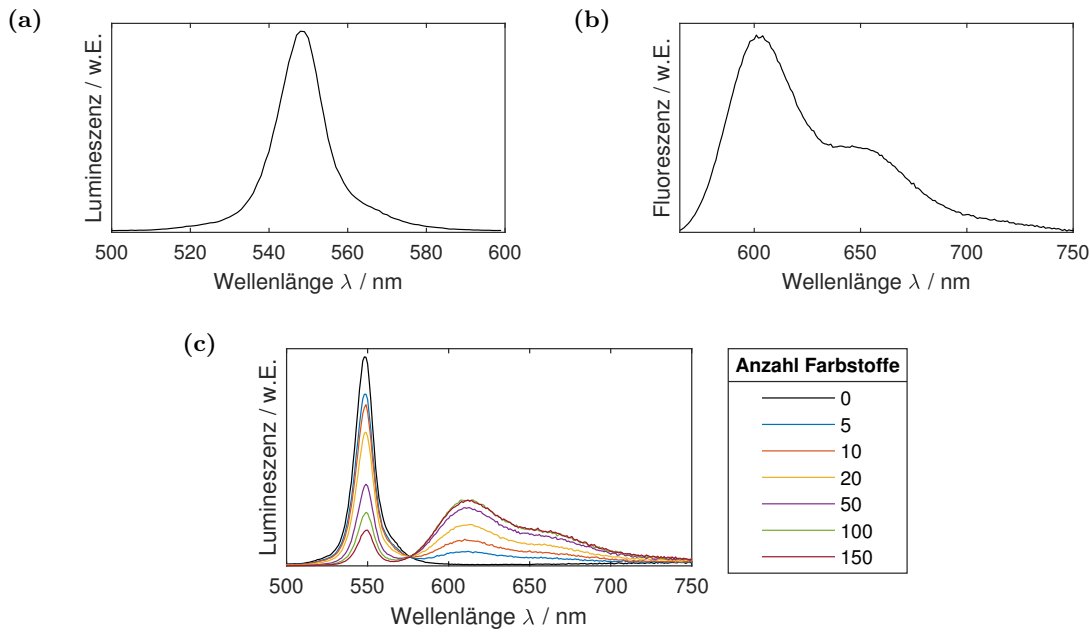
Quanteneffizienz dieser Emission beträgt zwischen 29% – 39% (s. 4.3). Die geringe Variation der Parameter der Emissionsspektren trotz der nicht vernachlässigbaren Variation der lateralen Dimensionen der NPLs sowie die im Vergleich zu sphärischen NCs reduzierte Halbwertsbreite der Emissionsbande zeigt deutlich, dass die spektralen Charakteristika maßgeblich durch das Confinement der Dicke der NPLs bestimmt werden. Die erhaltenen Emissionsspektren sind darüber hinaus wie zu erwarten unabhängig von der gewählten Anregungswellenlänge im ultravioletten oder blauen Spektralbereich.[59][180]



**Abbildung 7.2:** Absorptions- und Emissionsspektrum der reinen NPLs aus Probe **NPL-C** im Vergleich. Es zeigt sich die geringe Stokes-Verschiebung von nur  $10 \text{ cm}^{-1}$  deutlich an der fast vollständigen Überlagerung der niederenergetischsten Absorptionsbande und der Emissionsbande.

Zur Parametrisierung der exzitonischen Emissionsbande der NPLs wurde eine mit der maximalen Emissionsintensität  $I_0$  skalierte Voigt-Verteilung entsprechend

$$V(\lambda) = I_0 \cdot (G * L)(\lambda) = I_0 \cdot \int G(s) \cdot L(\lambda - s) ds \quad (7.1)$$



**Abbildung 7.3:** Typische Emissionsspektren von (a) reinen NPLs bei Anregung mit 390 nm, (b) DC-PDI ( $\lambda_{\text{ex}} = 555$  nm) und (c) NPL-FS-Komplexe mit unterschiedlicher Anzahl von DC-PDI ( $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm), jeweils in toluolischer Lösung. Die NPLs ((a), (c)) stammen aus der Probe **NPL-C**, sodass unter (c) jeweils die gleichen NPLs die Grundlage der Komplexe darstellen.

eingesetzt. Diese Faltung aus einer Gauß-Verteilung nach

$$G(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\text{max}})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.2)$$

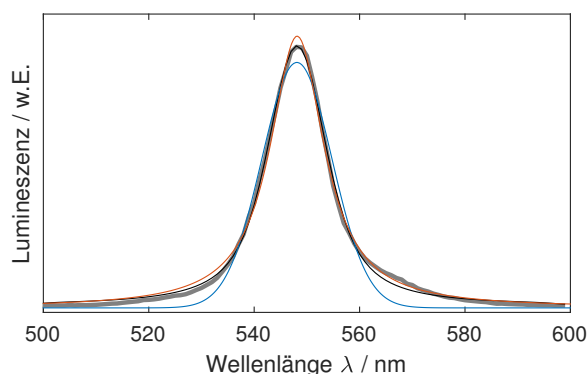
mit der Standardabweichung  $\sigma$  sowie der Lage des Emissionsmaximums  $\lambda_{\text{max}}$  und einer Lorentz-Verteilung entsprechend

$$G(\lambda) = \frac{\gamma}{\pi((\lambda - \lambda_{\text{max}})^2 + \gamma^2)} \quad (7.3)$$

mit der Verteilungsbreite  $\gamma$  ist gegenüber den einzelnen Verteilungen ausreichend, die Form der Emissionsbande nachzubilden. Wie in Abbildung 7.4 dargestellt, unterschätzt die Gaußverteilung (Gl. 7.2 skaliert mit  $I_0$ ) sowohl die Flanken als auch die Intensität des Emissionsmaximums, während mit einer Lorentz-Verteilung (Gl. 7.3 skaliert mit  $I_0$ ) sowohl die Flanken als auch die Intensität des Emissionsmaximums überschätzt werden. Die einzelnen Komponenten, deren Anteile sich in den Spektren nie um mehr als einen Faktor von 2 unterscheiden, können hierbei jedoch keinen physikalischen Prozessen zugeordnet werden. Aus der Anpassung mit einer Voigt-Verteilung wurde die Halbwertsbreite der Emissionsbande nach

$$FWHM_V = 1.0692 \cdot \gamma + \sqrt{0.8664 \cdot \gamma^2 + 8 \cdot \ln(2)\sigma^2} \quad (7.4)$$

ermittelt.[184]



**Abbildung 7.4:** Anpassungen des Emissionsspektrums der reinen NPLs der Probe **NPL-C** (grau) mit einer Gauß- (blau), einer Lorentz- (orange) und einer Voigt-Verteilung (schwarz).

**Tabelle 7.2:** Spektrale Lage der Emissionsmaxima  $\lambda_{\max,i}$  und Halbwertsbreiten  $FWHM$  der exzitonen Emissionsbanden von reinen NPLs und NPL-FS-Komplexen sowie DC-PDI in NPL-FS-Komplexen am Beispiel der Probe **NPL-C**. Des Weiteren sind die Stokes-Verschiebungen  $\Delta\tilde{\nu}$  zwischen niederenergetischster Absorptionsbande (Tab. 7.1) und höchstenergetischer Emissionsbande angegeben. Ebenso ist die Spannweite aller Parameter für alle untersuchten Proben angegeben. Alle Messungen wurden in toluolischer Lösung durchgeführt.

Spektrale Eigenschaft		<b>NPL-C</b>	Spannweite
NPLs und NPL-FS- Komplexe	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	548	547 – 548
	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	450	390 – 450
	Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	10	10 – 60
DC-PDI auf NPLs	$\lambda_{\max,1}/\text{nm}$	609	609 – 610
	$\lambda_{\max,2}/\text{nm}$	653	653 – 655
	$FWHM_1/\text{cm}^{-1}$	1040	1030 – 1080
	$FWHM_2/\text{cm}^{-1}$	1890	1670 – 1900
	Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	880	880 – 1050

Im Emissionsspektrum von DC-PDI (Abb. 7.3(b)) ist das Spektrum des  $S_0 \leftarrow S_1$ -Übergangs zu sehen, wobei zwei vibronische Banden aufgelöst werden können. Die Bandenverbreiterung aufgrund der *bay*-Substitution ist entsprechend der erwarteten Spiegelsymmetrie von Absorptions- und Emissionsspektren auch im Emissionsspektrum sichtbar. Für reines DC-PDI in toluolischer Lösung wurden durch Anpassung der zwei Emissionsbanden mit je einer Gauß-Verteilung Emissionsmaxima bei 601 nm ( $16640 \text{ cm}^{-1}$ ) und 644 nm ( $15530 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie entsprechende Halbwertsbreiten von  $890 \text{ cm}^{-1}$  und  $1660 \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Die Quanteneffizienz der Emission beträgt 86% (s. 4.3).

Im Vergleich der Werte des reinen Farbstoffs mit denen von DC-PDI auf der Oberfläche von NPLs (Abb. 7.3(c) und Tab. 7.2), zeigt sich eine bathochrome Verschiebung der Emis-

sion um  $\approx 220 \text{ cm}^{-1}$ . Entsprechend ist auch die Stokes-Verschiebung für die Farbstoffe in den NPL-FS-Komplexen leicht erhöht, was möglicherweise auf die geringere Lösemittelrelaxation (s. 2.1.2) zurückgeführt werden kann. Auch wurde eine Bandenverbreiterung im Bereich von  $120 - 240 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Auch diese Veränderungen können wahrscheinlich auf die veränderte und anisotrope Umgebung der Farbstoffe auf den NPLs zurückgeführt werden. In Abbildung 7.3(c) ist darüber hinaus die Abhängigkeit der Emissionsspektren von der Anzahl der Farbstoffmoleküle pro NPLs dargestellt. Bei der Anregungswellenlänge von  $390 \text{ nm}$  ist von einer fast ausschließlichen Anregung der NPLs auszugehen, sodass die Emission von DC-PDI auf einen Energietransferprozess zurückzuführen ist. Dessen Effizienz steigt mit der Anzahl des Akzeptors DC-PDI pro NPL, was an der Zunahme der entsprechenden Emission des Akzeptors bei gleichzeitiger Abnahme der Emission der NPLs als Donoren zu erkennen ist. Der Energietransfer zwischen NPLs und DC-PDI wird unter 7.1.3 detailliert diskutiert.

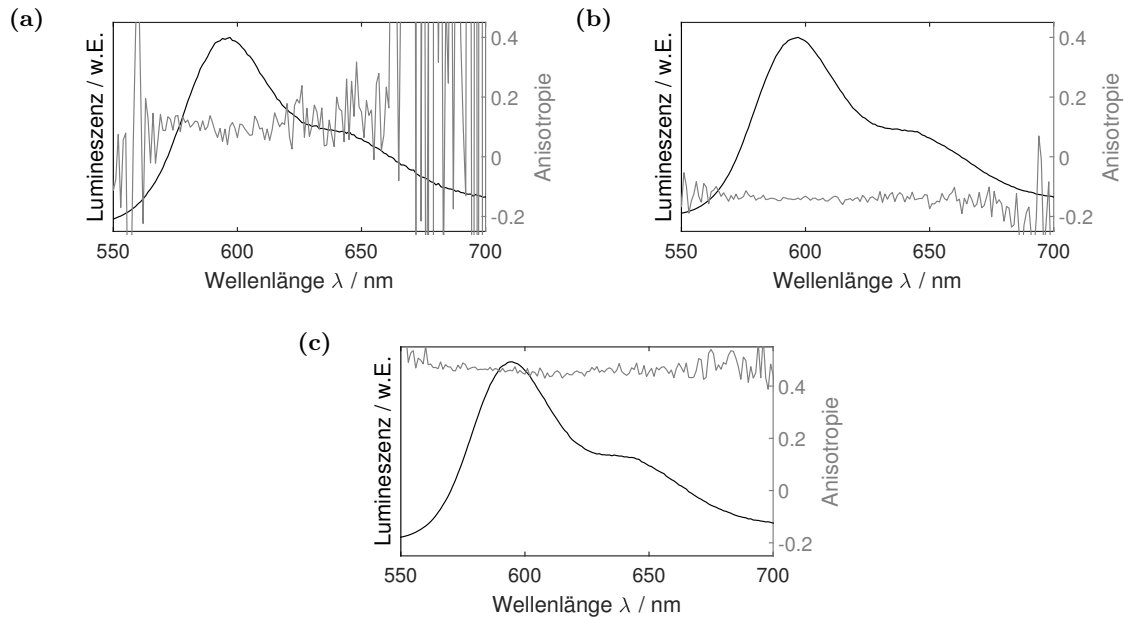
### 7.1.1.3 Photolumineszenz-Anisotropie

Zur Analyse der Struktur der NPL-FS-Komplexe wurde die Anisotropie der PL der Proben ermittelt, da diese durch die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente von Absorption und Emission zueinander bestimmt wird. Um die Anisotropie zu ermitteln, wurden Emissionsspektren von in PMMA immobilisierten Emittlern bei unterschiedlicher Anregungs- und Detektionspolarisation aufgezeichnet (s. 3.1).

Für DC-PDI kann, wie für Rylendiimidfarbstoffe üblich, die Lage der Übergangsdipolmomente von Absorption in den ersten elektrisch angeregten Zustand und Emission aus diesem entlang der langen Molekülachse angenommen werden.[136][137] Entsprechend Gleichung 5.1 ist also bei einer isotropen Verteilung der Moleküle in einem Polymerfilm bei einer direkten Anregung von DC-PDI durch die kollineare Anordnung der Übergangsdipolmomente mit dem maximalen Anisotropiewert von 0.4 zu rechnen. Im Rahmen der Messgenauigkeit wurde dieser Wert auch für die Anregung mit einer Wellenlänge von  $530 \text{ nm}$  beobachtet (Abb. 7.5(c) und Tab. 7.4). Nach Abbildung 7.1 kann die Anregung dem  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang zugeordnet werden. Bei einer Anregungswellenlänge von  $440 \text{ nm}$  wird der  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang angeregt, aber ein identisches Emissionsspektrum durch die  $S_0 \leftarrow S_1 \leftarrow S_2$ -Relaxation erhalten. Für diese Anregung wurde nahezu der minimale Anisotropiewert von  $-0.2$  nach Gleichung 5.1 erhalten (Abb. 7.5(b) und Tab. 7.4). Die beiden Übergangsdipolmomente stehen hierbei somit nahezu orthogonal zueinander. Dies kann damit erklärt werden, dass in diesem Fall das Übergangsdipolmoment der Emission unverändert ist, dass der Absorption jedoch in einen Zustand mit einer Knotenebene führt und somit orthogonal zu dem der  $S_0 \leftarrow S_1$ -Relaxation ohne Knotenebene ist. Die Anregung in den  $S_2$ -Zustand mit dem zugehörigen Übergangsdipolmoment der Absorption ist somit für die Änderung der Anisotropie verantwortlich.



Die Anregung bei 375 nm ist schwach und im Absorptionsspektrum (Abb. 7.1) kann hierzu keine klare Absorptionsbande mehr ermittelt werden. Der zugehörige Anisotropiewert entspricht einem Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten von Absorption und Emission von  $\approx 45^\circ$  und liegt zwischen den zuvor ermittelten Werten (Abb. 7.5(a) und Tab. 7.4). Entsprechend der vorhergegangenen Argumentation ist dieser Wert auf eine Veränderung der Lage des Übergangsdipolmoment der Absorption zurückzuführen, da auch für diese Anregung ein identisches Emissionsspektrum erhalten wurde.



**Abbildung 7.5:** Emissionsspektren des in PMMA eingebetteten Farbstoffs DC-PDI sowie durch polarisationsabhängige Messungen ermittelte Anisotropiespektren bei den Anregungswellenlängen (a) 375 nm, (b) 440 nm und (c) 530 nm. Im Bereich der Emissionsbande maximaler Intensität wurde für alle Anregungswellenlängen die Anisotropie mit geringen Schwankungen erhalten.

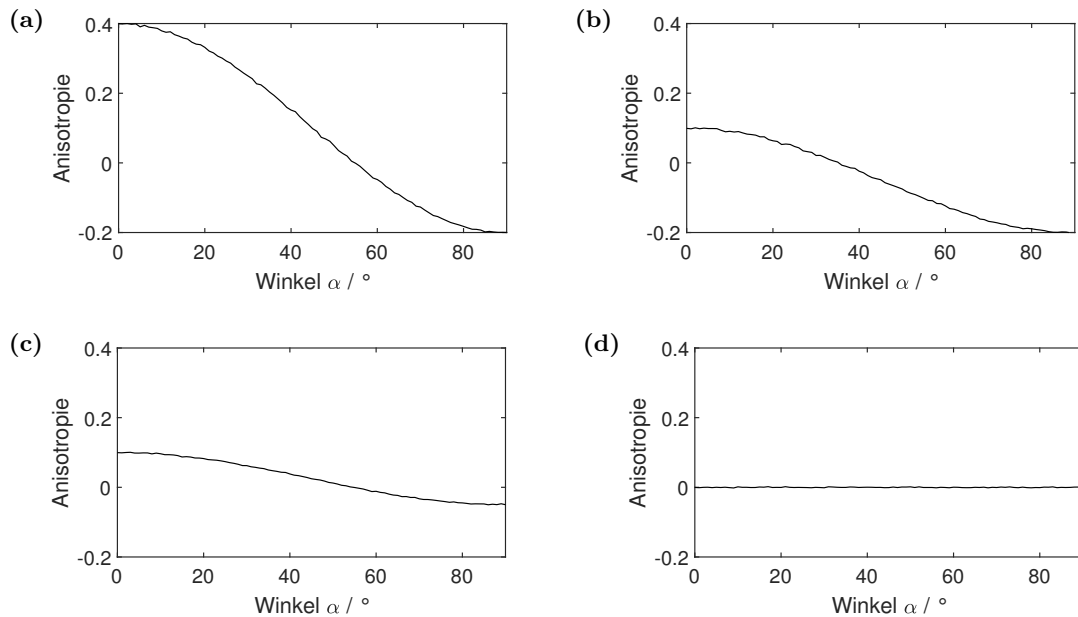
Für die Analyse der Anisotropie der NPLs muss berücksichtigt werden, dass für diese bereits mehrfach entartete Übergangsdipolmomente beschrieben wurden.[185][186] In der Literatur werden für die Absorption dreifach und für die Emission zweifach entartete Übergangsdipolmomente angegeben. Um einen Zusammenhang zwischen Anisotropie und der relativen Lage der Übergangsdipolmomente zueinander für entartete Übergangsdipolmomente zu ermitteln, wie er für nicht entartete Übergangsdipolmomente nach Gleichung 5.1 beschrieben wird, wurde eine Simulation genutzt, da eine mathematische Herleitung dieser Zusammenhänge bisher nicht bekannt ist. Im Rahmen dieser Simulation wurden die Übergangsdipolmomente von Emission und Absorption einzelner Emitter genutzt. Diese werden jeweils durch drei paarweise orthogonale Vektoren in einem dreidimensionalen euklidischen Raum beschrieben. Im nicht entarteten Fall ist die Länge zweier dieser Vektoren = 0, sodass ein eindimensionaler Übergangsdipolmomentsvektor betrachtet wird. Im zweifach entarteten Fall ist folglich die Länge von zwei Vektoren  $\neq 0$  und im dreifach entarteten Fall ist die Länge aller drei Vektoren von 0 verschieden. Mit dieser Beschrei-

bung der Übergangsdipolmomente ergibt sich die Winkelabhängigkeit der Anregbarkeit und der Emissionsintensität eines einzelnen Emitters aus der relativen Orientierung der jeweiligen Übergangsdipolmomente direkt als Generalisierung des Falles für nicht entartete Übergangsdipolmomente nach Lakowicz.[33, S. 355 – 358]

Die Simulation wurde nun eingesetzt, um diese Eigenschaften einzelner Emitters auf eine makroskopischen Probe mit isotrop im Raum orientierten Emitttern in einer festgelegten Anregungs- und Detektionsgeometrie zu übertragen. Im Fall nicht entarteter Übergangsdipolmomente ist eine analytische Lösung dieser Übertragung bekannt, aus der Gleichung 5.1 folgt. Hierbei wird der mögliche Wertebereich für die Anisotropie aufgrund der Mittelung über Emitters mit einer isotropen Orientierung im Raum von  $[-1, 1]$  für einzelne Emitters auf  $[-0.2, 0.4]$  im Ensemble reduziert.[33, S. 355 – 358] In der Simulation wurden pro Winkel  $\alpha$  zwischen dem Übergangsdipolmoment der Absorption und der Emission 100000 Emitters generiert, für die die Länge der von 0 verschiedenen Vektorkomponenten jeweils 1 betrug. Jeder Emitters wurde entsprechend einer isotropen Verteilung im dreidimensionalen Raum rotiert.[187] Der Grad der Anregung und der daraus resultierenden Intensität der detektierten Emission wurde nun für die vier möglichen Kombination aus je zwei orthogonalen Anregungs- und Emissionspolarisationen ermittelt. Die Vektoren der Anregungs- und Emissionspolarisation sind hierbei fest bezüglich des Koordinatensystems, sodass die Rotation der Emitters faktisch relativ zur Anregung und Detektion stattfindet, wie es auch im tatsächlichen Experiment der Fall ist. Die jeweiligen Emissionsintensitäten wurden über alle generierten Emitters integriert und daraus die Ensembleanisotropie für den gegebenen Winkel  $\alpha$  ermittelt. Ein Winkel ist dabei für jede Kombination von Entartungsgraden ausreichend, um die geometrische Konfiguration eindeutig zu beschreiben. Der Winkel wurden mit einer Schrittweite von  $1^\circ$  im Intervall  $[0^\circ, 90^\circ]$  variiert.

Mit dieser Simulation konnten vier charakteristische Szenarien identifiziert werden. Für nicht entartete Übergangsdipolmomente von Absorption und Emission wurde die Winkelabhängigkeit der Anisotropie nach Gleichung 5.1 erhalten. Dieser in Abbildung 7.6(a) dargestellte Verlauf verifiziert die Gültigkeit der Simulation, da das theoretisch erwartete Resultat repliziert wird. Für die folgenden Szenarien ist jeweils nicht relevant, welches der Übergangsdipolmomente entartet ist, da jeweils identische Winkelabhängigkeiten erhalten werden. Dies ist aufgrund der Symmetrie des Experiments auch zu erwarten. Im zweiten Szenario ist ein Übergangsdipolmoment nicht und eines zweifach entartet. Der charakteristische Verlauf der Winkelabhängigkeit bleibt in diesem Fall erhalten, jedoch wird der Wertebereich weiter eingeschränkt und beträgt nun  $[-0.2, 0.1]$  (Abb. 7.6(b)). Das dritte Szenario entsteht, wenn beide Übergangsdipolmomente zweifach entartet sind. Auch hier bleibt der charakteristische Verlauf der Winkelabhängigkeit erhalten, nur der Wertebereich wird nochmals weiter auf das Intervall  $[-0.05, 0.1]$  beschränkt (Abb. 7.6(c)). Im letzten Szenario ist schließlich mindestens ein dreifach entartetes Übergangsdipolmoment beteiligt. Alle Kombination zusammen mit einem dreifach entarteten Übergangsdipolmoment

führen zu einer winkelunabhängigen Anisotropie von 0. Da es sich dabei um ein isotropes Übergangsdipolmoment handelt, führt dieses folgerichtig zum Verschwinden der Anisotropie (Abb. 7.6(d)). Die verschiedenen Entartungsgrade sowie die dadurch hervorgerufene Anisotropie der beiden Extremfälle einer kollinearen oder orthogonalen Ausrichtung ( $A_{\parallel}$  beziehungsweise  $A_{\perp}$ ) der Übergangsdipolmomente sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.



**Abbildung 7.6:** Winkelabhängigkeit der Anisotropie für unterschiedlich entartete Übergangsdipolmomente aus einer Simulation von 100000 Übergangsdipolmomenten pro Winkel und einer Auflösung von  $1^\circ$ . Es sind die Resultate für (a) zwei nicht entartete Übergangsdipolmomente, (b) ein nicht und ein zweifach entartetes Übergangsdipolmoment, (c) zwei zweifach entartete Übergangsdipolmomente und (d) ein dreifach und ein nicht, zweifach oder dreifach entartetes Übergangsdipolmoment dargestellt.

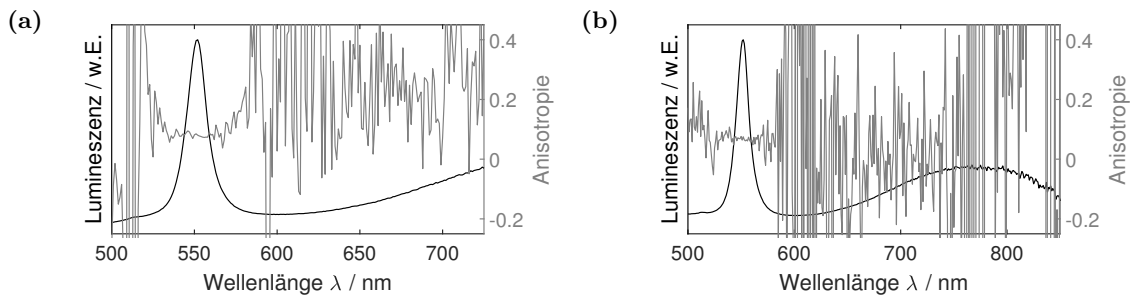
**Tabelle 7.3:** Extremwerte der Anisotropie für eine parallele ( $\alpha = 0^\circ$ ) oder orthogonale ( $\alpha = 90^\circ$ ) Ausrichtung der Übergangsdipolmomente bei der Kombination unterschiedlicher Entartungsgrade.

parallele Dipolausrichtung $A_{\parallel}$				orthogonale Dipolausrichtung $A_{\perp}$			
Entartungsgrad	1	2	3	Entartungsgrad	1	2	3
1	0.4	0.1	0.0	1	-0.2	-0.2	0.0
2	0.1	0.1	0.0	2	-0.2	-0.05	0.0
3	0.0	0.0	0.0	3	0.0	0.0	0.0

Da kein funktionaler Zusammenhang für die verschiedenartig entarteten Übergangsdipolmomente etabliert wurde, wurde dieser auch nicht durch eine Anpassung der Simulationsergebnisse in Abbildung 7.6 hergestellt, obwohl alle Kurven durch einen  $\cos^2(\alpha)$ -Zusammenhang beschrieben werden können. Dies liegt auch darin begründet, dass für

die entarteten Übergangsdipolmomente ein weiterer Einflussfaktor existiert. Hier ist das Verhältnis der Längen der Vektoren pro Dimension ebenfalls relevant. So findet bei einer ungleichen Länge, die einer teilweisen Aufhebung der Entartung entspricht, tatsächlich ein gradueller Übergang zum Verlauf für die weniger entarteten Fälle statt, sodass das Verhältnis der Stärke der Übergangsdipolmomente pro Dimension ebenfalls in einem funktionalen Zusammenhang berücksichtigt werden müsste. Auch hier ist dieser Zusammenhang jedoch unbekannt. Zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse wurden somit direkt die für die betrachteten Grenzfälle erhaltenen Resultate der Simulation herangezogen.

Bei Betrachtung der Emissionsspektren der NPLs in PMMA fällt eine zweite Emissionsbande im Wellenlängenbereich 650 – 850 nm ( $11760 - 15380 \text{ cm}^{-1}$ ) auf (Abb. 7.7). Diese wurde sowohl bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm als auch von 440 nm erhalten. In beiden Fällen ist die Bande nicht vollständig im zugänglichen Spektralbereich abgebildet. Das Emissionsmaximum ist im zweiten Fall jedoch sichtbar und so konnte für diese Emissionsbande durch eine Anpassung mit einer Gauß-Verteilung im Spektralbereich bis 800 nm, in dem eine gültige Sensitivitätskorrektur des Spektrometers vorlag, ein Emissionsmaximum bei 768 nm ( $13020 \text{ cm}^{-1}$ ) und eine Halbwertsbreite von  $3460 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Diese Emissionsbande kann der Emission von Oberflächendefekten der NPLs zugeordnet werden. Durch die teilweise Zerstörung der Ligandensphäre bei der Einbettung in den Polymerfilm werden diese möglicherweise verstärkt erzeugt, was erklärt, warum diese Bande in den Emissionsspektren der NPLs in Lösung nicht oder höchstens äußerst schwach zu sehen ist.[59][188] Insbesondere durch die hohe Halbwertsbreite ist die Bande selbst bei signifikanter Intensität häufig nicht über dem Untergrund zu erkennen.



**Abbildung 7.7:** Emissionsspektren der in PMMA eingebetteten reinen NPLs der Probe **NPL-B** sowie durch polarisationsabhängige Messungen ermittelte Anisotropiespektren bei einer Anregungswellenlänge von (a) 375 nm und (b) 440 nm. Die Anisotropie wurde im Bereich der maximalen Emission der NPLs mit geringer Schwankung erhalten, während im Bereich der Emission der Oberflächendefekte ( $> 650 \text{ nm}$ ) aufgrund der geringen Emissionsintensität bei einigen Polarisationen große Schwankungen auftreten.

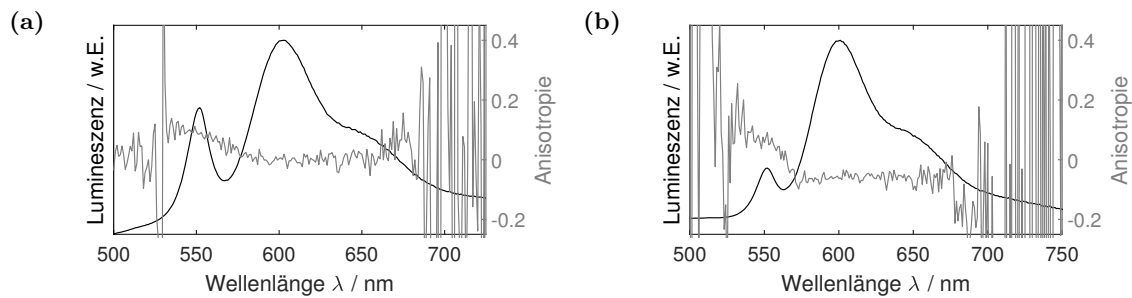
Die PL der NPLs zeigt auch nach der Einbettung in einen Polymerfilm keine wesentliche Änderung der spektralen Charakteristika. Es kann im Bereich maximaler Intensität der Emissionsbande für beide Anregungswellenlänge in Abbildung 7.7 ein Bereich stabiler Anisotropie identifiziert werden. Mit Werten nahe 0.1 ist im Rahmen der Unsicherheit eine

Anisotropie von genau 0 auszuschließen. Dies wäre jedoch bei einem dreifach entarteten Übergangsdipolmoment der Absorption, wie bei Scott *et al.*[185] beschrieben zu erwarten gewesen. Das Vorliegen einer dreifachen Entartung kann für die hier untersuchten NPLs somit für beide Übergangsdipolmomente, das der Absorption und das der Emission, ausgeschlossen werden. Ein Vergleich mit den winkelabhängigen Anisotropieverläufen für die verschiedenen Szenarien (Abb. 7.6 und Tab. 7.3) deutet vielmehr darauf hin, dass die Übergangsdipolmomente der Absorption und Emission bei beiden Anregungswellenlängen parallel orientiert sind, wobei entweder eines der beiden oder beide Übergangsdipolmomente zweifach entartet sind. Die zweifache Entartung beider Übergangsdipolmomente scheint aufgrund der quasi-zweidimensionalen Struktur der NPLs erklärbar und passt auch zu den für die Emission von Ma *et al.*[186] beschriebenen Eigenschaften des Übergangsdipolmoments.

Aufgrund der geringen Emissionsintensität und der daraus resultierenden hohen Unsicherheit der ermittelten Anisotropie ist deren Interpretation für die Oberflächendefektemission im Spektralbereich um 800 nm erschwert. Der bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm ermittelte Wert von  $0.25 \pm 0.15$  ist nur mit zwei nicht entarteten Übergangsdipolmomenten kompatibel. Der bei einer Anregungswellenlänge von 440 nm ermittelte Wert von  $-0.03 \pm 0.27$  kann aufgrund der großen Unsicherheit hingegen keinem Szenario bezüglich der Entartungsgrade und Orientierungen der Oberflächendefekte relative zu den NPLs sicher zugeordnet werden (Abb. 7.8 und Tab. 7.4). Die Kategorisierung der Emission der Oberflächendefekte ist entsprechend der vorliegenden Daten somit nicht möglich. Es ist ohnehin zu erwarten, dass die Oberflächendefekte auf mehrere unterschiedliche Spezies zurückzuführen sind, sodass eine solche eindeutige Kategorisierung eventuell grundsätzlich nicht sinnvoll ist.

Bei der Betrachtung der Anisotropiespektren der NPL-FS-Komplexe (Abb. 7.8) wurde keine Abweichung der Anisotropie für die Emission der NPLs in den Komplexen gegenüber den reinen NPLs (Abb. 7.7) beobachtet. Diese ist weiterhin unabhängig von den eingesetzten Anregungswellenlängen und liegt im Bereich von 0.1.

Auf Basis der Resultate für die reinen NPLs könnte erwartet werden, dass auch für die Emissionsbande von DC-PDI eine von der Anregungswellenlänge unabhängige Anisotropie beobachtet wird. Tatsächlich trat jedoch eine im Rahmen der Messgenauigkeit signifikante Abweichung auf, wobei die Anisotropie bei einer Anregungswellenlänge von 440 nm um 0.06 reduziert ist (Tab. 7.4). Dies kann jedoch darauf zurückgeführt werden, dass in diesem Wellenlängenbereich neben der Anregung der NPLs auch die Anregung des  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang von DC-PDI erfolgt, für den eine Anisotropie von  $-0.14$  ermittelt wurde (Abb. 7.5**(b)**). Somit wird für diese Anregungswellenlänge eine Überlagerung der zwei Anregungspfade für die DC-PDI-Emission erhalten, was die Abweichung der Anisotropie von DC-PDI zwischen den verschiedenen Anregungswellenlängen erklärt. Tatsächlich ist die Emission jedoch unabhängig von Anregungspfad der NPLs, wenn die Anregung



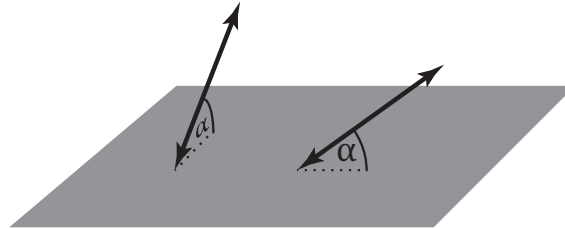
**Abbildung 7.8:** Emissionsspektren von in PMMA eingebetteten NPL-FS-Komplexen mit 50 DC-PDI-Molekülen pro NPL sowie durch polarisationsabhängige Messungen ermittelte Anisotropiespektren bei einer Anregungswellenlänge von (a) 375 nm und (b) 440 nm. Im Bereich der Emissionsbanden maximaler Intensität jeder Komponente wurde für beide Anregungswellenlängen die Anisotropie mit geringen Schwankungen erhalten. Im Bereich der Überlagerung der Emissionsspektren ist auch ein gradueller Übergang der Anisotropie zu erkennen.

von DC-PDI ausschließlich per Energietransfer stattfindet. Für die Anregungswellenlänge von 375 nm wurde nur eine vernachlässigbare direkte Anregbarkeit von DC-PDI beobachtet (Abb. 7.5), sodass hier der Anisotropiewert auf die Anregung des Farbstoffs mittels Energietransfer von den NPLs zurückgeführt werden kann. Für die Absorption der NPLs wurde ein zweifach entartetes Übergangsdipolmoment ermittelt. Das Emissionsübergangsdipolmoment von DC-PDI ist hingegen nicht entartet. Anhand des Werts von  $0.00 \pm 0.01$  für die Anisotropie der Emission von DC-PDI bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 375 nm kann mithilfe von Abbildung 7.6(b) ein mittlerer Winkel zwischen dem Absorptionsübergangsdipolmoment der NPLs und dem Emissionsübergangsdipolmoment der Farbstoffe von  $\alpha \approx 35^\circ$  bestimmt werden. Da sich auf der Oberfläche eines NPLs viele Farbstoffe befinden, handelt es sich also nur um eine mittlere Orientierung dieser Farbstoffe. Die Variabilität der Orientierungen kann dabei nicht näher bestimmt werden. Es ist ebenfalls nicht auszuschließen, dass ein schneller Energietransfer aus höher angeregten Zuständen der NPLs einen Beitrag zum Unterschied der beobachteten Anisotropien bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen liefert.[189] Aufgrund des insgesamt weniger effizienten Energietransfers (s. 7.1.3) ist jedoch zu erwarten, dass der Beitrag der direkten Anregung des Farbstoffs dominiert.

Die Situation für zwei Farbstoffe mit dieser mittleren Orientierung relativ zu einem NPLs ist in Abbildung 7.9 illustriert. Die Illustration basiert dabei auf der Annahme der Orientierung des zweifach entarteten Übergangsdipolmoments der Absorption in der Ebene des NPLs. Gleichzeitig ist die Rotationsinvarianz der Farbstofforientierung aufgrund der Entartung des Übergangsdipolmoments der NPLs dargestellt.

**Tabelle 7.4:** Anisotropie der verschiedenen emittierenden Komponenten der untersuchten Proben bei den jeweils angegebenen Anregungswellenlängen. Der angegebene Fehler resultiert aus der Standardabweichung der Anisotropiewerte im Bereich der maximalen Emissionsintensität der jeweiligen Emissionsbanden.

Probe		Anisotropie $A$		
		bei der Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{ex}}$		
		375 nm	440 nm	530 nm
reine NPLs	Exzitonen	$0.08 \pm 0.01$	$0.07 \pm 0.01$	–
	Defekte	$0.25 \pm 0.15$	$-0.03 \pm 0.27$	–
NPL-FS-Komplexe mit 50 DC-PDI	Exzitonen	$0.09 \pm 0.02$	$0.06 \pm 0.03$	–
	DC-PDI	$0.00 \pm 0.01$	$-0.06 \pm 0.01$	–
DC-PDI		$0.10 \pm 0.03$	$-0.14 \pm 0.01$	$0.46 \pm 0.02$



**Abbildung 7.9:** Illustration der Orientierung der nicht entarteten Übergangsdipolmomente von DC-PDI (schwarze Pfeile) auf einem NPL (graues Parallelogramm). Aufgrund des zweifach entarteten Übergangsdipolmoments des NPLs in der Plattchenebene besteht bezüglich der Orientierung der Farbstoffe eine Rotationsinvarianz. Beide Farbstoffübergangsdipolmomente sind mit einem Winkel von  $\alpha = 35^\circ$  bezüglich des planaren Übergangsdipolmoments der NPLs orientiert.

### 7.1.2 Photolumineszenz-Lebenszeiten

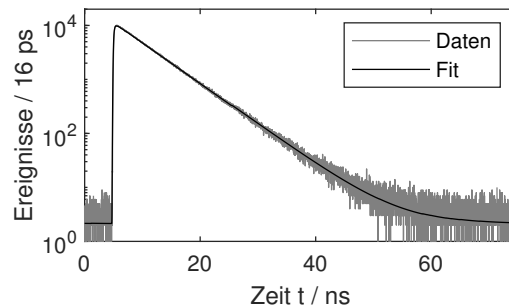
Zur Bestimmung der Lebenszeiten der exzitonenischen Emission von NPLs sowie der exzitonenischen und Farbstoffemission der NPL-FS-Komplexe wurde die PL-Zerfallskurven untersucht. Zerfallskurven wurde für drei verschiedene Proben (**NPL-A**, **NPL-C** und **NPL-G**) sowohl für die reinen NPLs als auch für die NPL-FS-Komplexe dieser Proben mit unterschiedlichen Farbstoffbelegungsdichten aufgenommen (s. 4.3). Hierzu wurden wie für die spektrale Charakterisierung (s. 7.1.1) die Stammlösungen der jeweiligen Proben untersucht. Ebenso wurde die Fluoreszenz-Zerfallskurve einer toluolischen Lösung von reinem DC-PDI als Referenz charakterisiert.

Die für die Messungen eingesetzten experimentellen Aufbauten sind unter 3.1 beschrieben. Die Proben wurden jeweils mit den Wellenlängen 370 nm, 400 – 410 nm, 475 nm oder 574 nm, bei einer Pulsfrequenz von  $f_{\text{rep}} = 1$  MHz angeregt. Entsprechend der Absorptionsspektren (s. 7.1.1.1) ist mit 370 nm sowie 400 – 410 nm eine selektive Anregung der

NPLs möglich, während bei 475 nm die Anregung der NPLs überwiegt, eine Anregung des  $S_0 \longrightarrow S_2$ -Übergang von DC-PDI jedoch nicht ausgeschlossen werden kann. Mit der Wellenlänge von 574 nm kann schließlich DC-PDI selektiv angeregt werden. Die Detektion wurde für die verschiedenen Anregungswellenlängen jeweils im Emissionsmaximum der NPLs bei 548 nm und im Emissionsmaximum von DC-PDI bei 614 nm durchgeführt. Hierbei ist keine Überlagerung der Emission beider Emittter zu erwarten.

### 7.1.2.1 Reines DC-PDI

Für reines DC-PDI wurde entsprechend der Erwartung für Rylendiimidfarbstoffe ein einfacher exponentieller Zerfall erhalten. Eine exemplarische Zerfallskurve mit entsprechender Parametrisierung ist in Abbildung 7.10 dargestellt.



**Abbildung 7.10:** Zerfallskurve von DC-PDI in Toluol bei einer Anregung des  $S_0 \longrightarrow S_1$ -Übergangs mit der Wellenlänge 574 nm. Die Detektion fand im Emissionsmaximum bei 614 nm statt.

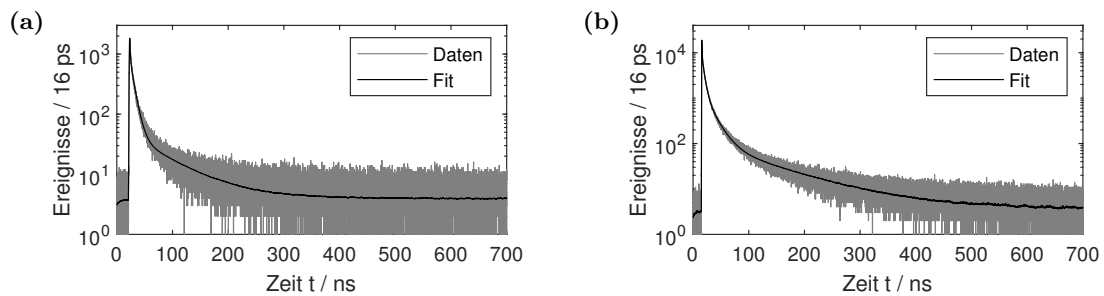
Aus der Anpassung wurde eine Lebenszeit von  $5.7 \pm 0.1$  ns erhalten. Der Fehler entspricht der Variation der ermittelten Lebenszeit bei der Wiederholung der Messung. Der ermittelte Wert ist darüber hinaus unabhängig von der Anregungswellenlänge. Während bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 370 nm beziehungsweise 400 – 410 nm entsprechend der Erwartung kein Signal erhalten wurde, ist die Lebenszeit unabhängig davon, ob der  $S_0 \longrightarrow S_2$ -Übergang mit 475 nm angeregt wird oder der  $S_0 \longrightarrow S_1$ -Übergang mit 574 nm. Die Geschwindigkeit der Relaxation aus dem  $S_2$ -Zustand vor der Emission ist somit wie erwartet signifikant höher (s. 2.1.2) als die Geschwindigkeit der Fluoreszenz.

### 7.1.2.2 Reine CdSe-Nanoplättchen

Für reine NPLs wurden jeweils multiexponentielle Zerfallskurven erhalten. In der Literatur werden für die Zerfallskurven häufig Summen aus drei oder vier exponentiellen Zerfällen zur deren Parametrisierung eingesetzt. Die einzelnen Komponenten können dabei jedoch keinen diskreten photophysikalischen Prozessen zugeordnet werden.[58][190]



Auch für die hier untersuchten NPLs wurden solche Anpassungen durchgeführt. Die Anzahl der für eine hinreichende Beschreibung der Zerfallskurven notwendigen Komponenten hängt in erster Linie vom SNR der Messung ab und ist damit auch abhängig von der Anregungsintensität und Anregungswellenlänge. Bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm waren drei exponentielle Zerfallskomponenten ausreichend, während bei einer Anregung mit 475 nm vier Komponenten benötigt wurden. Bei identischen Proben waren die mittleren Lebenszeiten trotz unterschiedlicher Anzahl von exponentiellen Komponenten in der Anpassung stets ähnlich. Dies zeigt das Beispiel der Probe **NPL-C**. Entsprechend des jeweiligen SNRs und der beschriebenen Anpassung wird bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm eine mittlere Lebenszeit von 21.8 ns ermittelt und bei einer Anregung mit 475 nm eine nahezu identische mittlere Lebenszeit von 21.7 ns (Abb. 7.11). Die Resultate aller durchgeführten Parametrisierungen sind im Detail in Anhang A aufgelistet.



**Abbildung 7.11:** PL-Zerfallskurven von NPLs der Probe **NPL-C** in Toluol bei einer Detektionswellenlänge von 548 nm. Aufgrund des geringeren SNRs ist bei einer Anregungswellenlänge von (a) 370 nm eine Anpassung mit einer Summe von drei exponentiellen Zerfällen ausreichend, während bei (b) 475 nm durch das höhere SNR vier exponentielle Zerfälle notwendig sind.

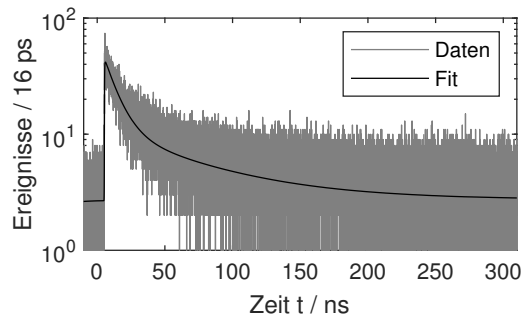
Da den einzelnen Lebenszeitkomponenten aus den multiexponentiellen Anpassungen der Zerfallskurven keine photophysikalischen Prozesse zugeordnet werden können, wird im Folgenden, sofern nichts anderes erforderlich ist, nur der intensitätsgewichtete Mittelwert (Gl. 2.18) der Lebenszeiten betrachtet. Für die verschiedenen untersuchten Proben wurden Mittelwerte im Bereich von 13.8 – 21.8 ns erhalten, wie in Tabelle 7.5 aufgeführt. Die erhaltenen Werte sind somit mit den in der Literatur berichteten Werten kompatibel[58], während die beobachteten Abweichungen zwischen den verschiedenen Proben vermutlich auf die Variation der lateralen Dimensionen zurückgeführt werden können, die einen größeren Einfluss auf die PL-Lebenszeiten hat, als auf die spektralen Charakteristika.[60]

Neben der exzitonischen Emission kann für reine NPLs auch die Emission von Oberflächendefekten beobachtet werden. Da die Emissionsbande dieser Defekte eine hohe Halbwertsbreite aufwies und die Emission in Lösung darüber hinaus nur schwach auftrat, kann die Bande in den Ensemblespektren in Lösung nicht identifiziert werden, ist dafür aber bei in PMMA eingebetteten NPLs sichtbar (s. 7.1.1). Zur Bestimmung der Zerfallskurve der

**Tabelle 7.5:** Intensitätsgewichteter Mittelwerte  $\bar{\tau}$  der Lebenszeitkomponenten aus der multiexponentiellen Anpassung der Zerfallskurven verschiedener Proben von NPLs bei den angegebenen Anregungswellenlängen  $\lambda_{\text{ex}}$  und einer Detektion bei  $\lambda_{\text{em}} = 548 \text{ nm}$ . Alle Komponenten der jeweiligen Anpassungen sind in Anhang A aufgeführt.

Probe	mittlere Lebenszeit $\bar{\tau}$ /ns		
	$\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 475 \text{ nm}$
<b>NPL-A</b>	13.8	–	18.6
<b>NPL-C</b>	21.8	–	21.7
<b>NPL-G</b>	–	15.3	–

Oberflächendefekte in Lösung war das Signal bei einer Anregungswellenlängen von 475 nm und der Detektion bei 614 nm jedoch ausreichend (Abb. 7.12).

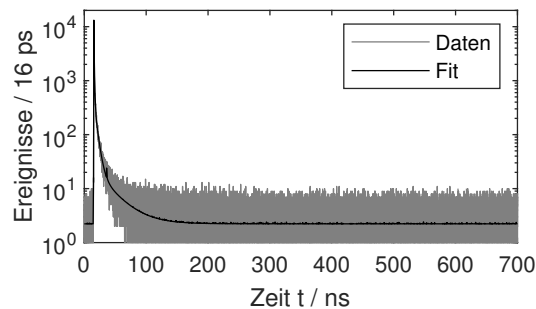


**Abbildung 7.12:** Zerfallskurve von Oberflächendefekten von NPLs der Probe **NPL-C** in toluolischer Lösung bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 475 nm. Die Detektion fand bei 614 nm statt.

Eine Anpassung der Zerfallskurve der Emission der Oberflächendefekte war mit einer Summe aus zwei exponentiellen Zerfällen möglich. Hierbei wurden die beiden Lebenszeitkomponenten  $\tau_1 = 9.6 \text{ ns}$  und  $\tau_2 = 66.8 \text{ ns}$  mit den relativen Amplituden  $A_1 = 0.80$  und  $A_2 = 0.20$  und daraus eine intensitätsgewichtete mittleren Lebenszeit von  $\bar{\tau} = 45.8 \text{ ns}$  erhalten. Diese Messung wurde nur für die Probe **NPL-C** durchgeführt. Die ermittelte Lebenszeit und der charakteristische Verlauf der Zerfallskurve (Abb. 7.12) unterscheiden sich signifikant von dem der Emission der Exzitonen der NPLs. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die Emission bei der beobachteten Wellenlänge tatsächlich der Emission der Oberflächendefekte zugeordnet werden kann. Auch für diese Emission ist jedoch keine Zuordnung der beiden Komponenten zu separaten photophysikalischen Prozessen möglich.

### 7.1.2.3 Komplexe aus CdSe-Nanoplättchen und DC-PDI

Für die NPL-FS-Komplexe können bei den jeweiligen Emissionswellenlängen die Zerfallskurven der exzitonischen und der Farbstoffemission erhalten werden. Werden mit den Anregungswellenlängen 375 nm, 400 – 410 nm und 475 nm ausschließlich beziehungsweise überwiegend die NPLs angeregt, so kann eine durch den Energietransfer als zusätzlichen Relaxationspfad verkürzte Lebenszeit der NPLs erwartet werden (Gl. 2.16). Gleichzeitig ist ein durch die Anregung per Energietransfer hervorgerufener Anstieg der Zerfallskurve für die Emission von DC-PDI zu erwarten (Gl. 2.53). Wird hingegen der Farbstoff mit einer Wellenlänge von 574 nm direkt angeregt, so kann die Veränderung der Zerfallsfunktion durch die veränderte Umgebung der Farbstoffe in den Komplexen mit den NPLs untersucht werden. Aufgrund der bei gleichen Messbedingungen geringen Emissionsintensität der Oberflächendefekte (s. 7.1.2.2) spielen diese in der Überlagerung der Emission mit der der Farbstoffe eine zu vernachlässigende Rolle.



**Abbildung 7.13:** Zerfallskurve der Emission von NPL-FS-Komplexen mit 150 DC-PDI Molekülen pro NPL der Probe **NPL-C**. Die Wellenlänge der Anregung betrug 475 nm und die der Detektion 614 nm. Die Parametrisierung wurde mit einer Summe aus vier exponentiellen Zerfallsfunktionen durchgeführt, genauso wie für die reinen NPLs.

Bei der Parametrisierung der Zerfallskurven der NPLs wurden auch für die NPL-FS-Komplexe multiexponentielle Anpassungen durchgeführt, wobei die Anzahl der Komponenten entsprechend des SNRs gewählt wurde. Ein Beispiel für eine solche Anpassung zeigt Abbildung 7.13. Tatsächlich wurde entsprechend der Erwartung aufgrund der steigenden Energietransfereffizienz eine Verkürzung der mittleren Lebenszeit für höhere Belegungsdichten des Farbstoffs erhalten, wie die Daten in Tabelle 7.6 sowie der exemplarische Verlauf in Abbildung 7.14(b) zeigen. Zwar unterscheiden sich die Werte zwischen den verschiedenen Proben, innerhalb einer Probe wurde jedoch immer eine kontinuierliche Abnahme der mittleren Lebenszeit mit Zunahme der Anzahl von Farbstoffen pro NPLs erhalten (Tab. 7.6).

Da die einzelnen Lebenszeiten bisher keinen photophysikalischen Prozessen zugeordnet werden konnten, musste überprüft werden, ob die Verkürzung der Lebenszeit sich auf alle Lebenszeitkomponenten gleichermaßen auswirkt, oder ob nur ein oder ein Teil der Kom-

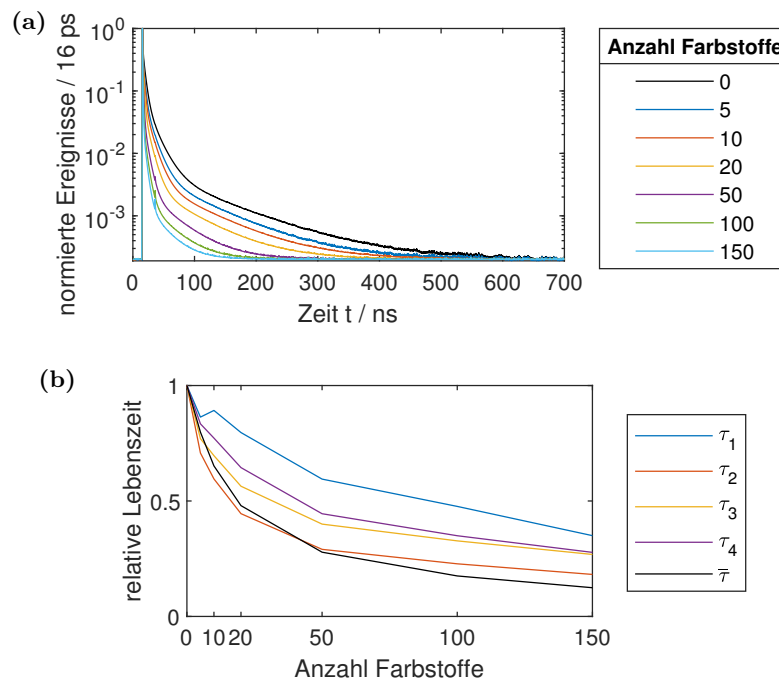
**Tabelle 7.6:** Verlauf der intensitätsgewichteten mittleren Lebenszeiten aus der Anpassung der Zerfallskurven von reinen NPLs beziehungsweise NPL-FS-Komplexen in Abhängigkeit von der Anzahl der Farbstoffe pro NPLs für die verschiedenen Proben und Anregungswellenlängen.

Farbstoffe pro NPLs	mittlere Lebenszeit $\bar{\tau}$ /ns der Proben bei den angegeben Anregungswellenlängen				
	<b>NPL-A</b>		<b>NPL-C</b>		<b>NPL-G</b>
	370 nm	475 nm	370 nm	475 nm	400 – 410 nm
0	13.8	18.6	21.8	21.7	15.3
5	–	–	17.2	17.3	–
10	–	–	14.6	14.1	6.8
20	–	–	10.4	10.4	–
50	–	–	5.6	6.0	2.7
100	–	–	3.0	3.8	1.7
150	0.9	1.5	2.4	2.7	–

ponenten verkürzt wird. Letzteres würde darauf hinweisen, dass verschiedene Prozesse vorliegen, von denen nur ein Teil am Energietransfer zu DC-PDI beteiligt ist. Wie jedoch sowohl der Verlauf der normierten Anpassungen der Zerfallsfunktionen für die verschiedenen Farbstoffanzahlen in Abbildung 7.14(a) als auch der Verlauf der einzelnen Lebenszeitkomponenten in Abhängigkeit von der Anzahl der Farbstoffe pro NPLs (Abb. 7.14(b)) am Beispiel der Probe **NPL-C** bei einer Anregungswellenlänge von 475 nm zeigt, nehmen alle Lebenszeitkomponenten kontinuierlich und jeweils signifikant ab, wenn auch nicht mit absolut identischen Abhängigkeiten von der Farbstoffanzahl. Dieser Trend bestätigte sich auch anhand der übrigen Messungen (s. A).

Die Verkürzung aller Lebenszeitkomponenten weist darauf hin, dass es sich bei der Anpassung durch einen multiexponentiellen Zerfall tatsächlich nur um ein Parametrisierungsmöglichkeit der Zerfallskurven handelt, die geeignet ist, um eine mittlere Lebenszeit zu extrahieren, während der zugrundeliegende Prozess vermutlich einer intrinsisch nicht exponentiellen Zerfallscharakteristik folgt, sodass eine Zuordnung der einzelnen Komponenten weder möglich noch sinnvoll ist. Dies ist auch kompatibel mit den unterschiedlichen Geschwindigkeiten, mit denen die einzelnen Komponenten abnehmen (Abb. 7.14(b)), sowie mit der damit einhergehenden Verschiebung der relativen Anteile der einzelnen Komponenten hin zu den kürzeren Lebenszeitkomponenten (s. A). Eine Verkürzung wirkt sich nicht auf einen exponentiellen Prozess mit einer etwaigen Lebenszeitkomponente aus, sondern auf den Gesamtzerfall, sodass sich die Modellierung hin zu den kürzeren Komponenten verschiebt. Dabei verändern sich der relative Anteil und dadurch auch die jeweiligen Lebenszeiten in unterschiedlichem Ausmaß. Eine quantitative Betrachtung der jeweiligen Lebenszeiten in Bezug auf die Charakterisierung des Energietransferprozesses ist unter 7.1.3

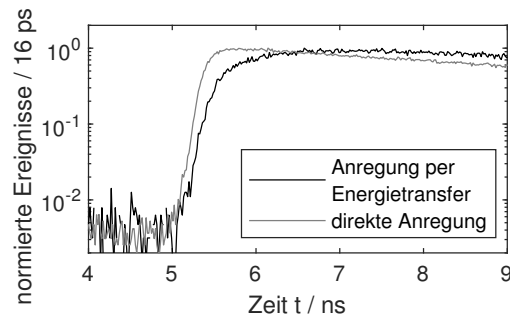
mit Bezug auf die theoretische Beschreibung des Energietransfers und den Resultaten aus der spektralen Charakterisierung beschrieben.



**Abbildung 7.14:** Einfluss der mittleren Farbstoffanzahl pro NPLs auf die PL-Zerfallskurven der NPLs am Beispiel der Probe **NPL-C** bei einer Anregungswellenlänge von 475 nm. **(a)** Die auf eine Amplitude von 1 normierten Anpassungen der Zerfallsfunktionen zeigen eine systematische Abnahme der Lebenszeit für alle Komponenten. **(b)** Sowohl die mittlere Lebenszeit als auch alle einzelnen Lebenszeitkomponenten zeigen eine systematische Abnahme bei zunehmender Farbstoffanzahl.

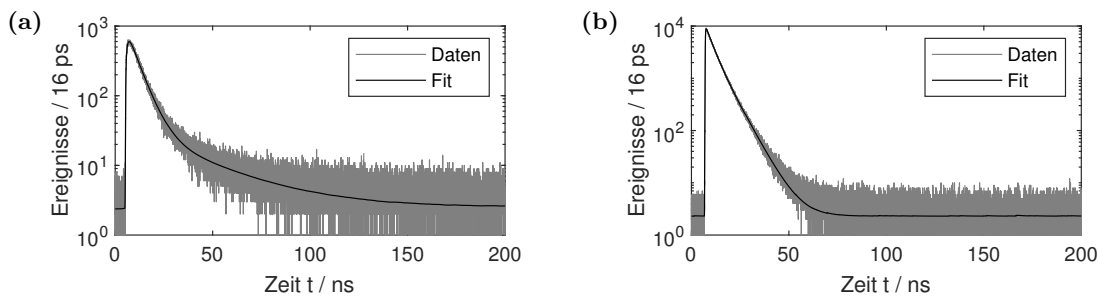
Bei der Anregung der NPLs mit den Wellenlängen 375 nm, 400 – 410 nm beziehungsweise 475 nm und der Detektion der Emission von DC-PDI bei einer Wellenlänge von 614 nm, wurde der Anstieg der Fluoreszenz aufgrund der Anregung mittels Energietransfer beobachtet. Die signifikante Änderung des Anstiegs der Zerfallskurve zeigt sich insbesondere im Vergleich mit der Zerfallskurve, die bei der Anregung des reinen Farbstoffs bei sonst identischen Messbedingungen erhalten wurde, wie in Abbildung 7.15 dargestellt. Eine quantitative Auswertung und Interpretation der hier und im Folgenden dargestellten phänomenologischen Zerfallskurven folgt in Abschnitt 7.1.3.

Der Verlauf der Zerfallskurven in Abbildung 7.16 zeigt darüber hinaus auch eine Veränderung der abfallenden Komponente der Zerfallskurve im Vergleich zu reinem DC-PDI, sowohl bei Anregung per Energietransfer (Abb. 7.16(a)) als auch bei direkter Anregung des Farbstoffs auf den NPLs (Abb. 7.16(b)). Es ist in beiden Fällen eine Abweichung von einem einfachen exponentiellen Zerfall zu erkennen, was sich auch in der ebenfalls dargestellten Anpassung widerspiegelt. Für diese ist in beiden Fällen eine Summe aus zwei exponentiellen Zerfallskomponenten für eine hinreichende Beschreibung erforderlich. Hier



**Abbildung 7.15:** Vergleich des Anstiegs der Zerfallskurve von reinem DC-PDI unter direkter Anregung des  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs sowie von DC-PDI auf NPLs unter Anregung mittels Energietransfer jeweils bei einer Anregungswellenlänge von 475 nm unter identischen experimentellen Bedingungen. Die direkte Anregung des  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs des Farbstoffs auf den NPLs ist nicht auszuschließen, jedoch aufgrund der unterschiedlichen Absorbanz von Farbstoff und NPLs bei dieser Wellenlänge vernachlässigbar.

zeigt sich somit eine deutlich Abweichung vom einfachen exponentiellen Zerfall des reinen Farbstoffs mit einer Lebenszeit von  $5.7 \pm 0.1$  ns (s. 7.1.2.1 und Abb. 7.10).



**Abbildung 7.16:** Zerfallskurve von DC-PDI in NPL-FS-Komplexen mit 150 DC-PDI pro NPL detektiert bei 614 nm unter (a) Anregung des NPLs mit einer Wellenlänge von 475 nm und (b) direkter Anregung der Farbstoffe mit einer Wellenlänge von 574 nm jeweils am Beispiel der Probe **NPL-C**.

Zur Interpretation der Veränderung der Zerfallskurven von DC-PDI in NPL-FS-Komplexen ist ein Vergleich zwischen den Messungen mit einer direkten Anregung von DC-PDI und einer Anregung von DC-PDI per Energietransfer sinnvoll, da in beiden Fällen das Abklingen der Fluoreszenz trotz unterschiedlichem Verlauf mit zwei exponentiellen Zerfallsfunktionen angepasst werden musste. Alle für die folgende Diskussion herangezogenen Resultate aus den Parametrisierungen der Zerfallskurven sind im Detail in Anhang A aufgeführt.

Im Fall der Anregung mittels Energietransfer (Abb. 7.16(a)) wurde eine kurzlebige Komponente erhalten, deren Lebenszeit im Bereich von 4.5 – 5.5 ns liegt und somit geringfügig gegenüber der Lebenszeit des reinen Farbstoffs verkürzt ist. Die zweite, langlebigere Komponente liegt im Bereich von 14 – 34 ns. Die mittlere Lebenszeit nimmt für alle untersuchten Proben mit steigender Farbstoffbelegungsichte signifikant ab.

Im Falle der direkten Anregung der Farbstoffe auf den NPLs (Abb. 7.16(b)) wurde hingegen eine kürzere Lebenszeitkomponente im Zeitbereich von 3.1 – 3.8 ns und eine längere im Zeitbereich von 5.3 – 6.9 ns erhalten. Die beiden Komponenten sind möglicherweise auf das Vorliegen einer planaren und einer verdrehten Konformation von PDI auf den NPLs zurückzuführen.[191][192] Die aus beiden Werten resultierenden intensitätsgewichteten mittleren Lebenszeiten liegen im Bereich von 3.5 – 5.8 ns und sind somit geringfügig gegenüber der Lebenszeit des reinen Farbstoffs DC-PDI reduziert. Für die direkte Anregung des Farbstoffs konnte im Kontrast zur Anregung per Energietransfer kein charakteristischer Verlauf der mittleren Lebenszeiten oder der einzelnen Komponenten in Abhängigkeit von der Farbstoffbelegungsdichte identifiziert werden. Es ist somit davon auszugehen, dass die Häufigkeit des Auftretens der Konformationen nicht von der Belegungsdichte abhängt. Darüber hinaus ist auch ein Einfluss der anisotropen Umgebung der Farbstoffe auf den NPLs und des geänderten Brechungsindex von CdSe gegenüber dem von Toluol auf die Lebenszeiten nicht auszuschließen.[193]

Der Anstieg der Zerfallskurve sowie die langlebigere Zerfallskomponente wurden somit nur für die Anregung per Energietransfer beobachtet und können somit nicht auf die geänderte Umgebung der Farbstoffmoleküle oder unterschiedliche Konformationen der Farbstoffe zurückgeführt werden. Das für den Zerfall der Farbstoffemission bei Anregung mittels Energietransfer nur eine anstatt zwei Komponenten im Zeitbereich der Emission des freien Farbstoffs, wie bei der direkten Anregung, beobachtet wurden, kann vermutlich damit erklärt werden, dass diese Komponenten mit ähnlicher Lebenszeit in der Parametrisierung aufgrund weiterer auftretender Zerfallsprozesse nicht unterschieden werden konnten.

In Tabelle 7.7 ist der Verlauf der drei durch die Parametrisierung erhaltenen Lebenszeitkomponenten von DC-PDI in NPL-FS-Komplexen bei einer Anregung mittels Energietransfer in Abhängigkeit von der Farbstoffanzahl am Beispiel der Probe **NPL-C** dargestellt. Alle übrigen Proben zeigen unabhängig von der Anregungswellenlänge identische Trends (s. A). Unter Berücksichtigung der Theorie für den Verlauf des Zerfalls des Akzeptors bei einer Anregung mittels Energietransfer können alle beobachteten Komponenten zugeordnet werden. So lässt sich die Konstante  $I_0$  in Gleichung 2.53 auch in Abhängigkeit der beteiligten Raten ausdrücken. Damit ergibt sich

$$I(t) = \frac{D_0 \cdot k_{ET}}{k_D + k_{ET} - k_A} \cdot \exp(-k_A t) - \frac{D_0 \cdot k_{ET}}{k_D + k_{ET} - k_A} \cdot \exp(-(k_D + k_{ET}) t) \quad (7.5)$$

als Beschreibung des Verlaufs der Zerfallskurve für den Fall, dass Anregung, Emission und Energietransfer jeweils durch eine Rate beschrieben werden können. Die Zusammenfassung zu einer Konstanten ist für den Fall eines einfachen Farbstoffs gültig, für die NPLs wurde jedoch kein einfacher exponentieller Zerfall beobachtet. Es können in Gleichung 7.5 zwei Situationen unterschieden werden. Zum einen kann  $k_D + k_{ET} > k_A$  und damit  $\tau_{DA} < \tau_A$  gelten. In diesem Fall wird genau Gleichung 2.53 erhalten. Die Lebenszeit des Donors in Anwesenheit des Akzeptors drückt sich durch den Anstieg der Zerfallskurve aus.

Tritt jedoch der Fall  $k_D + k_{ET} < k_A$  und damit  $\tau_{DA} > \tau_A$  ein, so werden die Vorzeichen in Gleichung 2.53 invertiert. Nun wird die Lebenszeit des Donors in Anwesenheit des Akzeptors als Zerfall erhalten und die Lebenszeit des Akzeptors bestimmt den Anstieg der Zerfallskurve.[114][115]

**Tabelle 7.7:** Verlauf der Lebenszeitkomponenten von DC-PDI in NPL-FS-Komplexen bei einer Anregung mittels Energietransfer aus der Anpassung der Zerfallskurven in Abhängigkeit von der Anzahl der Farbstoffe pro NPLs am Beispiel der Probe **NPL-C** bei einer Anregung mit 475 nm.

Farbstoffe pro NPLs	$\tau_1$ /ns	$\tau_2$ /ns	$\tau_{\text{Anstieg}}$ /ps
5	5.5	31.7	830
10	5.4	32.8	750
20	5.2	32.2	650
50	5.0	30.3	460
100	4.9	26.1	310
150	4.8	22.5	220

Für die NPLs treten nun beide Situationen zeitgleich auf, da deren Zerfall sowohl Zeitskalen enthält, die kürzer als die Lebenszeit des Akzeptors DC-PDI sind, als auch solche, die länger sind. Es wird also ein Anstieg für die kürzeren Komponenten und ein zusätzlicher Zerfall für die längeren Zeitskalen erhalten. Dies entspricht genau den beobachteten Komponenten der Zerfallskurve und erklärt die Abweichungen zwischen den Zerfallskurven unter Anregung mittels Energietransfer und direkter Anregung des Farbstoffs. Auch die Abnahme der Zeitkonstanten des Anstiegs und der längeren Komponente des Zerfalls mit der Zunahme der Farbstoffanzahl bei nahezu konstanter Lebenszeit der Farbstoffemission wird so erklärbar. Ebenso kann so erklärt werden, warum ein einfacher exponentieller Anstieg trotz multiexponentiellem Zerfall des Donors beobachtet wurde. Gleichzeitig ergibt sich daraus direkt, dass eine isolierte Betrachtung beider Komponenten nicht geeignet ist, die Effizienz des Energietransfers quantitativ zu ermitteln.

### 7.1.3 Quantitative Auswertung des Energietransfers

Um mithilfe der Untersuchung des Energietransfers zwischen den NPLs als Donor und DC-PDI als Akzeptor Rückschlüsse auf die Struktur der NPL-FS-Komplexe ziehen zu können, muss zunächst die theoretische Erwartung bezüglich des Energietransfers diskutiert werden. Dazu kann im Rahmen der Theorie zum strahlungslosen Energietransfer nach Förster der Försterabstand ermittelt werden (s. 2.2), um danach die experimentellen Resultate bezüglich des Energietransfers quantitativ auszuwerten.



### 7.1.3.1 Försterabstand

Zur Bestimmung des Försterabstands muss zunächst der spektrale Überlapp bestimmt werden, der sich aus dem Absorptionsspektrum von DC-PDI und dem Emissionsspektrum der reinen NPLs nach Gleichung 2.45 ergibt. Für DC-PDI wurde bei der Messung der Absorptionsspektren bereits der Extinktionskoeffizient ermittelt, welcher als Messgröße für das Absorptionsspektrum erforderlich ist (s. 7.1.1.1 und Abb. 7.1**(b)**). Für die NPLs wird ein flächennormiertes Emissionsspektrum benötigt. Aufgrund der geringen Varianz der spektralen Charakteristika kann hierfür das Emissionsspektrum einer beliebigen Probe, wie das aus Abbildung 7.3**(a)**, eingesetzt werden und damit ein für alle Proben gültiger spektraler Überlapp von

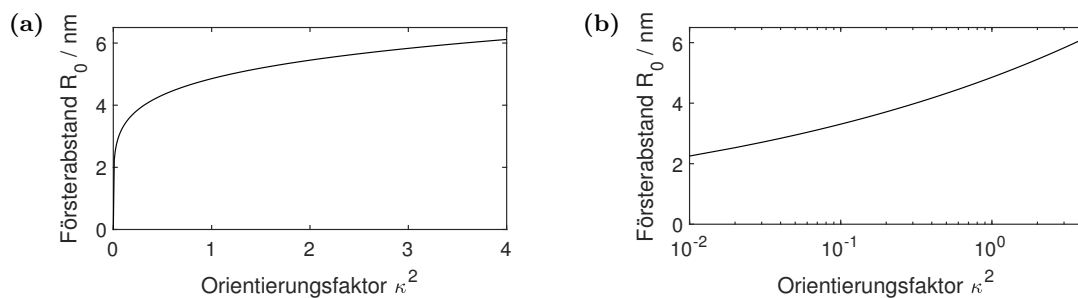
$$J = 1.9781 \cdot 10^{15} \frac{\text{nm}^4}{\text{M} \cdot \text{cm}}$$

berechnet werden.

Für die Bestimmung des Försterabstands nach Gleichung 2.39 sind neben einigen Naturkonstanten noch der Brechungsindex des Mediums  $n$ , die PL-Quantenausbeute des Donors  $\Phi$  sowie der Orientierungsfaktor  $\kappa^2$  erforderlich. Mit dem Brechungsindex des eingesetzten Lösemittels Toluol  $n = 1.497$  wird der Försterabstand in Abhängigkeit von Quantenausbeute und Orientierungsfaktor als

$$R_0(\kappa^2, \Phi) = \sqrt[6]{\kappa^2 \cdot \Phi \cdot 3.476 \cdot 10^4} \text{ nm}$$

erhalten. Die Quanteneffizienzen der NPLs liegen im Bereich von 0.29 – 0.39 (s. 4.3), sodass im konkreten Fall die entsprechende Quanteneffizienz der untersuchten Probe eingesetzt werden muss. Wird jedoch zunächst eine mittlere Quanteneffizienz von  $\Phi = 0.35$  gewählt, so kann die in Abbildung 7.17 dargestellte Abhängigkeit des Försterabstands vom Orientierungsfaktor bestimmt werden.



**Abbildung 7.17:** Abhängigkeit des Försterabstands  $R_0$  vom Orientierungsfaktor  $\kappa^2$  in **(a)** linearer und **(b)** logarithmischer Auftragung, bestimmt anhand des spektralen Überlapps sowie des Brechungsindex des Lösemittels Toluol und einer mittleren PL-Quanteneffizienz der NPLs von 35%.

Aufgrund des  $\text{sp}^3$ -Zentrums an der Dicarbonsäure-Ankergruppe von DC-PDI ist eine gewisse Flexibilität der Position des Rylengerüsts relativ zur Oberfläche der NPLs zu erwarten. Entsprechend sind Orientierungen der Farbstoffe entlang der Oberflächennormalen

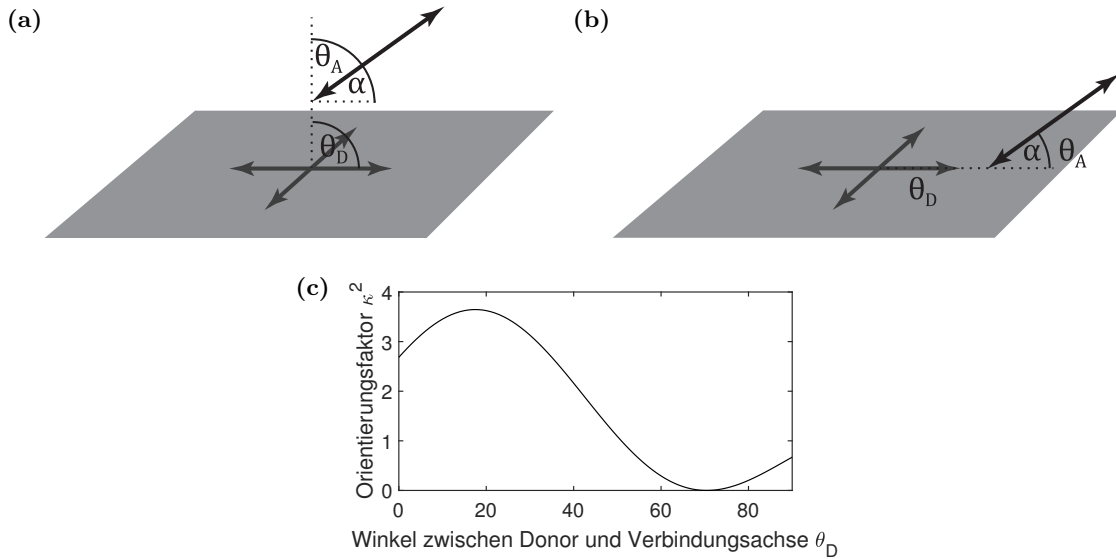
der NPLs als mittlere Orientierung unwahrscheinlich. Somit kann ausgehend von Abbildung 7.17 der mögliche Försterabstand bereits über die Orientierung der Farbstoffe relativ zu der NPLs auf ein Intervall von 4 – 6 nm eingegrenzt werden.

Die Analyse der PL-Anisotropie (s. 7.1.1.3) zeigte jedoch bereits, dass es sich bei dem Übergangsdipolmoment der NPLs um ein in der Ebene der NPLs zweifach entartetes Übergangsdipolmoment handelt und der mittlere Winkel zwischen diesem und den Übergangsdipolmomenten der Farbstoffe auf der Oberfläche der NPLs  $\alpha = 35^\circ$  beträgt.

Für nicht entartete Übergangsdipolmomente kann der Orientierungsfaktor nach Gleichung 2.41 aus dem Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten  $\theta_T$  und den Winkeln der jeweiligen Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor  $\theta_D$  beziehungsweise  $\theta_A$  zu ihrer gegenseitigen Verbindungsachse bestimmt werden. Dieser geometrische Ansatz kann auch auf die Kombination eines zweifach entarteten und eines nicht entarteten Übergangsdipolmoments übertragen werden. Zunächst ergibt sich aus der Rotationsinvarianz der Übergangsdipolmomente der Farbstoffe bezüglich der Ebene der NPLs, dass  $\theta_T = \alpha$  gilt (Abb. 7.9). Es ist nun jedoch unklar, wo die Verbindungslinie zwischen den beiden Übergangsdipolmomenten zu platzieren ist, um die übrigen beiden Winkel und somit den Orientierungsfaktor zu bestimmen. Hierfür ist nun die laterale Ausdehnung der Exzitonen in den NPLs von Bedeutung. Sind die Exzitonen über das gesamte NPL delokalisiert, so haben die Farbstoffe stets einen gewissen Abstand zur Ebene der Übergangsdipolmomente der NPLs. Bei lokalisierten und kleineren Exzitonen ist nun eine Lokalisierung der Farbstoffe sowohl mit Abstand zur Ebene des NPL-Übergangsdipolmoments möglich als auch annähernd in der gleichen Ebene, wenn der Farbstoff an einer anderen lateralen Position sitzt als das Exziton. Diese beiden mögliche Extremfälle einer Verbindungsachse entlang der Normalen der NPL-Oberfläche und in der NPL-Ebene sind in Abbildung 7.18(a) beziehungsweise (b) dargestellt. Tatsächlich kann ein gradueller Übergang zwischen beiden Extremen modelliert werden, wonach sich die Abhängigkeit der beiden Winkel zu

$$\theta_A = \begin{cases} \theta_D - \alpha & \text{falls } \theta_D \geq \alpha \\ \alpha - \theta_D & \text{falls } \theta_D < \alpha \end{cases}$$

ergibt. Dies folgt direkt geometrisch aus der graduellen Verkipfung der Verbindungsachse zwischen den beiden Extremfällen in Abbildung 7.18, während die Orientierung der übrigen Komponenten konstant gehalten wird. Damit kann der Orientierungsfaktor in Abhängigkeit des Winkels zwischen Verbindungsachse und NPL-Ebene ausgedrückt werden, was gerade dem Winkel  $\theta_D$  entspricht und in Abbildung 7.18(c) dargestellt ist. Für das Extrem einer Verbindungsachse entlang der Oberflächennormalen wird somit ein Orientierungsfaktor von  $\kappa^2 = 0.82$  und damit ein Försterabstand von  $R_0 = 4.7$  nm erhalten. Für das andere Extrem der Verbindungsachse in der Ebene der NPLs ergibt sich dem gegenüber ein Orientierungsfaktor von  $\kappa^2 = 2.7$  und damit ein Försterabstand von  $R_0 = 5.7$  nm.



**Abbildung 7.18:** Einfluss der geometrischen Anordnung von NPLs und Farbstoffmolekülen auf den Orientierungsfaktor. Im Extremfall **(a)** verläuft die Verbindungsachse zwischen den Übergangsdipolmomenten entlang der Oberflächennormalen der Plättchen, im Extremfall **(b)** verläuft sie in der Plättchenebene. **(c)** Im Verlauf dieser Abhängigkeit wird der Extremfall **(a)** für  $\theta_D = 90^\circ$  und der Extremfall **(b)** für  $\theta_D = 0^\circ$  erreicht.

Wie bereits diskutiert ist die tatsächliche Lage der Verbindungsachse abhängig von der Ausdehnung der Exzitonen in den NPLs sowie der relativen Position der Farbstoffmoleküle zu den Exzitonen. In der Literatur[60][61][62][63] werden unterschiedliche Resultate bezüglich der Ausdehnung beziehungsweise Lokalisierung der Exzitonen kontrovers diskutiert. Verschiedene experimentelle Befunde weisen auf eher lokalisierte Exzitonen hin, wobei je nach Methode eine Ausdehnung von wenigen bis hin zu fast  $30 \text{ nm}^2$  ermittelt wurde. Für die hier untersuchten NPLs (s. 4.3) resultiert daraus für die meisten Proben ein relativer Flächenanteil der Exzitonen an der Gesamtfläche der NPLs im Bereich von 2% – 10%, maximal jedoch 20%. Damit kann die vorliegende Situation eher mit dem Extremfall einer Orientierung der Verbindungsachse in der Plättchenebene modelliert werden, wie in Abbildung 7.18**(b)** dargestellt. Damit wird im Folgenden von einem Orientierungsfaktor von  $\kappa^2 = 2.7$  und damit einem Försterabstand von  $R_0 = 5.7 \text{ nm}$  ausgegangen.

Abbildung 7.18**(c)** legt darüber hinaus eine geringe Zunahme des Orientierungsfaktors nahe, sollte die Verbindungsachse nur wenig aus der Ebene herausgedreht sein, wie es etwa durch die Berücksichtigung der Ortsausdehnung des Dicarbonsäure-Ankers von DC-PDI oder der Dicke der NPLs nahelegt. Gleichzeitig wird für dicht an den Exzitonen lokalisierte Farbstoffe eine Abnahme des Orientierungsfaktors erwartet, die bei einer geringen Verkippung gegenüber dem mittleren Winkel sogar zum Verschwinden des Energietransfers führt. Beide Effekte heben sich somit zumindest teilweise auf. Entsprechend ist der für den Extremfall einer Ausrichtung der Verbindungsachse in der Ebene ermittelte Wert

diesbezüglich vermutlich auch eine sinnvolle Mittelung über die verschiedenen Situationen in einer detaillierteren Betrachtung.

### 7.1.3.2 Energietransfereffizienz

Eine mittlere Energietransfereffizienz zwischen den NPLs und den Farbstoffmolekülen kann aus dem Verhältnis der Emissionsintensität nach Gleichung 2.52 ermittelt werden. Ebenso kann die Verkürzung der Lebenszeit der NPLs (Gl. 2.50) sowie die Veränderung der Zerfallskurve der Farbstoffemission entsprechend der Gleichungen 2.50 und 2.53 theoretisch bezüglich der Effizienz des Energietransfers ausgewertet werden. Wie bereits beschrieben ist dieser Ansatz aufgrund des komplexen Verlaufs der Zerfallskurve quantitativ jedoch nicht ohne weiteres möglich und wird deshalb im Folgenden vernachlässigt. Qualitativ wurden hier jedoch die auch im Folgenden diskutierten Trends beobachtet (s. 7.1.2.3) Für die Betrachtung der Lebenszeiten ist jeweils die Lebenszeit der reinen NPLs als Referenz erforderlich. In die Diskussion der Energietransfereffizienz werden die Resultate alle Proben einbezogen, für die eine Komplexierung mit DC-PDI vorgenommen und gegebenenfalls die PL-Lebenszeiten charakterisiert wurden.

Wie unter 7.1.1.2 beschrieben, wurden die Emissionsspektren von reinen NPLs und NPL-FS-Komplexen parametrisiert. Anhand der Parametrisierung kann die Fläche der jeweiligen Emissionsbanden bestimmt werden. Um die Energietransfereffizienz zu bestimmen, wird zusätzlich die Quanteneffizienz der jeweiligen Emission benötigt. Für den Farbstoff DC-PDI wurde diese zu 86% bestimmt, während sie für die verschiedenen NPLs im Vergleich mit dem Referenzfarbstoff PMI ermittelt wurde. Die Quanteneffizienz der Emission liegt für die NPLs im Bereich von 29% – 39% (s. 4.3). Damit werden nach Gleichung 2.52 die in Tabelle 7.8 aufgeführten Energietransfereffizienzen ermittelt.

**Tabelle 7.8:** Energietransfereffizienz für die einzelnen Proben bei unterschiedlichen Farbstoffanzahlen, bestimmt aus der Emissionsintensität von Donor und Akzeptor aus den parametrisierten Emissionsspektren nach Gleichung 2.52 (s. 7.1.1.2).

Farbstoffanzahl	Energietransfereffizienz $E_{ET}$ der Proben					
	NPL-A	NPL-B	NPL-C	NPL-D	NPL-G	NPL-I
5	–	–	0.13	0.26	–	–
10	–	–	0.22	0.44	0.40	–
20	–	–	0.35	0.63	–	–
50	–	0.52	0.57	0.83	0.71	–
100	–	–	0.71	0.91	0.80	0.81
150	0.84	–	0.79	0.94	–	–

Ebenfalls anhand der Anpassung der Spektren kann die Abnahme der Intensität der Donor-emission im Vergleich zur Emission des Donors in Abwesenheit des Akzeptors bestimmt werden (Gl. 2.51). Die so bestimmten Werte zeigt Tabelle 7.9.

**Tabelle 7.9:** Energietransfereffizienz für die einzelnen Proben bei unterschiedlichen Farbstoffanzahlen, bestimmt aus der Emissionsintensität des Donors in Abwesenheit und Anwesenheit des Akzeptors nach Gleichung 2.51 (s. 7.1.1.2).

Farbstoffanzahl	Energietransfereffizienz $E_{ET}$ der Proben					
	NPL-A	NPL-B	NPL-C	NPL-D	NPL-G	NPL-I
5	–	–	0.22	0.40	–	–
10	–	–	0.29	0.60	0.61	–
20	–	–	0.43	0.76	–	–
50	–	0.74	0.67	0.90	0.82	–
100	–	–	0.81	0.95	0.89	0.87
150	0.92	–	0.87	0.97	–	–

Für die Bestimmung der Energietransfereffizienzen anhand der Verkürzung der Lebenszeit des Donors wird jeweils die mittlere Lebenszeit verwendet. Wie schon unter 7.1.2.2 diskutiert, können die einzelnen Lebenszeitkomponenten nicht mit diskreten Prozessen assoziiert werden, sodass sich das intensitätsgewichtete Mittel als Beschreibung der Lebenszeit eignet. Dies gilt insbesondere, da sich die Verkürzung der Lebenszeit durch den Energietransfer auf alle Komponenten auswirkt, wie unter 7.1.2.3 bereits dargestellt wurde.

Durch Vergleich der mittleren Lebenszeiten der NPL-FS-Komplexe mit denen der reinen NPLs können somit nach Gleichung 2.50 die Energietransfereffizienzen ermittelt werden. Die entsprechenden Lebenszeiten der untersuchten Proben **NPL-A**, **NPL-C** und **NPL-G** sind im Detail in Anhang A aufgeführt. Die mittlere Abweichung der ermittelten Energietransfereffizienzen innerhalb einer Probe für die unterschiedlichen eingesetzten Wellenlängen beträgt weniger als 2%, sodass in Tabelle 7.10 nur die Energietransfereffizienzen für die Anregung mit 400 – 410 nm beziehungsweise 475 nm und somit aufgrund der jeweils höheren Anregungsintensität besserem SNR der Daten dargestellt sind.

Es zeigt sich im Vergleich der ermittelten Energietransfereffizienzen aus den Emissionsspektren und den PL-Zerfallskurven eine systematische Erhöhung der Transfereffizienzen für die nur auf der Donor-Emission basierenden Auswertungen (Tab. 7.9 und 7.10). Die Abweichungen bei Berücksichtigung der Emissionsintensität des Akzeptors (Tab. 7.8) sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die angenommene Quanteneffizienz von freiem DC-PDI nicht der des Farbstoffs in den NPL-FS-Komplexen entspricht, da die chemische Umgebung geändert ist. Darauf weist auch das Vorliegen der zwei verschiedenen

**Tabelle 7.10:** Energietransfereffizienz für die einzelnen Proben bei unterschiedlichen Farbstoffanzahlen bestimmt aus der Verkürzung der Lebenszeit der NPLs (s. 7.1.2.3 und A)

Farbstoffanzahl	Energietransfereffizienz $E_{ET}$		
	NPL-A	NPL-C	NPL-G
5	–	0.20	–
10	–	0.35	0.56
20	–	0.52	–
50	–	0.72	0.85
100	–	0.82	0.89
150	0.92	0.88	–

Lebenszeitkomponenten in den Zerfallskurven des Farbstoffs in den NPL-FS-Komplexen hin (s. 7.1.2.3). Es ist somit davon auszugehen, dass es sich bei der Bestimmung der Transfereffizienzen auf Basis der Donoremision um die verlässlicheren Resultate handelt.

Um die ermittelten Energietransfereffizienzen (Tab. 7.8 – 7.10) im Rahmen der Förster-Theorie zu interpretieren, muss zunächst berücksichtigt werden, dass es sich um ein System mit mehreren aktiven Akzeptoren pro Donor handelt. Deshalb müssen in den Zusammenhängen zwischen Transfereffizienz beziehungsweise -rate und Abstand zwischen Donor und Akzeptor (Gl. 2.39 und 2.48) alle Akzeptoren berücksichtigt werden. Dazu wird der Energietransferprozess zwischen Donor und jedem Akzeptor separat mit der Rate  $k_{ET,i}$  berücksichtigt. Es folgt daraus direkt

$$E_{ET} = \frac{\sum_i^N k_{ET,i}}{k_D + \sum_i^N k_{ET,i}} = \frac{\sum_i^N \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^6}{1 + \sum_i^N \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^6} \quad (7.6)$$

zur Beschreibung der Energietransfereffizienz. Diese kann somit in Abhängigkeit der Abstände  $R_i$  zwischen Donor und den jeweiligen Akzeptoren im Vergleich mit dem Försterabstand  $R_0$  bestimmt werden.[33, S. 516 – 521][194]

Darüber hinaus muss die beschränkte Geometrie des Donor-Akzeptor-Systems berücksichtigt werden. Für den Donor wird davon ausgegangen, dass lokalisierte Exzitonen mit unbekannter Ausdehnung in der Ebene der NPLs auftreten, jedoch pro Anregung an einer beliebigen Position in dieser Ebene erzeugt werden.[60] Für die Akzeptoren wird eine zufällige Verteilung auf der Oberfläche der Plättchen angenommen, wobei Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen vernachlässigt werden. Für diese Fall kann das System mithilfe der Verteilung von Abständen zwischen zwei Punkten in einem Rechteck modelliert werden, was sich aus der Mittelung über viele Anregungen beziehungsweise viele NPLs ergibt, da alle Positionen in der Ebene mit gleicher Wahrscheinlichkeit durch Exzitonen populierte werden. Gleiches gilt für die Anordnung der Farbstoffe. Die Wahr-

scheinlichkeitsverteilung  $P(R)$  für Abstände  $R$  von Punktpaaren in einem Rechteck der Seitenlängen  $a$  und  $b$  mit  $a \leq b$  lässt sich durch

$$P(R) = \begin{cases} 2R \cdot \left( -\frac{2R}{a^2b} - \frac{2R}{ab^2} + \frac{\pi}{ab} + \frac{R^2}{a^2b^2} \right) & \text{falls } 0 < R^2 \leq a^2 \\ 2R \cdot \left( -\frac{2R}{a^2b} - \frac{1}{b^2} + \frac{2}{ab} \cdot \arcsin\left(\frac{a}{R}\right) + \frac{2\sqrt{R^2-a^2}}{a^2b} \right) & \text{falls } a^2 < R^2 \leq b^2 \\ 2R \cdot \left( -\frac{1}{b^2} + \frac{2}{ab} \cdot \arcsin\left(\frac{a}{R}\right) + \frac{2\sqrt{R^2-a^2}}{a^2b} - \frac{1}{a^2} \right. \\ \quad \left. + \frac{2}{ab} \cdot \arcsin\left(\frac{b}{a}\right) + \frac{2\sqrt{R^2-b^2}}{ab^2} - \frac{\pi}{ab} - \frac{R}{a^2b^2} \right) & \text{falls } b^2 < R^2 \leq a^2 + b^2 \end{cases} \quad (7.7)$$

beschreiben.[195]

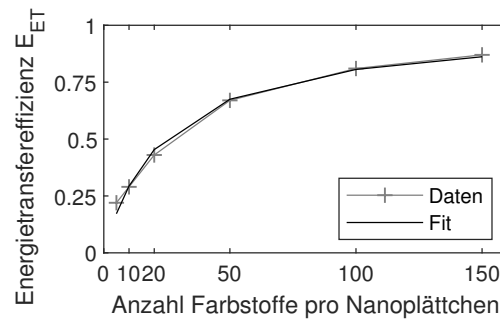
Die Beschreibung des Energietransfers mit diskreten Abständen zwischen Donor und Akzeptoren nach Gleichung 7.6 lässt sich nun mit Gleichung 7.7 in eine statistische Beschreibung umformen. Mit dem mittleren Beitrag pro Farbstoffmolekül von  $\int_0^\infty \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \cdot P(R) dR$  ergibt sich so Gleichung

$$E_{\text{ET}} = \frac{N \cdot \int_0^\infty \left(\frac{R_0}{R+R_{\text{min}}}\right)^6 \cdot P(R) dR}{1 + N \cdot \int_0^\infty \left(\frac{R_0}{R+R_{\text{min}}}\right)^6 \cdot P(R) dR} \quad (7.8)$$

in der mit dem Parameter  $R_{\text{min}}$  zusätzlich ein minimaler Abstand zwischen Donor und Akzeptor berücksichtigt wird, der durch die Ausdehnung der Ankergruppe des Farbstoffs verursacht wird und den kleinstmöglichen Abstand zwischen Oberfläche der Plättchen und dem Schwerpunkt des Farbstoffs beschreibt. Dieser kann anhand der Bindungslängen in DC-PDI in einer planaren Konfiguration sowie dem Winkel zwischen DC-PDI und der Plättchenoberfläche ( $\alpha = 35^\circ$ , s. 7.1.1.3) geometrisch abgeschätzt werden und beträgt  $R_{\text{min}} \approx 0.82 \text{ nm}$ .

Gleichung 7.8 wurde an die Verläufe der Energietransfereffizienz aus Tabelle 7.9 angepasst. Es wurden diese Energietransfereffizienzen gewählt, da es sich hierbei um die robustere Analyse ausschließlich auf Basis der Emission des Donors handelt bei der keine Annahme bezüglich der Quanteneffizienz von DC-PDI in den NPL-FS-Komplexen notwendig ist und gleichzeitig die Daten auf Basis der Emissionsspektren für mehr Proben zur Verfügung standen als die Daten aus den Zerfallsmessungen. Des Weiteren wurden im Försterabstand die Quanteneffizienz sowie die lateralen Dimensionen der NPLs der jeweiligen Proben berücksichtigt (s. 7.1.3.1 und 4.3). Hierbei muss beachtet werden, dass in Tabelle 4.2 je nur die Fläche einer Seite angegeben ist. Unter Ausnutzung der Symmetrie des Systems kann jedoch nur eine Seite mit der Hälfte der Farbstoffe pro NPLs betrachtet werden. Als Variable der Anpassungen wurden Abstände unterhalb eines Grenzwertes  $D_{\text{Exziton}}$  in der Verteilung nach Gleichung 7.7 vernachlässigt. Für Abstände unterhalb des Grenzwertes tritt die unter 7.1.3.1 beschriebene und in Abbildung 7.18(a) dargestellte Situation einer Positionierung des Farbstoffes direkt oberhalb des Exzitons auf, die für den Energietransfer ungünstig ist. Entsprechend wird für diese Farbstoffe ein Beitrag zum Energietransfer vernachlässigt. Für die Anpassung wurde darüber hinaus das Vorliegen einer Verteilung

von Orientierungen der einzelnen Farbstoffe relativ zur Oberfläche sowie die Verteilung der lateralen Dimensionen der NPLs vernachlässigt. Die Anpassung liefert im Rahmen der dargestellten Annahmen eine Abschätzung für die Ausdehnung der Exzitonen in Form eines Durchmessers  $D_{\text{Exziton}}$ . In Abbildung 7.19 ist eine solche Anpassung am Beispiel der Probe **NPL-C** dargestellt. Tabelle 7.11 fasst die für die verschiedenen Proben ermittelten Exzitonendurchmesser zusammen.



**Abbildung 7.19:** Anpassung des Modells zur Bestimmung des Exzitonendurchmessers durch Analyse des Verlaufes der Energietransfereffizienz in Abhängigkeit von der Anzahl der Farbstoffe pro NPLs am Beispiel der Probe **NPL-C**.

**Tabelle 7.11:** Aus der Anpassung der Verläufe der Energietransfereffizienz in Abhängigkeit von der Farbstoffbelegungsichte erhaltene Exzitonendurchmesser  $D_{\text{Exziton}}$  für die verschiedenen Proben.

Probe	<b>NPL-A</b>	<b>NPL-B</b>	<b>NPL-C</b>	<b>NPL-D</b>	<b>NPL-G</b>	<b>NPL-I</b>
$D_{\text{Exziton}}/\text{nm}$	4.1	4.6	4.7	3.7	3.6	3.6

Die durch die Anpassung des Verlaufs der Energietransfereffizienzen in Abhängigkeit von der Farbstoffanzahl ermittelten Exzitonendurchmesser entsprechen einer Ausdehnung der Exzitonen zwischen  $10 - 18 \text{ nm}^2$  und liegen somit im Wertebereich der von Morgan *et al.*[60] ermittelten Ausdehnungen der Exzitonen. In anderen Arbeiten wurden um einen Faktor 2–10 geringere Ausdehnungen gefunden. Die ermittelten Ausdehnungen legen jedoch grundsätzlich und in Übereinstimmung mit der Literatur eher lokalisierte Exzitonen nahe.[61][62][63]

Dass eine Anpassung der Verläufe der Energietransfereffizienz in Abhängigkeit von der Anzahl der Farbstoffmoleküle pro NPLs möglich ist, zeigt, dass das vorgestellte Modell prinzipiell geeignet ist, durch Betrachtung des Energietransfers Rückschlüsse auf die physikalischen Eigenschaften der NPLs zu ziehen. Ebenso weisen die für verschiedene NPLs ermittelten, ähnlichen Ausdehnungen der Exzitonen in einer mit der Literatur kompatiblen Größenordnung darauf hin, dass die gemachten Abschätzungen beziehungsweise Vernachlässigungen die Resultate nicht maßgeblich verzerren. Die Betrachtung von Hybridsystemen aus NPLs und Farbstoffen stellt somit einen vielversprechenden Ansatz zur Untersuchung der Eigenschaften der NPLs dar.



## 7.2 Untersuchung einzelner CdSe-Nanoplättchen

Die Untersuchung einzelner NPLs und NPL-FS-Komplexe eignet sich zur Untersuchung der Variabilität der Eigenschaften zwischen verschiedenen NPLs beziehungsweise Komplexen. Dies ist insbesondere aufgrund der Darstellung der NPLs mittels nasschemischer Synthese bedeutend, da hier Abweichungen in der lateralen Ausdehnung zwischen einzelnen NPLs zu erwarten sind. Darüber hinaus ist auch eine Abweichung von einer Uniformität der Belegungsdichte mit Farbstoffmolekülen für die NPL-FS-Komplexe zu erwarten, die sich dann in der Variabilität der Energietransfereffizienz niederschlagen sollte.

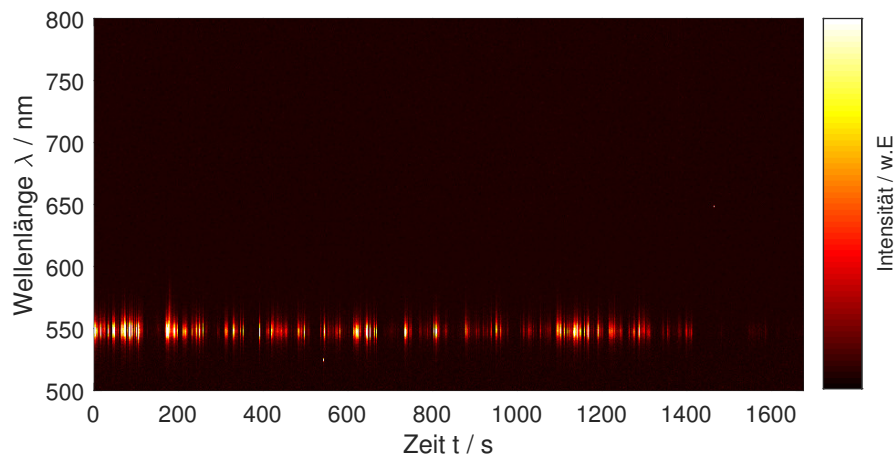
Im Folgenden werden zunächst spektrale Charakteristika der NPLs und der NPL-FS-Komplexe und mögliche Einflussfaktoren auf diese diskutiert. Anhand der Emissionsspektren war auch die Untersuchung des Energietransfers in den Komplexen möglich. Darauf folgend wird die Charakterisierung der intermittierenden PL-Intensität dargestellt sowie die der PL-Lebenszeiten. Anschließend wird die Untersuchung der Statistik der emittierten Photonen reiner NPLs vorgestellt. Bei all diesen Aspekten werden jeweils auch Abweichungen zwischen den verschiedenen Proben der NPLs diskutiert. Abschließend werden die Resultate aus der Untersuchung der Zweiphotonenabsorption der reinen NPLs ebenso wie die aus Messungen von Emissions- und Anregungsspektren von NPLs und NPL-FS-Komplexen bei kryogenen Temperaturen beschrieben.

### 7.2.1 Spektrale Charakterisierung

Die spektrale Charakterisierung anhand der Emissionsspektren wurde für alle durchgeführten Messreihen vorgenommen. Hierbei wurden von der Probe **NPL-A** mit dem experimentellen Aufbau **M-XII** 68 einzelne reine NPLs und 101 NPL-FS-Komplexe mit im Mittel 150 Farbstoffmolekülen pro NPL untersucht. Die Darstellung der spektralen Charakteristika in diesem Abschnitt erfolgt exemplarisch anhand dieser Messreihe, wobei die Spannweite der ermittelten Parameter über alle Messreihen angegeben wird. Eine detaillierte Auflistung der Parameter der übrigen Proben findet sich in Anhang B.1. Für die Untersuchung des Energietransfers wurden darüber hinaus die Messdaten der Probe **NPL-C**, die mit dem experimentellen Aufbau **M-XIII** erhalten wurden, herangezogen. Von dieser wurden jeweils zwischen 49 – 203 einzelnen NPLs beziehungsweise NPL-FS-Komplexe mit 0, 5, 10, 20, 50, 100 und 150 Farbstoffmolekülen pro NPL untersucht. Weiterhin wurden die Daten aus der Messreihe an der Probe **NPL-G** mit dem experimentellen Aufbau **M-XVIII** genutzt, bei der jeweils zwischen 105 – 119 einzelnen NPLs beziehungsweise NPL-FS-Komplexe mit 0, 10, 50 beziehungsweise 100 DC-PDI-Molekülen pro NPL charakterisiert wurden. Anhand dieser letztgenannten Messreihe wurde auch der Einfluss der Alterung der Proben auf die spektralen Charakteristika untersucht. Die NPLs waren für alle untersuchten Proben in eine Zeonex-Polymermatrix eingebettet (s. 4.3).

Zur spektralen Charakterisierung wurden Zeitserien von Emissionsspektren einzelner NPLs aufgezeichnet. Zunächst wird eine qualitative Beschreibung der verschiedenen spektralen Charakteristika vorgenommen, worauf eine quantitative statistische Auswertung auf Basis der durchgeführten Parametrisierungen folgt.

Eine exemplarische Zeitserie eines einzelnen reinen NPLs zeigt Abbildung 7.20. In der Zeitserie ist die schmalbandige Emission des NPLs mit intermittierender Intensität zu erkennen. Neben den Intensitätsfluktuationen sind jedoch keine signifikanten zeitliche Veränderungen der spektralen Eigenschaften des NPLs zu erkennen. Es wird darüber hinaus die hohe Photostabilität des NPLs anhand der Zeitserie der Emissionsspektren deutlich. Auch bis zum Abbruch der Messung nach fast 30 Minuten wurde noch Emission beobachtet. Das hier sichtbare Verhalten ist dabei prototypisch für die Mehrzahl der untersuchten NPLs.

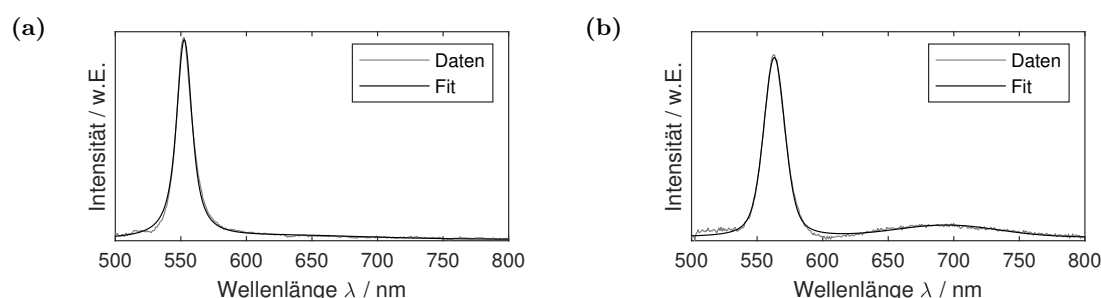


**Abbildung 7.20:** Zeitserie der Emissionsspektren eines reinen NPLs der Probe **NPL-A** bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm.

Da im Zeitverlauf der Emission abgesehen von den Intensitätsänderungen keine signifikanten Veränderungen der spektralen Eigenschaften beobachtet wurden, wurde für die Emissionsspektren der NPLs das Zeitintegral für die weitere Analyse genutzt. In Abbildung 7.21 sind zwei Beispiele solcher integrierten Emissionsspektren dargestellt. Die exzitonische Emissionsbande der NPLs konnte, wie auch in den Ensemblespektren, mit einer Voigt-Verteilung parametrisiert werden (s. 7.1.1).

Das Spektrum in Abbildung 7.21(b) zeigt darüber hinaus ein weitere Emissionsbande, die nur durch die zeitliche Integration deutlich über dem Untergrund hervortritt. Diese Emissionsbande kann der Emission von Oberflächendefekten zugeordnet werden. Da die NPLs in einen Polymerfilm eingebettet sind, ist das Auftreten dieser Emissionsbande zu erwarten (s. 7.1.1.3). Der Anteil der Emission der Oberflächendefekte an der Gesamtemissionsintensität variiert deutlich zwischen verschiedenen NPLs. So ist diese Emissionsbande

in Abbildung 7.21(a) zum Beispiel nicht zu erkennen. Wie im Ensemble ist eine Gaußverteilung ausreichend, um diese Emissionsbande zu parametrisieren, wenn sie vorliegt.

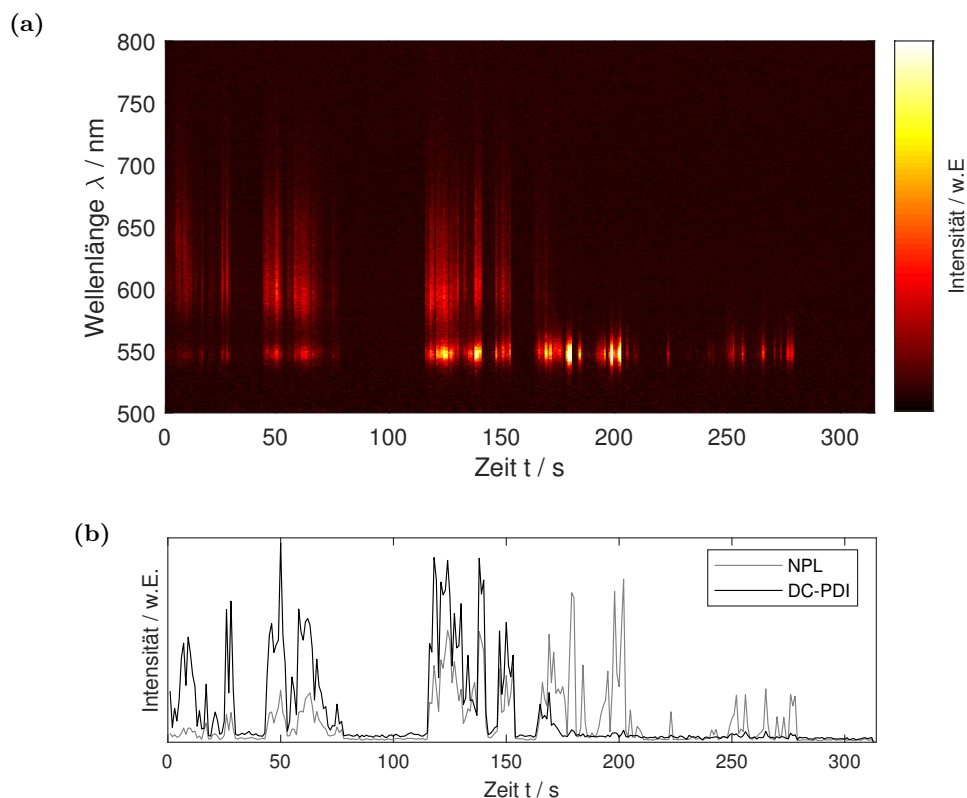


**Abbildung 7.21:** Exemplarische Emissionsspektren zweier einzelner NPLs der Probe **NPL-A** bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 375 nm. Die Parametrisierung der Emissionsbande der NPLs ((a) und (b)) erfolgt mit einer Voigt-Verteilung. (b) Für die vereinzelt sichtbare Emissionsbande der Oberflächendefekte wurde die Parametrisierung mit einer Gaußverteilung vorgenommen.

Abbildung 7.22 zeigt eine exemplarische Zeitserie von Emissionsspektren eines NPL-FS-Komplexes mit 150 DC-PDI-Molekülen. Es wird hier und im Folgenden die mittlere Anzahl von Farbstoffmolekülen pro NPL angegeben, auch wenn die Anzahl zwischen einzelnen Plättchen vermutlich variiert und somit insbesondere für einen einzelnen NPL-FS-Komplex nicht genau bekannt ist. Neben einer exzitonischen Emissionsbande der NPLs, die auch in Abbildung 7.20 zu sehen ist, sind nun auch die Emission des Farbstoffs DC-PDI zu erkennen. Die Emissionsbanden zeigen eine synchron intermittierende Emissionsintensität. Diese Synchronität wurde für alle NPL-FS-Komplexe auf der Zeitskala der Auflösung der Zeitserien beobachtet. Die Intensitätsfluktuationen sind dabei auf die NPLs zurückzuführen, da nur diese bei der gewählten Anregungswellenlänge absorbieren und die Fluktuationen synchron auftreten. Die Farbstoffe werden ausschließlich durch Energietransfer angeregt und dieser findet offensichtlich nicht statt, wenn sich die NPLs im aus-Zustand befinden. Auch die Emission von DC-PDI zeigt über den Messzeitraum hinweg keine signifikante Variation der spektralen Charakteristika, wie auch die der exzitonischen Emission der NPLs.

Im Vergleich mit den NPLs ist jedoch eine reduzierte Photostabilität der Farbstoffe zu beobachten. Die mittlere Emissionsintensität nimmt über die Zeit ab (Abb. 7.22(b)), was mit einem sequentiellen Photobleichen einzelner Farbstoffmoleküle erklärt werden kann. Daraus resultiert auch ein möglicher systematischer Fehler bei der Bestimmung der Effizienz des Energietransfers aus den Intensitäten der Emissionsspektren, sodass diese durch das Auftreten des Photobleichens systematisch unterschätzt wird. Zur weiteren Analyse wurden auch für diese Emissionsspektren die zeitintegrierten Spektren betrachtet. Dabei wurde jedoch die maximale Messdauer in den Folgeexperimenten reduziert, um den Einfluss des Photobleichens der Farbstoffmoleküle zu reduzieren.

Die Parametrisierung der Emissionsbande der NPLs ist auch bei NPL-FS-Komplexen mit einer Voigt-Verteilung möglich, wie in Abbildung 7.23(a) dargestellt. Im Gegensatz zu

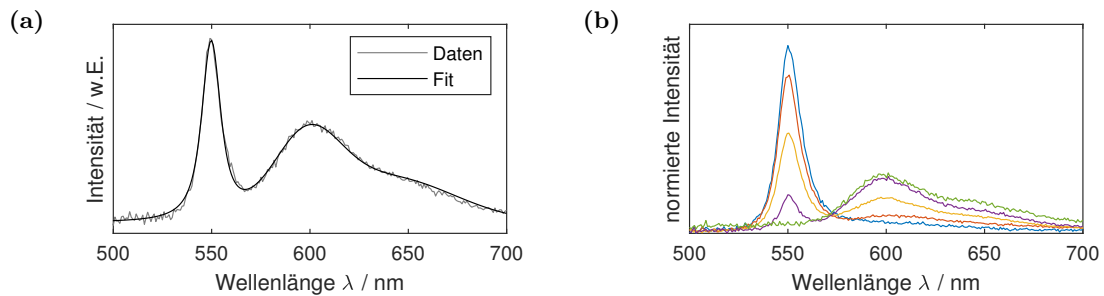


**Abbildung 7.22:** (a) Zeitserie der Emissionsspektren eines NPL-FS-Komplexes mit 150 DC-PDI-Molekülen der Probe **NPL-A** bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm und (b) der Verlauf der integrierten Emissionsintensitäten von NPL-Exzitonen (530 – 575 nm) und DC-PDI (> 575 nm). Das Ausbleichen von DC-PDI findet in diesem Beispiel vergleichsweise schnell statt.

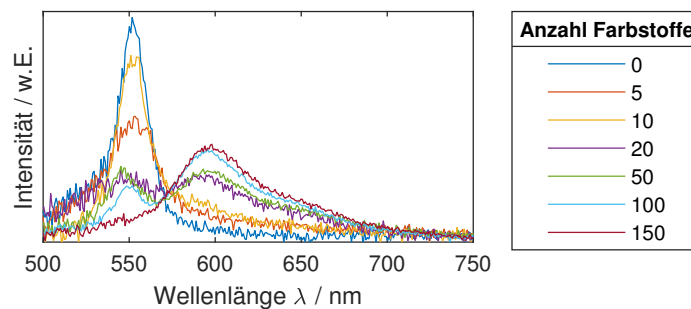
den Ensemblespektren wurde jedoch nur die Hauptemissionsbande von DC-PDI durch eine Gaußverteilung parametrisiert. Die Parameter der Gaußverteilung zur Beschreibung der zweiten Emissionsbande wurden auf Basis des Energieabstands, der relativen Intensitäten und des Verhältnisses der Halbwertsbreiten berechnet und in die Anpassungsfunktion eingesetzt. Durch diese Abhängigkeit auf Basis der Daten aus den Ensemblespektren (s. 7.1.1.2) konnten stabile Anpassungen auch für Emissionsspektren mit geringer Intensität der Farbstoffemission und entsprechend kleinem Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielt werden. Mit der Kopplung der Parameter der einzelnen vibronischen Zustände konnte eine hinreichende Beschreibung der erhaltenen Spektren erzielt werden.

In Abbildung 7.23(b) sind integrierte Emissionsspektren verschiedener NPL-FS-Komplexe mit nominell 150 DC-PDI-Molekülen pro NPL dargestellt. Diese wurden bezüglich der Gesamtemissionsintensität normiert. Es zeigt sich hier bereits qualitativ, dass innerhalb einer Probe sowohl Komplexe vorliegen, bei denen kein Energietransfer beobachtet wurde, als auch solche, bei denen der Transfer nahezu vollständig ist. Wird kein Energietransfer beobachtet, so kann nicht unterschieden werden, ob der Energietransfer ineffizient ist oder an das einzelne NPL kein Farbstoff gebunden ist. Es wurden darüber hinaus auch diverse Zwi-

schenstufen der Energietransfereffizienz beobachtet. Diese Variationen können nur durch die Untersuchung einzelner NPL-FS-Komplexe beobachtet und charakterisiert werden und bleiben im Ensemble verborgen. Gleichzeitig zeigt sich anhand der mittleren Emissionsspektren aller untersuchten Komplexe pro Farbstoffanzahl am Beispiel der Probe **NPL-C** (Abb. 7.24), dass diese die Ensembleemissionsspektren (Abb. 7.3) mit lediglich geringen Abweichungen nachbilden. Die Menge der untersuchten einzelnen NPL-FS-Komplexe stellt somit vermutlich eine hinreichende Repräsentation des gesamten Ensembles dar.



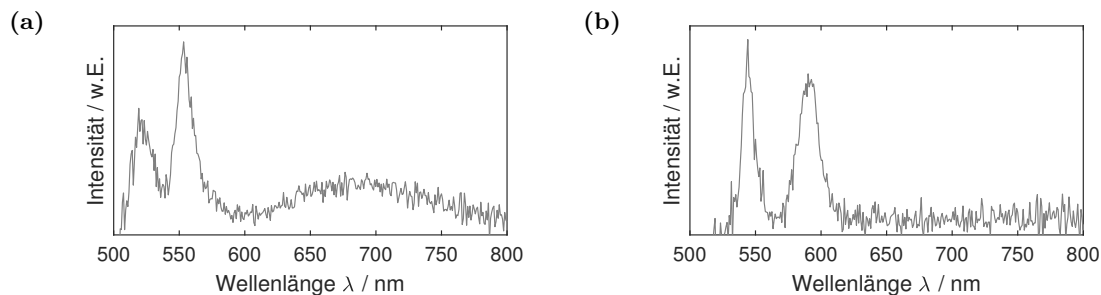
**Abbildung 7.23:** (a) Exemplarisches Emissionsspektrum eines einzelnen NPL-FS-Komplexes mit 150 DC-PDI-Molekülen mit zugehöriger Anpassung aller Emissionsbanden aus der Probe **NPL-A**. (b) Emissionsspektren verschiedener einzelner NPL-FS-Komplexe der Probe **NPL-A**, jeweils mit nominell 150 DC-PDI und trotzdem stark variierenden Intensitätsverhältnissen zwischen den Emissionsbanden bei einer Anregung mit 375 nm. Die dargestellten Spektren wurden teilweise um  $\leq 2\text{ nm}$  verschoben, um die Emissionsmaxima der exzitonischen Emission für einen besseren visuellen Vergleich zu überlagern.



**Abbildung 7.24:** Mittlere Emissionsspektren aller einzelnen NPL-FS-Komplexe pro Farbstoffanzahl der Probe **NPL-C** bei einer Anregung mit 487 nm. Die Spektren wurden vor der Mittelung auf die gleiche Gesamtintensität normiert. Die mittleren Spektren weisen jeweils nur eine geringe Abweichung vom entsprechenden Ensemblespektrum auf (Abb. 7.3).

Bei der Untersuchung einzelner reiner NPLs wurden darüber weitere Emissionsbanden beobachtet, die bisher noch nicht beschrieben wurden und nur für einen geringen Anteil der NPLs auftraten. Das Emissionsspektrum in Abbildung 7.25(a) zeigt eine Emissionsbande mit einem Maximum bei  $\approx 520\text{ nm}$  und einer mit der Emissionsbande bei  $\approx 550\text{ nm}$  vergleichbaren Form. Beide Emissionsbanden sowie die Emission der Oberflächendefekte treten dabei simultan auf. Die Lage der Emissionsmaxima dieser Bande variiert für ver-

schiedene Fälle im Bereich von  $\approx 520 \pm 10$  nm. Abbildung 7.25**(b)** zeigt neben der Emissionsbande bei  $\approx 550$  nm eine weitere, ebenfalls ähnlich geformte Emissionsbande mit einem Emissionsmaximum von  $\approx 590$  nm. Die Lage des Emissionsmaximums dieser Bande variiert zwischen verschiedenen NPLs mit dieser spektralen Charakteristik im Bereich von  $\approx 590 \pm 10$  nm.



**Abbildung 7.25:** Exemplarische Emissionsspektren von NPLs aus der Probe **NPL-A** bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm. Die Emissionsbande **(a)** bei  $\approx 520$  nm kann NPLs mit 4 Monolagen Dicke und die **(b)** bei  $\approx 590$  nm solchen mit 6 Monolagen Dicke zugeordnet werden.

Die Emissionsbanden können sowohl aufgrund der Lage des Emissionsmaximums als auch wegen ihrer Gestalt der Emission von NPLs mit einer Dicke von 4 beziehungsweise 6 atomaren Monolagen zugeordnet werden.[58][179] Beide Emissionsbanden wurden jedoch bei der Untersuchung einzelner NPLs nur zusammen mit der charakteristischen Emission von NPLs mit 5 Monolagen Dicke beobachtet, wobei die maximale Emissionsintensität fast immer der letztgenannten Emission zuzuordnen ist. Abbildung 7.25 zeigt zu Illustrationszwecken vergleichsweise intensive Emissionsbanden der 4 beziehungsweise 6 Monolagen dicken NPLs.

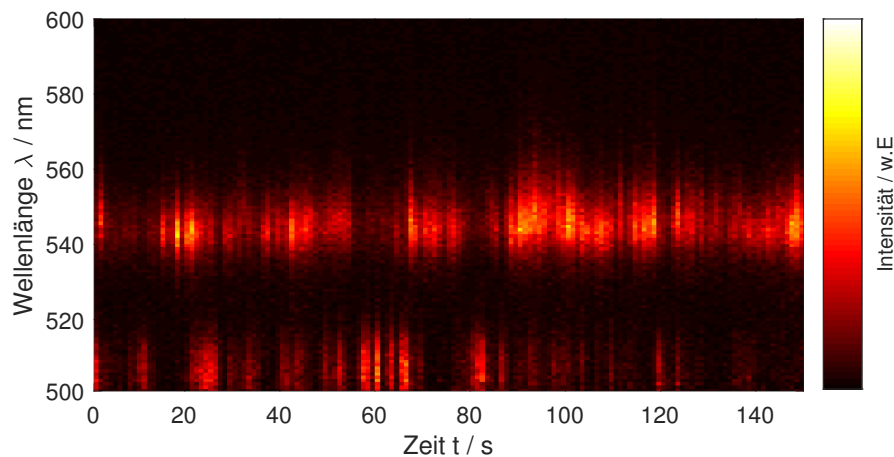
Die Häufigkeit des Auftretens beider Emissionsbanden variiert stark zwischen den einzelnen untersuchten Proben. Die höherenergetische Emission der NPLs mit 4 Monolagen Dicke trat in manchen Proben bei keinem NPL auf. In der Regel betrug der Anteil jedoch zwischen 3 – 9%. Für die Probe **NPL-F** wurde diese Emission sogar in 24% aller Emissionsspektren beobachtet, wobei für diese Probe im Gegensatz zu allen anderen Proben diese Emissionsbande auch im Ensemblespektrum zu sehen ist. Der Intensitätsanteil im Ensemble beträgt aber lediglich  $< 5\%$ . Die Emission der NPLs mit 6 Monolagen Dicke trat in den meisten Proben nicht auf, sonst liegt ihr Anteil zwischen 1 – 3%.

Um das Auftreten dieser Emissionsbanden zu erklären, ist eine einfache Verunreinigung der Proben mit NPLs unterschiedlicher Dicke nicht ausreichend. Damit kann nicht erklärt werden, warum diese Emissionsbanden nur in einem Fall im Ensemble beobachtet wurden, obwohl sie in einem signifikanten Anteil der Spektren einzelner NPLs auftreten. Auch weisen NPLs mit 4 oder 6 Monolagen Dicke eine signifikante Absorption bei der eingesetzten Anregungswellenlänge auf.[58][179] Entsprechend wäre bei einer Verunreinigung die Beob-

achtung der Emission solcher NPLs als einzige Emissionsbande für einen Teil der Spektren zu erwarten. Dies wurde jedoch nicht beobachtet.

Eine Erklärung für zusätzliche Emissionsbanden könnte das Vorliegen von Aggregaten in Form von Stapeln aus mehreren NPLs sein. Tatsächlich können diese gezielt synthetisiert werden, wenn die Ober- und Unterseiten der NPLs entsprechend modifiziert werden.[196] Gegen das Vorliegen solcher Stapel spricht zunächst, dass die Bedingungen zu deren Erzeugung während der Probenpräparation nicht gegeben sind.[196][197] Auch spektroskopisch werden die Erwartungen für das Vorliegen solcher Stapel nicht erfüllt. Für Stapel von NPLs wird in der Literatur ein äußerst effizienter Energietransfer beschrieben. Somit wäre ein nahezu vollständiger Energietransfer von NPLs mit 4 Monolagen Dicke auf die mit 5 Monolagen Dicke und für die mit 5 Monolagen Dicke auf die mit 6 Monolagen Dicke zu erwarten.[197][198][199][200][201] Somit kann das zeitgleiche Auftreten von zwei Emissionsbanden durch das Vorliegen von Stapeln nicht erklärt werden. Darüber hinaus ist in der Literatur beschrieben, dass der minimale Abstand zwischen zwei NPLs in einem stapelartigen Aggregat durch die Ligandenhülle so groß, dass zwischen den NPLs in einem Stapel keine kohärente sondern höchstens eine schwache Kopplung vorliegt.[199] Aufgrund der geringen Kopplung ist eine kollektive Emission aller NPLs in einem Stapel nicht zu erwarten. Vielmehr ist von einer unabhängigen Emission der einzelnen NPLs auszugehen. Die Dynamik des Photoblinkens für NPLs mit zwei Emissionsbanden unterscheidet sich jedoch nicht von der eines einzelnen NPLs. Für teilweise unabhängige Emittoren, wie in der Literatur für Stapel von NPLs beschrieben, wäre jedoch ein mehrstufiges Blinken zu erwarten, welches hier nicht beobachtet wurde. Vielmehr scheint das Photoblinken für beide Emissionsbanden eher antikorreliert, wie Abbildung 7.26 illustriert. Die Korrelation der intermittierenden Intensität kann jedoch nicht hinreichend bestimmt werden, da auch zeitgleiche aus-Phasen der Emission auftreten. Diese können aufgrund der begrenzten Zeitauflösung der Zeitserien in einer Korrelationsauswertung nicht vollständig maskiert werden.

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten zweier Emissionsbanden stellt ein unvollständiges Wachstum einer Monolage von CdSe bei der Synthese der NPLs dar. Einzelne NPLs würden dann lokal unterschiedliche Dicken aufweisen (Abb. 7.27). Im Rahmen der in der Literatur beschriebenen Wachstumsmodelle wird das Vorliegen solcher Strukturen während der Synthese erwartet.[202][203][204] Durch lokalisierte Exzitonen wäre somit je nach Position der Exzitonen die Emission entsprechend der lokalen Dicke zu erwarten. Dass die Emissionsbanden im Ensemble nicht oder höchstens schwach beobachtet wurden, könnte zum einen darauf zurückführbar sein, dass durch eine intakte Ligandenhülle und eine erhöhte Mobilität der Liganden in Lösung die Relaxation hin zum niederenergetischen Exzitonen in einem Bereich mit 5 Monolagen Dicke im Vergleich zu NPLs in einer Polymermatrix begünstigt wird. Aufgrund der Synthese ist die Bildung von NPLs oder Bereichen mit 6 Monolagen deutlich unwahrscheinlicher[58][131], sodass diese aufgrund ihres gerin-



**Abbildung 7.26:** Zeitserie der Emissionsspektren eines NPLs der Probe **NPL-F** bei einer Anregungswellenlänge von 400 – 410 nm. Das Auftreten der für NPLs mit 4 beziehungsweise 5 Monolagen Dicke charakteristischen Emissionsbanden scheint antikorreliert.

gen Anteils im Ensemble vermutlich nicht beobachtet wurden, selbst wenn diese aufgrund der geringeren Energie durch eine entsprechende Relaxation populiert würden. Die geringere Häufigkeit dieser Emission wurde entsprechend auch für einzelne NPLs beobachtet. Der Anteil der jeweiligen Emission beziehungsweise Relaxation hängt vermutlich ebenfalls vom Anteil und der Position der jeweiligen Bereiche unterschiedlicher Dicke ab. Ebenso könnte die Störung der Ligandenhülle durch die Einbettung in den Polymerfilm dazu beitragen, dass die Emission sichtbar wird, da jene einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften von Nanokristallen hat und auch für die Steuerung von Wachstumsprozessen in nasschemischen Partikelsynthesen verantwortlich ist.



**Abbildung 7.27:** Modell eines NPLs im Querschnitt mit Bereich von 4 und 5 Monolagen (ML) Dicke. Die Relaxation der diesen Bereichen lokalisierten Exzitonen verursacht das Auftreten unterschiedlicher Emissionsbanden. In der Darstellung ist die Dicken-Dimension maßstabsgetreu, nicht jedoch die Breiten- bzw. Längen-Dimension.

Um zu untersuchen, ob tatsächlich einzelne NPLs, gegebenenfalls mit Bereichen unterschiedlicher Dicke, oder Stapel von NPLs in den Proben vorliegen, kann die Statistik der Photonenemission analysiert werden. Diese Analyse ist in Abschnitt 7.2.4 beschrieben.

Zur statistischen Auswertung der spektralen Charakteristika wurden nur Emissionsspektren berücksichtigt, in denen die exzitonische Emissionsbande der NPLs im Bereich von 530 – 570 nm mit einer Halbwertsbreite von 100 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet wurde. Emissionsspektren mit mehreren Emissionsbanden wurden hier vernachlässigt. Für Emissionss-

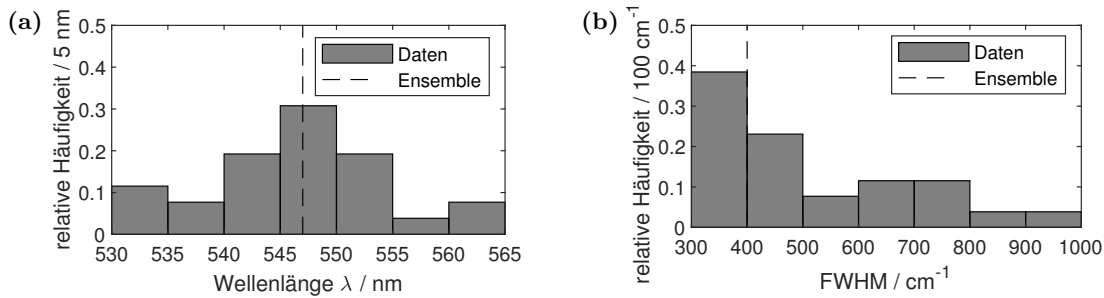


pektren von NPL-FS-Komplexen wurden darüber hinaus nur solche Emissionsspektren für die statische Auswertung berücksichtigt, bei denen das Emissionsmaximum von DC-PDI im Bereich von 580 – 630 nm liegt und die Hauptemissionsbande eine Halbwertsbreite im Bereich von 500 – 3000  $\text{cm}^{-1}$  aufweist. Auch für die Emission der Oberflächendefekte in reinen NPLs wurde die statistische Auswertung auf Banden im Wellenlängenbereich von 650 – 850 nm und mit Halbwertsbreiten zwischen 1000 – 7000  $\text{cm}^{-1}$  beschränkt. Durch die Bereichseinschränkungen wurden fehlerhafte Anpassungen, die vor allem bei geringem SNR auftraten, ausgeschlossen.

Zur Analyse der spektralen Charakteristika wurden die Ergebnisse der Parametrisierung der Emissionsspektren einzelner NPLs verwendet und die Verteilungen der jeweiligen Parameter ermittelt. Diese können wiederum durch den Mittelwert und die Standardabweichung der Daten charakterisiert werden.

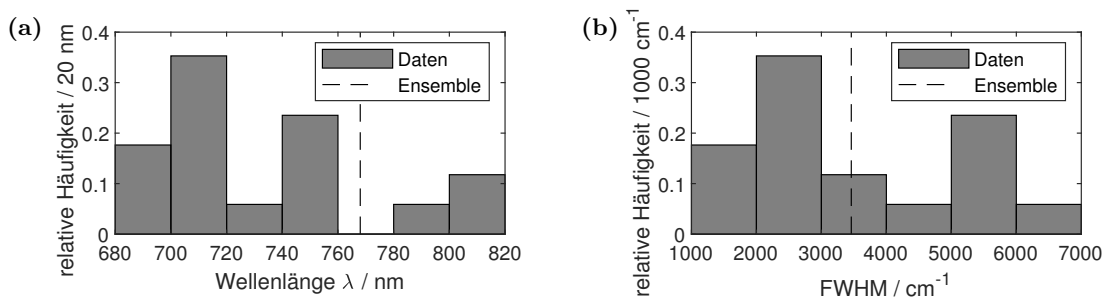
Abbildung 7.28 zeigt exemplarische Verteilungen der Lage des Emissionsmaximums und der Halbwertsbreite für die Emission von reinen NPLs. Die Lage der Emissionsmaxima einzelner NPLs ist dabei symmetrisch um den Wert aus der Ensemblecharakterisierung verteilt. Wie in Tabelle 7.12 dargestellt, ist die Streuung der Werte zwischen den Proben sowie um den Mittelwert pro Probe gering. Dies kann auch für einzelne NPLs darauf zurückgeführt werden, dass die Lage des Emissionsmaximums vorwiegend durch das Dicken-Confinement bestimmt ist. Auch für einzelne NPLs zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Verteilungen der spektralen Lage der exzitonischen Emission für reine NPLs und NPL-FS-Komplexe (s. B.1), weshalb diese Werte in Tabelle 7.12 zusammengefasst dargestellt sind.

Für den größeren Anteil der NPLs wurde eine Verbreiterung der Spektren gegenüber dem Ensemblewert beobachtet, was für einzelnen Emittter zunächst nicht zu erwarten ist, da die Ensembleverbreiterung für diese wegfällt. Diese Verbreiterung der Emissionsbanden wurde über alle Proben hinweg beobachtet (s. B.1 und Tab. 7.12). Die Daten aus einer Messreihe in Abhängigkeit von der Anregungsintensität bei sonst konstanten Messbedingungen an der Probe **NPL-F** mit dem experimentellen Aufbau **M-XVII** zeigen eine Zunahme der mittleren Halbwertsbreite und deren Streuung mit der Anregungsintensität (s. B.1.5). Auch wurde eine schwache, aber signifikante bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums beobachtet, die möglicherweise durch eine photochemische Veränderung während der Messung oder die Zunahme der Effizienz eines weiteren Emissionsprozesses verursacht wird. Es ist daher möglich, dass die Verbreiterung der exzitonischen Emissionsbanden einzelner NPLs durch eine im Vergleich zu den Ensemblemessungen deutlich erhöhte Anregungsintensität verursacht wird. Ebenfalls ist ein Einfluss der chemischen Umgebung wahrscheinlich, da die Ensemblemessungen in Flüssigkeit durchgeführt wurden, während die einzelnen NPLs in einer festen Polymermatrix untersucht wurden.



**Abbildung 7.28:** Verteilungen der (a) spektralen Lage des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$  und (b) der Halbwertsbreite  $FWHM$  der exzitonischen Emission einzelner reiner NPLs der Probe **NPL-A** bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm und Messung unter Luft.

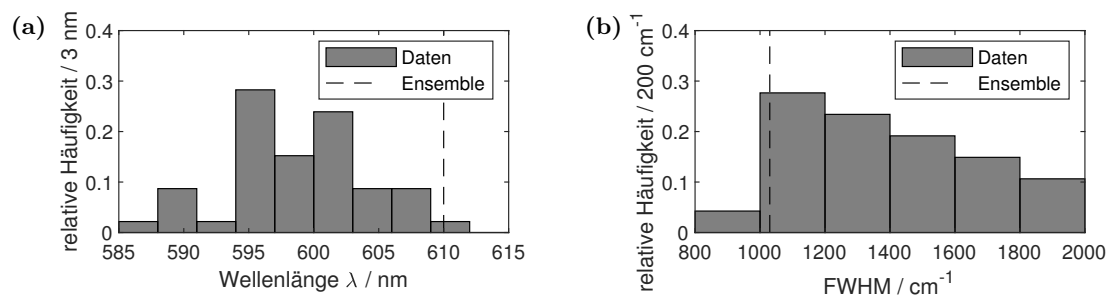
Für die Emission der Oberflächendefekte zeigt sich eine deutliche Streuung der Lage des Emissionsmaximums sowie der Halbwertsbreite für unterschiedliche NPLs. Es wurden keine symmetrischen Verteilungen erhalten (Abb. 7.29). Dies ist vermutlich teilweise darauf zurückzuführen, dass die Parametrisierung der Emissionsbande durch das geringe SNR mit einer erhöhten Unsicherheit verbunden ist. Darüber hinaus stellt die lokale Umgebung der Oberflächendefekte wahrscheinlich einen signifikanten Einflussfaktor dar. So können diese in unterschiedlichem Abstand zur Kante der Plättchen lokalisiert sein. Auch kann die Ligandenhülle sich im Bereich der Defekte unterscheiden, deren Störung vermutlich eine Hauptursache für das Auftreten der Emission von Oberflächendefekten darstellt. Darüber hinaus ist unklar, ob mehrere Oberflächendefekte pro NPL vorliegen. Die erhaltenen Mittelwerte stimmen aber mit den Werten, die im Rahmen der Ensemblemessungen erhalten wurden überein (s. 7.1.1.3). Auch sind die anhand unterschiedlicher Proben erhaltenen Werte vergleichbar (s. B.1 und Tab. 7.12).



**Abbildung 7.29:** Verteilungen der (a) spektralen Lage des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$  und (b) der Halbwertsbreite  $FWHM$  von Oberflächendefekten einzelner reiner NPLs der Probe **NPL-A** bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm und Messung in einer Luftumgebung.

Für die Verteilung der Emissionsmaxima von DC-PDI in einzelnen NPL-FS-Komplexen, wie in Abbildung 7.30(a) dargestellt, zeigt sich eine hypsochrome Verschiebung gegenüber dem Ensemble. Diese systematische Abweichung wurde in ähnlichem Maß für alle Proben beobachtet (s. B.1 und Tab. 7.12) und kann, wie bereits bei der Untersuchung der Rylenyaden auf die Einbettung der Farbstoffe in eine Polymermatrix zurückgeführt werden,

wie sie auch von Haase[122, S. 81 – 84] beobachtet wurde (s. 5.2.1). Auch für DC-PDI wurde eine Verbreiterung der Emissionsbanden (Abb. 7.30(b)) im Vergleich zum Ensemble beobachtet. Aufgrund der Komplexierung der NPLs mit mehreren Farbstoffmoleküle sowie der vermutlich schwachen Wechselwirkung zwischen den Farbstoffen auf einem NPLs ist in diesem Fall der Wegfall der Ensembleverbreiterung nicht zu erwarten. Die Verbreiterung kann auch hier auf die Polymermatrix zurückgeführt werden und entspricht somit den Erwartungen.[122, S. 81 – 84]



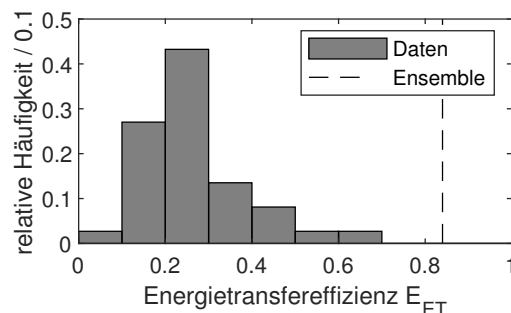
**Abbildung 7.30:** Verteilungen der (a) spektralen Lage des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$  und (b) der Halbwertsbreite  $FWHM$  von DC-PDI in einzelnen NPL-FS-Komplexen mit 150 DC-PDI-Molekülen pro NPL der Probe **NPL-A** bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm und Messung in einer Luftumgebung.

**Tabelle 7.12:** Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilungen der Lage des Emissionsmaximums  $\lambda_{\max}$  und der Halbwertsbreite  $FWHM$  von einzelnen NPLs, Oberflächendefekten und DC-PDI in einzelnen NPL-FS-Komplexen am Beispiel der Probe **NPL-A**. Zusätzlich ist die Spannweite der Mittelwerte und Standardabweichungen über alle untersuchten Proben angegeben. Für die Emission der NPLs ist die von reinen NPLs und NPL-FS-Komplexen zusammengefasst.

Spektrale Eigenschaft	<b>NPL-A</b>	Spannweite	
		Mittelwert	Standardabweichung
NPLs	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$546 \pm 8$	545 – 555
	$FWHM \text{ cm}^{-1}$	$550 \pm 220$	460 – 750
Oberflächen-defekte	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$735 \pm 41$	725 – 782
	$FWHM \text{ cm}^{-1}$	$3510 \pm 1700$	3510 – 4400
DC-PDI	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$598 \pm 6$	589 – 600
	$FWHM \text{ cm}^{-1}$	$1380 \pm 290$	1210 – 1590

Aus den Emissionsspektren kann unter Berücksichtigung der Quanteneffizienzen analog zum Ensemble die Effizienz des Energietransfers aus dem Verhältnis der Emissionsintensitäten bestimmt werden (Gl. 2.52). Die Verteilung der Energietransfereffizienzen in Abbildung 7.31 zeigt eine deutliche Abweichung vom im Ensemble ermittelten Wert. Diese ist jedoch vermutlich auf den bereits bei den Zeitserien der Emissionsspektren diskutierten

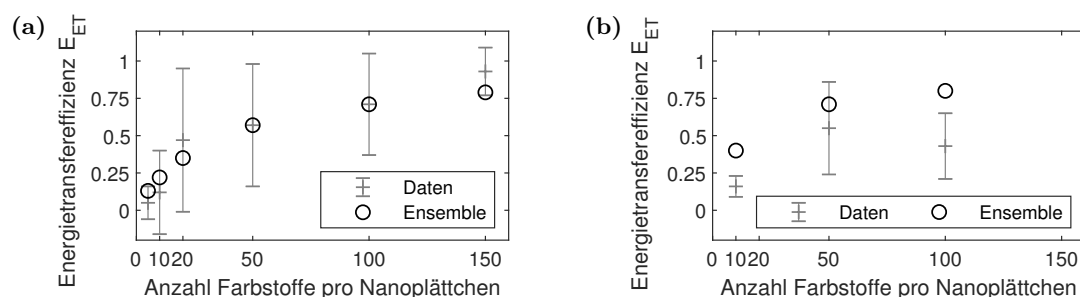
Effekt des Photobleichens der Akzeptoren zurückzuführen (Abb. 7.22). In Folge dieser Beobachtung wurde die Messzeit bei den Untersuchungen an NPL-FS-Komplexen reduziert, um den Einfluss dieses systematischen Fehlers zu verringern. Dies gilt jedoch noch nicht für die in Abbildung 7.31 dargestellten Daten, an denen dieser Trend erst identifiziert wurde. Es zeigt sich jedoch an der Verteilung der Werte der bereits in Abbildung 7.23(b) illustrierte Trend, dass die Energietransfereffizienz zwischen verschiedenen einzelnen NPL-FS-Komplexen deutlich variiert. Die breite Verteilung der Energietransfereffizienzen kann nicht mit einer statistischen Poisson-Verteilung der Farbstoffanzahl auf den einzelnen NPLs der Komplexe erklärt werden. Bei einem Mittelwert von 150 Farbstoffen wäre demnach nur eine Standardabweichung von  $\approx 12$  zu erwarten. Auch die Variation der Orientierung der Farbstoffmoleküle relativ zu den NPLs sollte die mittlere Effizienz des Energietransfers nur mäßig beeinflussen. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die unterschiedlichen Orientierungen der NPLs relativ zur Fokalebene des Mikroskops in Verbindung mit den entarteten Übergangsdipolmomenten der NPLs für die breite Verteilung verantwortlich sind. Hierbei ist die Emissionsintensität der NPLs weniger stark von der Orientierung abhängig als die der Farbstoffmoleküle. Die Variabilitäten der lateralen Dimensionen, Farbstoffanzahl und Farbstofforientierung wirken sich dabei zusätzlich aus und verstärken somit die Variabilität der Transfereffizienz.



**Abbildung 7.31:** Verteilungen der Energietransfereffizienz auf Basis der Emissionsintensitäten für einzelne NPL-FS-Komplexe mit 150 DC-PDI-Molekülen pro NPL der Probe **NPL-A** bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm und Messung in einer Luftumgebung.

Abbildung 7.32 zeigt, dass die Reduktion der Messdauer zu einer deutlich besseren Übereinstimmung zwischen den mittleren Energietransfereffizienzen der einzelnen NPLs und den Werten im Ensemble führt. Die Ensemblewerte wurden Tabelle 7.8 entnommen, so dass sich die Methoden zur Ermittlung der Energietransfereffizienz für einzelne NPLs und im Ensemble bei der Gegenüberstellung nicht unterscheiden. Für die Messungen an der Probe **NPL-A** lag die mittlere Messzeit pro NPL-FS-Komplex bei 505 s, während an einem Komplex aus Probe **NPL-C** im Mittel nur 295 s und aus Probe **NPL-G** 330 s gemessen wurde, was einer Reduktion um 42% beziehungsweise 35% entspricht. Trotz der großen Streuung der Transfereffizienzen für alle untersuchten Farbstoffbelegungsichten zeigen die Mittelwerte einen mit den Ensemblemessungen vergleichbaren Verlauf. Somit

ist davon auszugehen, dass auch für einzelnen NPLs im Mittel ähnliche Ausdehnungen der Exzitonen vorliegen.



**Abbildung 7.32:** Verlauf der mittleren Energietransfereffizienzen sowie deren Streuung in Abhängigkeit von der Farbstoffanzahl im Vergleich mit den im Ensemble ermittelten Energietransfereffizienzen für (a) NPL-FS-Komplexe der Probe **NPL-C** bei einer Anregungswellenlänge von 487 nm und (b) NPL-FS-Komplexe der Probe **NPL-G** bei einer Anregungswellenlänge von 400 – 410 nm. Die zugrunde liegenden Werte sind in den Tabellen 7.8, B.5 und B.9 aufgelistet.

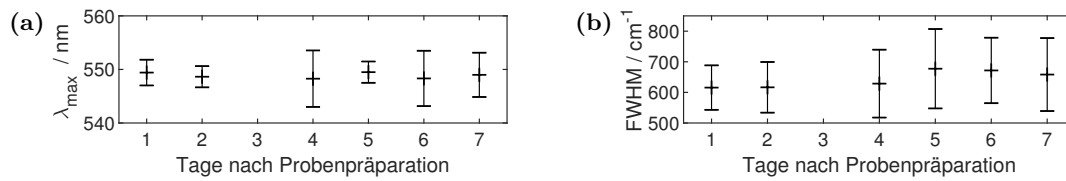
Ein Vergleich aller in den unterschiedlichen Messreihen ermittelten Parameter (s. B.1) zeigt keine signifikante Abhängigkeit der spektralen Charakteristika der beobachteten Emitter von der Anregungswellenlänge, die zwischen 375 – 488 nm variiert wurde. Dies gilt sowohl für reine NPLs als auch für NPL-FS-Komplexe mit DC-PDI. Ebenso beeinflusst weder die zwischen Luft und Argon variierte Messumgebung noch die Anregung mit einem Puls- oder einem Dauerstrichlaser die spektralen Charakteristika signifikant. Lediglich für die Anregungsintensität wurden die bereits diskutierten Abhängigkeiten beobachtet.

Aufgrund der geringen Lagerstabilität der Lösungen (s. 4.3 und 7.2.1) und der im Vergleich zu den Ensemblemessungen höheren Zeitdauer der Messungen an einzelnen NPLs beziehungsweise NPL-FS-Komplexen wurde untersucht, ob die Alterung der für diese Messungen präparierten Proben einen Einfluss auf die spektralen Charakteristika hat. Hierzu wurden aus der Probe **NPL-G** mit dem experimentellen Aufbau **M-XVIII** über einen Zeitraum von 7 Tagen nach der Probenpräparation jeweils zwischen 13 – 17 einzelne NPLs beziehungsweise NPL-FS-Komplexe mit 0, 10, 50 beziehungsweise 100 DC-PDI-Molekülen pro NPL pro Tag charakterisiert. Eine detaillierte Auflistung aller spektralen Charakteristika für alle Proben in Abhängigkeit von deren Alter findet sich im Anhang B.1.6.

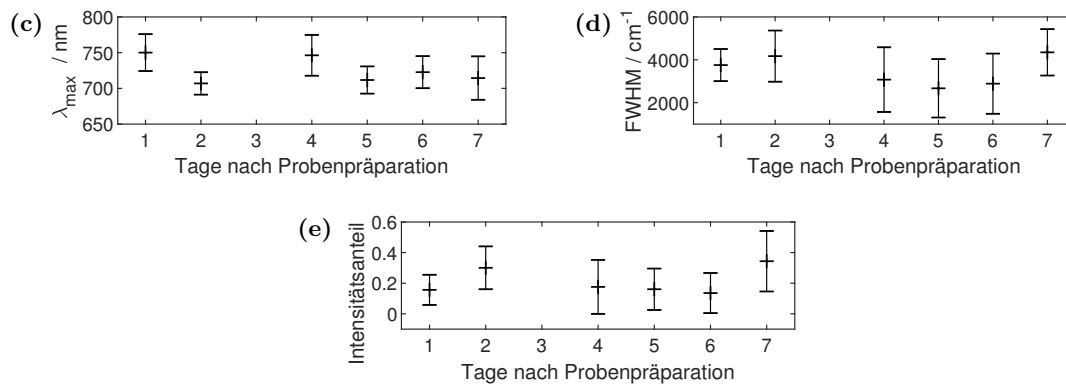
In Abbildung 7.33 sind exemplarische Verläufe der spektralen Charakteristika aller emittierenden Spezies in Abhängigkeit vom Alter der Probe dargestellt. Hierbei sind jeweils der Mittelwert sowie die Standardabweichung des jeweiligen Parameters pro Tag angegeben. Für die exzitonische Emission der NPLs in reinen NPLs und NPL-FS-Komplexen sind weder für die spektrale Lage des Emissionsmaximums noch für die Halbwertsbreite signifikante Veränderungen im Zeitverlauf zu erkennen (Abb. 7.33(a)–(b)).

Für die Emission der Oberflächendefekte zeigt sich eine stärkere Schwankungen der Werte für die Lage des Emissionsmaximums und der Halbwertsbreiten (Abb. 7.33(c)–(d)). Dies

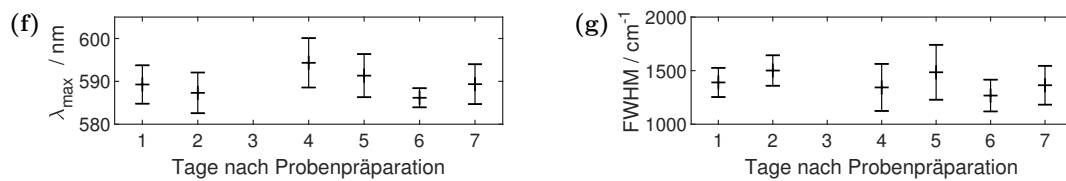
### Emission der NPLs



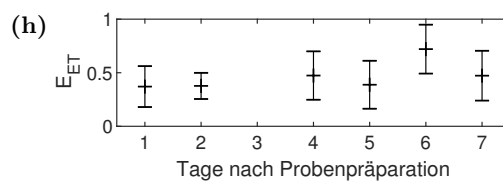
### Emission der Oberflächendefekte



### Emission von DC-PDI



### Energietransfer zwischen NPLs und DC-PDI



**Abbildung 7.33:** Abhängigkeit der spektralen Charakteristika der (a)–(b) exzitonischen Emission der NPLs und (c)–(e) der Emission der Oberflächendefekte von der Alterung der Probe am Beispiel von reinen NPLs aus der Probe **NPL-G**. Die Abhängigkeit für die Emission von (f)–(g) DC-PDI in NPL-FS-Komplexen und (h) der Energietransfereffizienz ist am Beispiel von NPL-FS-Komplexen der Probe **NPL-G** mit 100 DC-PDI-Molekülen pro NPL dargestellt. Alle Messungen wurden mit einer Anregungswellenlänge von 400 – 410 nm durchgeführt.

ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Schwankungen dieser Werte im Allgemeinen relativ stark ist und aufgrund der geringen Anzahl von pro Tag untersuchten NPLs, von denen nicht alle eine Emissionsbande der Oberflächendefekte aufwiesen, nur wenige Datenpunkte zu einem Mittelwert und der zugehörigen Standardabweichung beitragen. Es

zeigt sich bei den Schwankungen kein systematischer Trend, sodass diese der statischen Unsicherheit zugeordnet werden können. Für die Emission der Oberflächendefekte wurde zusätzlich der relative Anteil an der Gesamtemission charakterisiert (Abb. 7.33(e)). Auch für diesen wurde kein systematischer Trend mit dem Alter der Probe beobachtet. Dies stellt einen starken Hinweis dafür dar, dass die signifikante Zunahme der Emissionsintensität der Oberflächendefekte tatsächlich auf die Einbettung der NPLs in die Polymerfilme und nicht auf deren Degradation mit zunehmendem Alter zurückzuführen ist.

Auch für die Emission von DC-PDI in NPL-FS-Komplexen wurde keine systematische Veränderung der Lage des Emissionsmaximums oder der Halbwertsbreite mit dem Alter der Probe beobachtet, wie Abbildung 7.33(f)–(g) zeigt. Die Schwankungen der Werte sind auch hier wahrscheinlich auf die geringe Anzahl an untersuchten Komplexen zurückzuführen. Das weder die NPLs noch die Farbstoffmoleküle von einem Degradationsprozess betroffen sind zeigt sich auch daran, dass die Effizienz des Energietransfers sich nicht signifikant beziehungsweise systematisch mit der Alterung der Proben ändert (Abb. 7.33(h)).

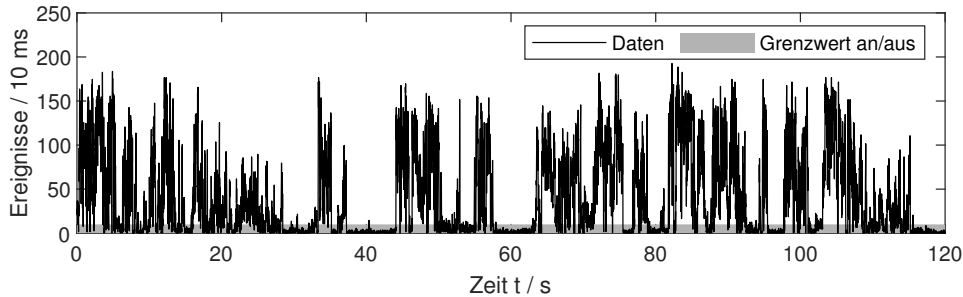
Die hier diskutierten Resultate sind für alle bezüglich der Alterung charakterisierten Proben gültig. Entsprechend sind auch etwaige Abweichungen zwischen den Untersuchungen im Ensemble und auf Ebene einzelner NPLs nicht auf die Alterung der Proben zurückzuführen. Dies gilt insbesondere auch für die Energietransfereffizienzen, wie sie in Abbildung 7.32 dargestellt sind, für die die Messungen aufgrund der Vielzahl der unterschiedlichen Proben in einem Zeitraum von einigen Wochen durchgeführt wurden.

## 7.2.2 Intermittierende Photolumineszenz-Intensität

Wie bereits anhand der Zeitserie der Emissionsspektren diskutiert wurde (Abb. 7.20), tritt auch für reine NPLs die für sphärische Halbleiternanokristalle charakteristische intermittierende PL-Intensität auf. Um diese zu charakterisieren, wurden die PL-Intensitätszeitserien untersucht, die im Gegensatz zu den Emissionsspektren mit einer höheren Zeitauflösung aufgezeichnet werden konnten. Die Charakterisierung der intermittierenden PL-Intensität wurde für mehrere der durchgeführten Messreihen vorgenommen. Hierbei wurden von der Probe **NPL-A** mit dem experimentellen Aufbau **M-XII** 68 einzelne reine NPLs untersucht. Die Darstellung in diesem Abschnitt erfolgt exemplarisch anhand dieser Messreihe, wobei die Spannweite der ermittelten Parameter für die übrigen Messreihen angegeben wird. Eine detaillierte Auflistung der Parameter der übrigen Proben findet sich in Anhang B.2.

In Abbildung 7.34 ist eine exemplarische Intensitätszeitserie dargestellt. Diese zeigt deutlich sich abwechselnde an- und aus-Phasen der Intensität. Dabei können im Wesentlichen zwei Intensitätsniveaus erkannt werden. Die Zeitserie weist jedoch auch diverse Bereiche auf, in denen Zwischenwerte ermittelt werden, was sich darauf zurückführen lässt, dass sich in einem Zeitintervall sowohl ein Teil einer an- und einer aus-Phase befindet. Zur

statistischen Analyse wurde die Verteilung der Dauern von an- und aus-Phasen ermittelt. Dabei war es möglich, anhand eines Grenzwertes von 10 Ereignissen pro Zeitintervall von 10 ms zwischen an- und aus-Phasen zu unterscheiden. Für eine sicherere Unterscheidung wurden Phasen erst dann registriert, wenn der Grenzwert in zwei aufeinanderfolgenden Zeitintervallen über- beziehungsweise unterschritten wurde.



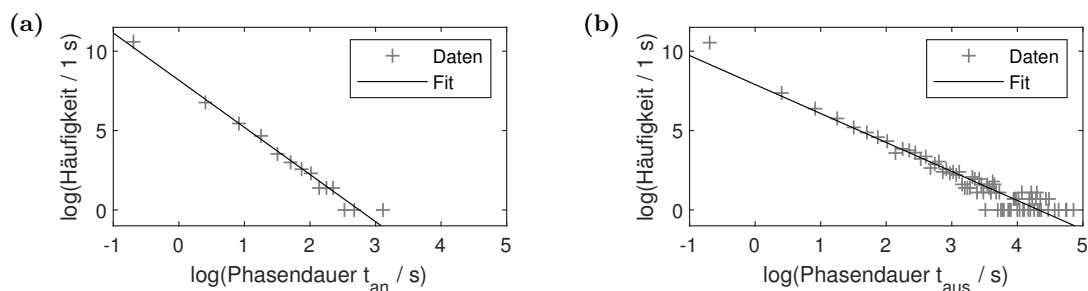
**Abbildung 7.34:** Zeitspur eines reinen NPLs aus der Probe **NPL-A** in einer Luftumgebung bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm. Der Grenzwert zur Unterscheidung zwischen an- und aus-Phasen ist grau hinterlegt.

Die Verteilungen von an- beziehungsweise aus-Phasendauern können, wie auch für sphärische Kern-Schale-NCs, mit einem Potenzgesetz beschrieben werden. In Abbildung 7.35 sind exemplarische Verteilungen für an- und aus-Phasen dargestellt. Hierbei wurden die Phasendauern aller NPLs einer Messreihe zu einer gemeinsamen Verteilung kombiniert, um die Anzahl der Datenpunkte für die Parametrisierung zu erhöhen. Es wurden nur Daten berücksichtigt, deren Emissionsspektren entsprechend der Kriterien unter 7.2.1 eindeutig intakten NPLs zugeordnet werden konnten. Es wurden die Logarithmen der Phasendauern und zugehörigen Häufigkeiten aufgetragen, sodass eine lineare Parametrisierung zur Bestimmung der charakteristischen Exponenten  $m_{\text{an}}$  beziehungsweise  $m_{\text{aus}}$  eines Potenzgesetzes nach Gleichung 2.35 durchgeführt werden konnte.

Für die Durchführung dieser linearisierten Anpassung wurden selten auftretende lange Phasendauern mit einer Häufigkeit von 1 vernachlässigt. Anderenfalls wird durch die unterschiedliche Gewichtung der Abweichungen in der linearisierten Anpassung im Vergleich zu einer direkten Anpassung eines Potenzgesetzes das Anpassungsergebnis stark verzerrt. Diese seltenen langen Phasendauern sind im Rahmen eines Potenzgesetzes jedoch zu erwarten, sodass es sich bei der Vernachlässigung nur um ein technisches Detail handelt, welches den ermittelten Exponenten nicht signifikant beeinflussen sollte. Diese Anpassungen sind in Abbildung 7.35 dargestellt. In Abbildung 7.35(b) ist darüber hinaus das typische Phänomen zu erkennen, dass die Häufigkeit der kürzesten Phasendauer überschätzt wird, da in dieser noch kürzere Dauern enthalten sind, die im Rahmen der Zeitaufösung nicht erfasst werden können, wie es für ein Potenzgesetz zu erwarten ist.

Für die in Abbildung 7.35 dargestellten Verteilungen der Phasendauern wurden die charakteristischen Exponenten  $m_{\text{an}} = 2.97$  und  $m_{\text{aus}} = 1.83$  erhalten. Daran zeigt sich, dass





**Abbildung 7.35:** Logarithmisierte Häufigkeitsverteilung der Phasendauern von an- und aus-Phasen am Beispiel von reinen NPLs der Probe **NPL-A** in einer Luftumgebung. Durch eine lineare Parametrisierung kann der charakteristische Exponent eines Potenzgesetzes als Steigung erhalten werden. Für die Dauer der **(a)** an-Phasen wird ein charakteristischer Exponent von  $m_{\text{an}} = 2.97$  ermittelt, für die **(b)** aus-Phasen von  $m_{\text{aus}} = 1.83$ .

die mittlere Dauer der aus-Phasen die der an-Phasen deutlich übersteigt. Wie die im Anhang B.2 aufgeführten Werte aller Messreihen zeigen, variieren die Exponenten für die an-Phasen im Bereich zwischen 2.39 – 3.89 und für die aus-Phasen im Bereich 1.58 – 2.72. Dabei ist der Exponent für die an-Phasen im Mittel um 1.30 größer als für die aus-Phasen. Es wurde keine systematische Abhängigkeit der ermittelten Exponenten von der Anregungswellenlänge, der Anregungsintensität, der Messung unter Luft oder Argon und der verwendeten Art des Lasers beobachtet. Für Kern-Schale-NCs mit CdSe-Kern wurde ebenfalls eine Potenzgesetz-Verteilung der an- und aus-Phasendauern beobachtet. Für diese Systeme liegen die Exponenten typischerweise im Bereich von 1.6 – 2.4 für  $m_{\text{an}}$  und 1.2 – 2.0 für  $m_{\text{aus}}$  und unterscheiden sich für identische Kristalle kaum.[28][169][175][178] Es zeigt sich somit im Vergleich zwischen sphärischen NCs und NPLs, dass die aus-Phasen ähnliche charakteristische Exponenten aufweisen, während die an-Phasen für NPLs kürzer sind. Dies spricht für einen im Vergleich zu sphärischen NCs effizientere Deaktivierung, während die Reaktivierung möglicherweise einem ähnlichen Prozess folgt.

Für NPL-FS-Komplexe wurde keine signifikante Veränderung der Blinkverhaltens beobachtet. Es zeigt sich, dass die Emission der DC-PDI-Moleküle das gleiche Blinkverhalten aufweist wie die NPLs. Tatsächlich ist bei effizientem Energietransfer die Analyse der Emission von DC-PDI die einzige Möglichkeit, die charakteristischen Exponenten zu ermitteln. Nur für diese ist dann das SNR groß genug, um eine Unterscheidung von an- und aus-Phasen anhand eines Grenzwertes vorzunehmen. Aus diesem Grund kann das Blinkverhalten der Emission der Oberflächendefekte auch nicht separat untersucht werden. Hier ist das SNR nie ausreichend (s. B.2.3).

### 7.2.3 Photolumineszenz-Lebenszeiten

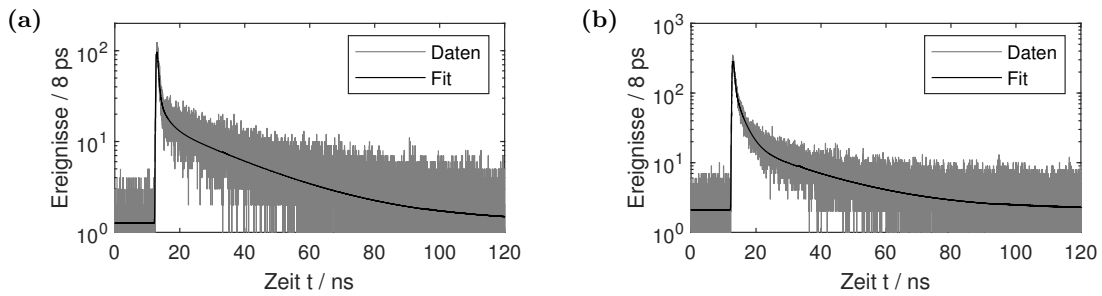
Zur Analyse der Lebenszeiten wurde aus den Photonenankunftszeiten eines einzelnen NPLs jeweils die zugehörige Zerfallskurve bestimmt und parametrisiert. Es wurden alle

Messreihen analysiert, bei denen eine Anregung mit einem Puls laser durchgeführt wurde. NPLs der Probe **NPL-C** wurden mit dem experimentellen Aufbau **M-XIII** bei der Anregungswellenlänge 487 nm untersucht. Es wurden dabei 58 reine NPLs charakterisiert als auch 94 NPL-FS-Komplexe mit 50 DC-PDI-Molekülen pro NPL. Diese dienen als Grundlage für die exemplarische Darstellung in diesem Abschnitt. Eine detaillierte Auflistung der Parameter der übrigen Proben findet sich in Anhang B.3. Für die Untersuchung des Energietransfer wurden darüber hinaus die Messdaten der oben genannten Probe für die übrigen Farbstoffbelegungsdichten sowie die Daten aus der Messreihe an der Probe **NPL-G** mit dem experimentellen Aufbau **M-XVIII** genutzt, bei der jeweils zwischen 105 – 119 einzelnen NPLs beziehungsweise NPL-FS-Komplexe mit 0, 10, 50 beziehungsweise 100 DC-PDI-Molekülen pro NPL charakterisiert wurden. Anhand dieser letztgenannten Messreihe wurde zusätzlich der Einfluss der Alterung der Probe auf die PL-Zerfallskurven untersucht.

Im Folgenden wird zunächst jeweils die Anpassung der Zerfallskurven der einzelnen Emitter qualitativ vorgestellt und danach die statistische Auswertung der Parametrisierungsergebnisse diskutiert. Anschließend wird die Analyse der Energietransfereffizienz auf Basis der Lebenszeiten diskutiert. Ebenso wird der Einfluss der Alterung der Probe auf die PL-Lebenszeit vorgestellt.

Die Parametrisierung der Zerfallskurven der NPLs wurde mit einer variablen Anzahl von exponentiellen Komponenten durchgeführt. Hierbei wurde pro NPL manuell die Anpassung gewählt, mit der eine hinreichende Beschreibung mit der kleinstmöglichen Anzahl von exponentiellen Komponenten möglich war. Es wurden ein, zwei oder drei Komponenten eingesetzt. Zusätzlich wurde noch die skalierte Instrumentenfunktion als Komponente berücksichtigt, deren Auftreten in den Zerfallskurven typischerweise auf die Reflexion des Anregungslichts auf die Detektoren zurückgeführt wird. Jedoch wurde diese Komponente hier auch für Messungen benötigt, bei denen eine vollständigen Auslöschung des Laserlichts im Detektionsstrahlengang durch die gewählten Filter (**M-XVIII**) zu erwarten ist. Daher wird davon ausgegangen, dass eine weitere Zerfallskomponente mit einer Lebenszeit unterhalb der Zeitaufösung des experimentellen Aufbaus vorliegt. Da diese jedoch nicht extrahiert werden kann, wurde diese nicht weiter analysiert, muss jedoch im Vergleich mit den Resultaten aus den Ensembleuntersuchen als systematische Abweichung berücksichtigt werden. Abbildung 7.36(a) stellt eine exemplarische Zerfallskurve eines reinen NPLs mit entsprechender Parametrisierung dar.

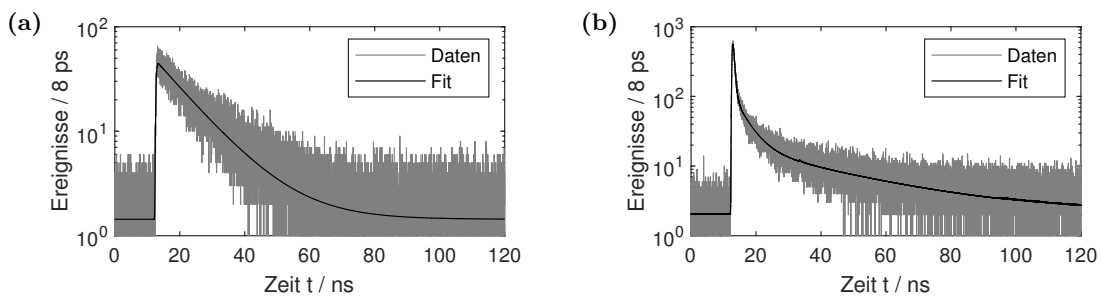
Aufgrund einer Detektion in Abhängigkeit der Emissionswellenlänge konnte mit dem experimentellen Aufbau **M-XIII** die Emission der Oberflächendefekte separat beobachtet werden, sodass auch für diese Zerfallskurven bestimmt werden konnten. Hierbei war nur für NPLs, für die in den Emissionsspektren eine deutliche Emissionsbande der Oberflächendefekte auftrat eine Zerfallskurve zu beobachten, die sich von der Instrumentenfunktion unterscheidet. In diesen Fällen konnte jeweils eine Anpassung mit einer Summe aus



**Abbildung 7.36:** Exemplarische Zerfallskurven der (a) exzitoniche Emission von reinen NPLs und (b) der Emission von Oberflächendefekten. Beide stammen von einzelnen reinen NPLs der Probe **NPL-C**.

zwei exponentiellen Zerfallskomponenten unter Berücksichtigung der Instrumentenfunktion durchgeführt werden. Eine beispielhafte Zerfallskurve mit einer entsprechenden Anpassung zeigt Abbildung 7.36(b).

Die Zerfallskurven von DC-PDI in NPL-FS-Komplexen weisen unterschiedliche charakteristische Verläufe auf. Ein überwiegender Anteil der Zerfallskurven kann mit einem einfachen exponentiellen Zerfall beschrieben werden. In jeder untersuchten Probe war jedoch ein signifikanter Anteil von Zerfallskurven vorhanden, für die zwei exponentielle Zerfallskomponenten für eine hinreichende Beschreibung notwendig waren. Für beide Fälle ist jeweils ein Beispiel mit zugehöriger Anpassung in Abbildung 7.37 dargestellt. Es wurde jedoch für keine der Zerfallskurven ein Anstieg aufgrund der Anregung per Energietransfer beobachtet. Dies ist wahrscheinlich auf das im Vergleich zu den Messungen im Ensemble deutlich verringerte SNR zurückzuführen, sowie darauf, dass auch für die Anpassung der Zerfallskurven von DC-PDI die skalierte Instrumentenfunktion durch die unvollständige Filterung des reflektierten Anregungslichts berücksichtigt werden musste. Dadurch wurde der für den Anstieg relevante, kurze Zeitbereich so überdeckt, dass dieser nicht identifiziert werden konnte. Auch kann bei den eingesetzten Anregungswellenlängen die direkte Anregung des  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs den Anstieg überdecken.

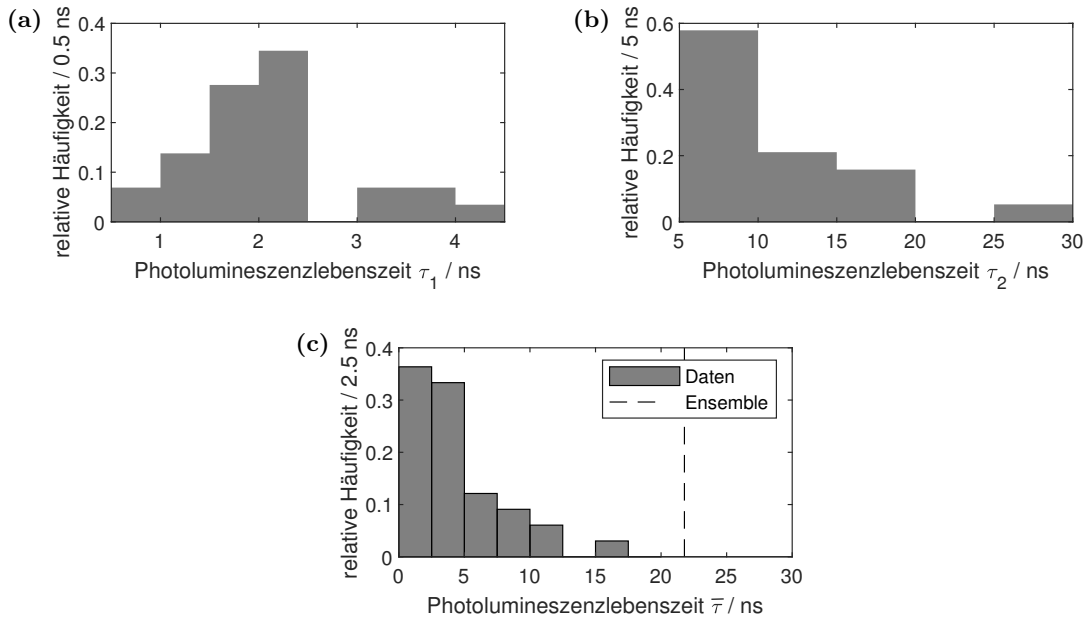


**Abbildung 7.37:** Exemplarische Zerfallskurven der Emission von DC-PDI in NPL-FS-Komplexen mit (a) monoexponentiellem und (b) biexponentiellem Verlauf. Beide von einzelnen NPL-FS-Komplexen der Probe **NPL-C**.

Für alle untersuchten Proben und Komponenten treten Zerfallskurven auf, die mit einer unterschiedlichen Anzahl von exponentiellen Zerfällen angepasst werden müssen. Dies ist vermutlich auf das häufig signifikant unterschiedliche SNR zwischen Messungen an unterschiedlichen NPLs beziehungsweise NPL-FS-Komplexen mit sonst gleichen Bedingungen zurückzuführen. Bereits für die Ensemblemessungen wurde ein solcher Effekt in Abhängigkeit der Anregungsintensität beobachtet (s. 7.1.2.2). Für einzelnen NPLs und NPL-FS-Komplexe ist die Änderung des SNRs neben der Anregungsintensität auch auf die Messdauer sowie die Orientierung der Emitter und gegebenenfalls intrinsisch unterschiedliche Emissionsintensitäten bei konstantem Untergrundsignal zurückzuführen.

Um einen Vergleich zwischen Ensemblemessungen und Messungen an einzelnen reinen NPLs durchzuführen, wurde eine Zuordnung der einzelnen Lebenszeitkomponenten aus den unterschiedlichen Anpassungen durchgeführt. Zunächst wurden Lebenszeiten  $< 0.5$  ns der im Rahmen der Zeitauflösung nicht genau genug bestimmbar, kurzen Lebenszeitkomponente zugeordnet. Diese Grenze wurde unter Berücksichtigung der Halbwertsbreiten der Instrumentenfunktionen in Bereich von  $0.5 - 1.0$  ns bestimmt. Solche Komponenten wurden nur für einen kleinen Anteil der Zerfallskurven aus der Anpassung erhalten, weisen aber darauf hin, dass tatsächlich ein kurzlebiger Prozess und nicht die reflektierte Anregungsstrahlung für diese Komponente verantwortlich ist. Auch selten beobachtete Lebenszeiten in der Größenordnung des Messbereichs ( $> 100$  ns) wurden vernachlässigt, da diese sich als fälschlicherweise aufgetretene Parametrisierung des Untergrundrauschens identifizieren ließen. Für die meisten Zerfallskurven wurde nach dieser Zuordnung zwei Lebenszeiten ermittelt. Die kleinere wurde dabei  $\tau_1$  und die größere  $\tau_2$  zugeordnet. Für Zerfallskurven mit einer oder drei Komponenten wurde die Zuordnung zur kürzeren oder längeren Komponente mithilfe eines Grenzwertes von  $5$  ns vorgenommen. Dieser wurde anhand des größten Abstands zwischen auftretenden Lebenszeiten in der Verteilung aller Lebenszeitkomponenten gewählt. Tatsächlich ist jedoch keine genaue Trennbarkeit gegeben. Für die intensitätsgewichtete mittleren Lebenszeiten  $\bar{\tau}$  wurden deshalb alle Lebenszeitkomponenten jedes NPLs berücksichtigt. Im Rahmen der statistischen Auswertungen wurden nur die Zerfallskurven solcher Messungen berücksichtigt, deren Emissionsspektren nach den unter 7.2.1 beschriebenen Kriterien eindeutig intakten NPLs zugeordnet werden konnten.

In Abbildung 7.38 sind Verteilungen der so ermittelten Lebenszeitkomponenten einzelner reiner NPLs am Beispiel der Probe **NPL-C** dargestellt. Während die Verteilung der kürzeren Komponente etwa gleich viele größere und kleinere Werte bezüglich des Mittelwerts aufweist (Abb. 7.38(a)), wird die Verteilung der längeren Komponente von kürzeren Zeiten dominiert (Abb. 7.38(b)). Aufgrund der dominanten Intensität der zweiten Komponente entspricht das Erscheinungsbild der Verteilung der mittleren Lebenszeit in etwa dem der längeren Komponente (Abb. 7.38(c)).



**Abbildung 7.38:** Verteilung der (a) und (b) Lebenszeitkomponenten sowie (c) intensitätsgewichteten mittleren Lebenszeit der Emission einzelner reiner NPLs am Beispiel der Probe **NPL-C**.

Es wurden die mittleren Werte  $\tau_1 = 2.1 \pm 0.8$  ns,  $\tau_2 = 10.8 \pm 5.4$  ns und  $\bar{\tau} = 4.6 \pm 3.4$  ns erhalten. Im Vergleich mit den im Ensemble ermittelten Lebenszeiten (s. 7.1.2.2 und A.2) zeigt sich eine Übereinstimmung der Größenordnungen mit den mittleren der vier dort ermittelten Lebenszeitkomponenten  $\tau_2^{\text{Ensemble}} = 4.0$  ns und  $\tau_3^{\text{Ensemble}} = 16.6$  ns. Die kürzeste Lebenszeitkomponente  $\tau_1^{\text{Ensemble}} = 0.4$  ns kann vermutlich mit der nicht auflösbaren kurzen Komponente identifiziert werden. Auch für die Relaxation von Biexzitonen (s. 7.2.4) werden kurze Lebenszeiten erwartet.[205] Für die längste Lebenszeitkomponente aus der Ensemblemessungen  $\tau_4^{\text{Ensemble}} = 103.0$  ns wurde hingegen kein Äquivalent beobachtet, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass das SNR in keinem Fall ausreichend ist, eine solche Komponente für ein einzelnes NPLs gegenüber dem Untergrund zu identifizieren. Dementsprechend wurde für einzelne reine NPLs auch eine kürzere mittlere Lebenszeit im Vergleich mit  $\bar{\tau}^{\text{Ensemble}} = 21.7$  ns beobachtet, da sich die längste Komponente aufgrund ihres signifikanten Intensitätsanteils im Ensemble darin deutlich niederschlägt. Vergleichbare Resultate wurden auch für die übrigen Proben erhalten, wie die Übersicht der Lebenszeiten in Tabelle 7.13 sowie der Vergleich aller ermittelten Werte im Anhang B.3 zeigt.

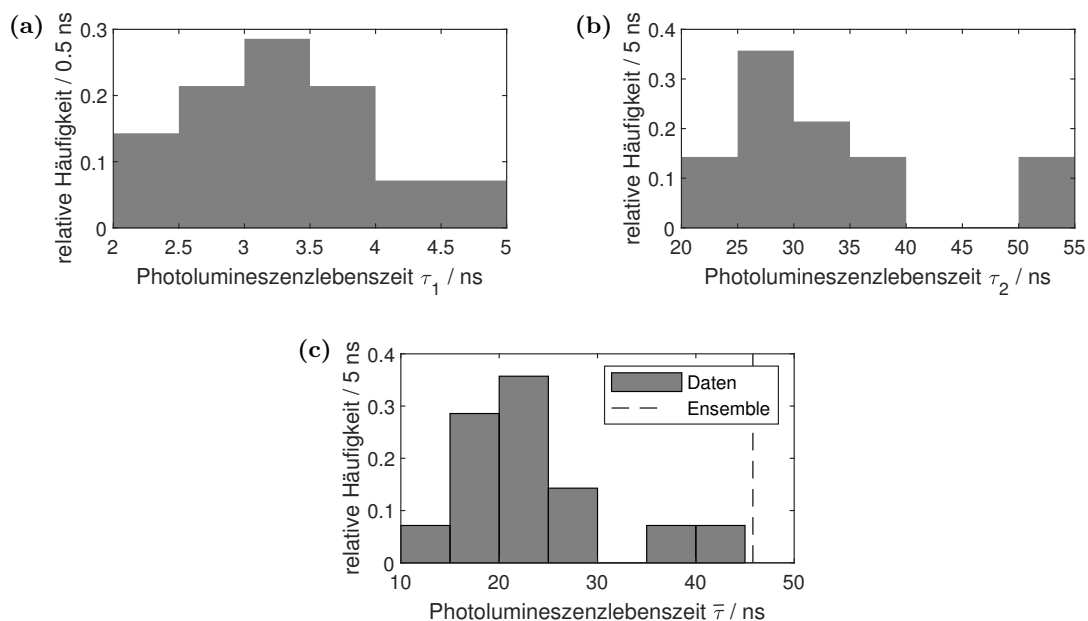
Daraus folgt, dass der im Ensemble beobachtete multiexponentielle Verlauf der Zerfallskurven der reinen NPLs auch für einzelne NPLs vorliegt. Damit lässt sich ausschließen, dass die beobachteten Komponenten verschiedenen Prozessen in unterschiedlichen NPLs zuzuordnen sind. Vielmehr treten die Prozesse entweder in jedem NPL auf oder der Verlauf der Zerfallskurven ist tatsächlich intrinsisch nicht exponentiell, wie es bereits im Rahmen der Ensembleuntersuchungen diskutiert wurde (s. 7.1.2.2). Gleichzeitig führt das Vorliegen multiexponentieller Zerfallskurven mit Zeitkonstanten mehrerer Größenordnungen zu si-

gnifikanten systematischen Abweichungen zwischen Parametrisierungsergebnissen einzelner NPLs und jenen der Ensembleuntersuchungen. Das eingeschränkte SNR und die Breite der Instrumentenfunktion führen dazu, dass nicht alle im Ensemble sichtbaren Zeitskalen abgedeckt werden können, was die Vergleichbarkeit dieser beiden Messungen einschränkt. Im Rahmen einer Messung in Abhängigkeit von der Anregungsintensität konnte beobachtet werden, dass bei sonst identischen Messbedingungen eine Erhöhung der Anregungsintensität dazu führt, dass nahezu doppelt so lange mittlere Lebenszeiten ermittelt werden (s. B.3.4). Da mit der Erhöhung der Anregungsintensität die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung von Biexzitonen mit kürzerer Lebenszeit steigt (s. 7.2.4), ist allein auf Basis der Photophysik der entgegengesetzte Trend zu erwarten. Dies zeigt, dass die beobachtete Verlängerung der Lebenszeiten mit der Anregungsintensität mit großer Sicherheit auf das veränderte SNR zurückzuführen ist. Dieser Effekt muss somit bei weiterführenden Analysen auf Basis der ermittelten Lebenszeit berücksichtigt werden.

Wie bereits qualitativ beschrieben, konnten die Zerfallskurven der Emission der Oberflächendefekte in allen Fällen, in denen sie in den Emissionsspektren nachgewiesen werden konnten, mit einer Summe aus zwei exponentiellen Zerfällen angepasst werden. Dabei wurden symmetrische Verteilungen um den Mittelwert für beide Lebenszeitkomponenten erhalten. Diese sind zusammen mit den intensitätsgewichteten mittleren Lebenszeiten in Abbildung 7.39 aufgeführt. Für die exemplarisch dargestellten Verteilungen wurden Mittelwerte von  $\tau_1 = 3.3 \pm 0.7$  ns,  $\tau_2 = 33.0 \pm 9.0$  ns und  $\bar{\tau} = 23.9 \pm 8.4$  ns erhalten. Mit dem experimentellen Aufbau **M-XVIII** wurden diese Messungen an der Probe **NPL-G** wiederholt, wobei nur die mittlere Lebenszeit zu  $\bar{\tau} = 18.2 \pm 5.4$  ns bestimmt wurde (s. B.3.5 und Tab. 7.13). Die Resultate beider Messungen sind somit verträglich.

Im Vergleich mit dem Ensemble sind die Lebenszeitkomponenten sowie die mittlere Lebenszeit um einen Faktor von 2–3 erniedrigt (s. 7.1.2.2). Dies ist jedoch nicht auf die ungenauere Bestimmung der Lebenszeiten im Vergleich zum Ensemble zurückzuführen, da die Emissionsintensität der Oberflächendefekte durch die Einbettung in einen Polymerfilm im Vergleich zur Lösung deutlich erhöht wird. Vermutlich geht der Unterschied darauf zurück, dass die Ensemblemessung in toluolischer Lösung und nicht in einer Zeonex-Matrix durchgeführt wurden und sich somit die chemische Umgebung der NPLs bei denen Messungen unterscheidet. Insbesondere ist ein Einfluss auf die Ligandenhülle der NPLs zu erwarten, die bei der Einbettung in den Polymerfilm sowohl gestört werden kann als auch in ihrer Dynamik eingeschränkt wird.[206][207]

Für die Emission von DC-PDI in NPL-FS-Komplexen wurden zum Teil einfach und zum Teil zweifach exponentielle Zerfälle beobachtet, sodass auch hier für die statistische Auswertung eine Zuordnung der Lebenszeiten notwendig war. In der Anpassung der Zerfallskurven der Farbstoffe war ebenfalls stets eine kurze Komponente vorhanden, die durch eine skalierte Instrumentenfunktion angepasst wurde. Diese Komponente ist hier vermutlich auf die Reflexion der Anregungsstrahlung zurückzuführen. Auch in der Anpassung

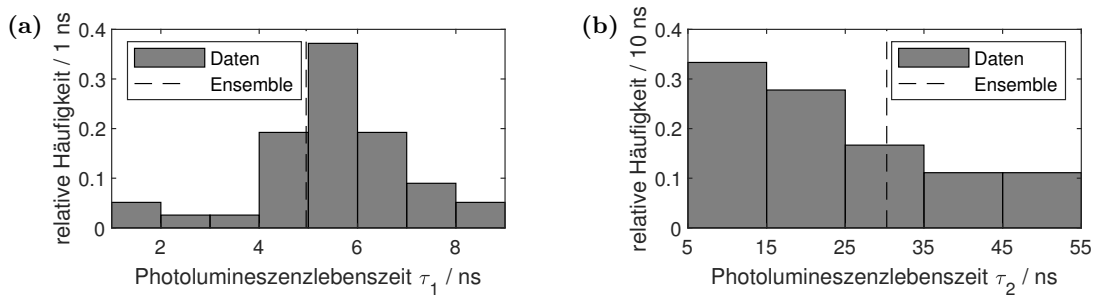


**Abbildung 7.39:** Verteilung der (a) und (b) Lebenszeitkomponenten sowie (c) der intensitätsgewichteten mittleren Lebenszeit der Emission von Oberflächendefekten einzelner reiner NPLs am Beispiel der Probe NPL-C.

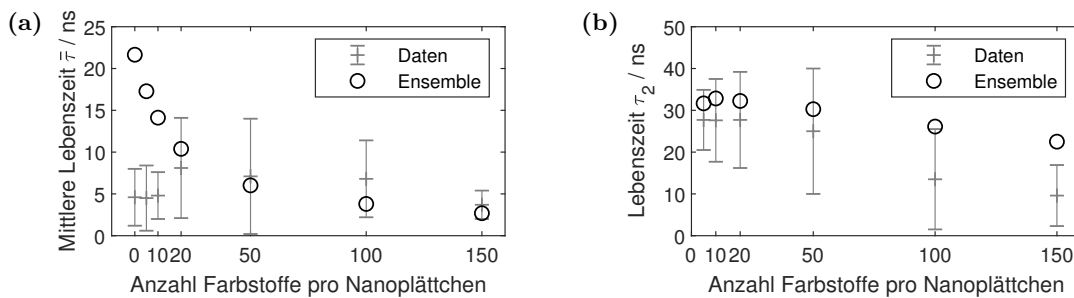
der Zerfallskurven ermittelte Lebenszeiten  $< 1.0$  ns wurden dieser Komponente zugeordnet, da diese sich kaum von der Instrumentenfunktion unterschieden. Beim Auftreten von zwei Lebenszeitkomponenten wurden die kürze der Lebenszeit  $\tau_1$  zugeordnet, während die längere  $\tau_2$  zugeordnet wurde. Trat nur eine Lebenszeit auf, wurde diese mit einem Schwellwert von 10 ns der kürzeren beziehungsweise längeren Komponente zugeordnet. Der Schwellwert wurde anhand der Verteilung aller Lebenszeiten abgeschätzt. Im Rahmen der statistischen Auswertungen wurden nur die Zerfallskurven solcher Messungen berücksichtigt, deren Emissionsspektren nach den unter 7.2.1 beschriebenen Kriterien eindeutig der Emission von DC-PDI zugeordnet werden konnten. Dadurch wurde insbesondere bei geringen Farbstoffanzahl die Vermischung der Statistik mit Lebenszeiten der Emission von Oberflächendefekten vermieden.

Die exemplarische Verteilung der kürzeren Lebenszeitkomponente in Abbildung 7.40(a) ist symmetrisch um den Mittelwert verteilt. Es zeigt sich zusätzlich eine Subpopulation kleiner Lebenszeiten. Somit können insgesamt 3 Komponenten unterschieden werden, wobei diese nie alle gleichzeitig für einen einzelnen NPL-FS-Komplex beobachtet wurden. Die sehr kurzen Lebenszeiten passen zu der kürzeren Lebenszeitkomponente, die im Ensemble bei direkter Anregung der Farbstoffe auf den NPLs beobachtet wurde und auf die geänderte Konformation oder Umgebung der Farbstoffe in den Komplexen zurückgeführt wurde (s. 7.1.2.3). Die zweite Komponente entspricht der Lebenszeit des reinen Farbstoffs und ist die Hauptkomponente der Verteilung in Abbildung 7.40(a). Aufgrund der Überlagerung der Wertebereiche tritt diese Lebenszeit jedoch auch in der Verteilung in

Abbildung 7.40(b) auf und erklärt die Verzerrung dieser Verteilung hin zu kurzen Zeiten. Anhand der Anpassungen können die drei Komponenten jedoch nicht trennscharf für alle einzelnen Komplexe unterschieden werden. Die dritte und langlebigste Komponente dominiert die Verteilung in Abbildung 7.40(b) und ist auf die Anregung per Energietransfer zurückzuführen, die im Rahmen der Umkehr von Anstieg und Zerfall bei Anregung mittels Energietransfer auch im Ensemble beobachtet wurde (s. 7.1.2.3). Die mittleren Lebenszeiten von  $\tau_1 = 5.5 \pm 1.5$  ns und  $\tau_2 = 25.0 \pm 15.0$  ns stimmen trotz der Vermischung der verschiedenen Prozesse in den Verteilungen gut mit den im Ensemble ermittelten Werten von  $\tau_1^{\text{Ensemble}} = 5.0$  ns und  $\tau_2^{\text{Ensemble}} = 30.5$  ns überein.



**Abbildung 7.40:** Verteilung der Lebenszeitkomponenten der Emission von DC-PDI in einzelnen NPL-FS-Komplexen mit 50 Farbstoffmolekülen am Beispiel der Probe **NPL-C**.



**Abbildung 7.41:** Abhängigkeit der (a) mittleren Lebenszeit der exzitonischen Emission der NPLs sowie der (b) längeren Lebenszeitkomponente  $\tau_2$  der Emission von DC-PDI in NPL-FS-Komplexen von der Farbstoffanzahl am Beispiel der Probe **NPL-C** im Vergleich zu den im Ensemble ermittelten Werten.

Wie im Ensemble beobachtet, wurde auch für einzelne NPL-FS-Komplexe mit steigender Farbstoffanzahl eine Abnahme der mittleren Lebenszeit erwartet. Wie Abbildung 7.41(a) zeigt, wurde jedoch gefunden, dass die mittlere Lebenszeit im Rahmen des Fehlers unabhängig von der Farbstoffanzahl ist. Das Fehlen einer systematischen Abhängigkeit der Lebenszeit der exzitonischen Emission in einzelnen NPL-FS-Komplexen von der Farbstoffanzahl wurde auch für die Probe **NPL-G** bestätigt (s. B.3.5). Diese Abweichung vom erwarteten Trend einer Zunahme des Energietransfers, der für einzelne NPLs anhand der Emissionsspektren bestätigt werden konnte (s. 7.2.1), ist vermutlich auf die bereits diskutierten systematischen Fehler bei der Bestimmung der mittleren Lebenszeiten der ex-



zitonischen Emission einzelner NPLs in den Komplexen zurückzuführen. Ebenso könnten die nur bei gepulster Anregung auftretenden Multiexzitonen einen Einflussfaktor darstellen (s. 7.2.4). Somit ist die Bestimmung der Energietransfereffizienz auf Basis der mittleren Lebenszeiten einzelner NPLs nicht sinnvoll durchführbar. Aufgrund der fehlenden Abhängigkeit von der Farbstoffanzahl sind in Tabelle 7.13 die Lebenszeiten aller NPL-FS-Komplexen in der Spannweite der Werte zusammengefasst. Eine detaillierte Aufstellung findet sich jedoch im Anhang B.3.2 und B.3.5.

**Tabelle 7.13:** Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilungen der Lebenszeitkomponenten einzelner reiner NPLs und NPL-FS-Komplexe, von Oberflächendefekten und DC-PDI in NPL-FS-Komplexen am Beispiel der Probe **NPL-C**. Zusätzlich ist die Spannweite der Mittelwerte und Standardabweichungen über alle untersuchten Proben angegeben.

(a) Beispiel aus der Probe **NPL-C** für 50 Farbstoffmoleküle pro NPL.

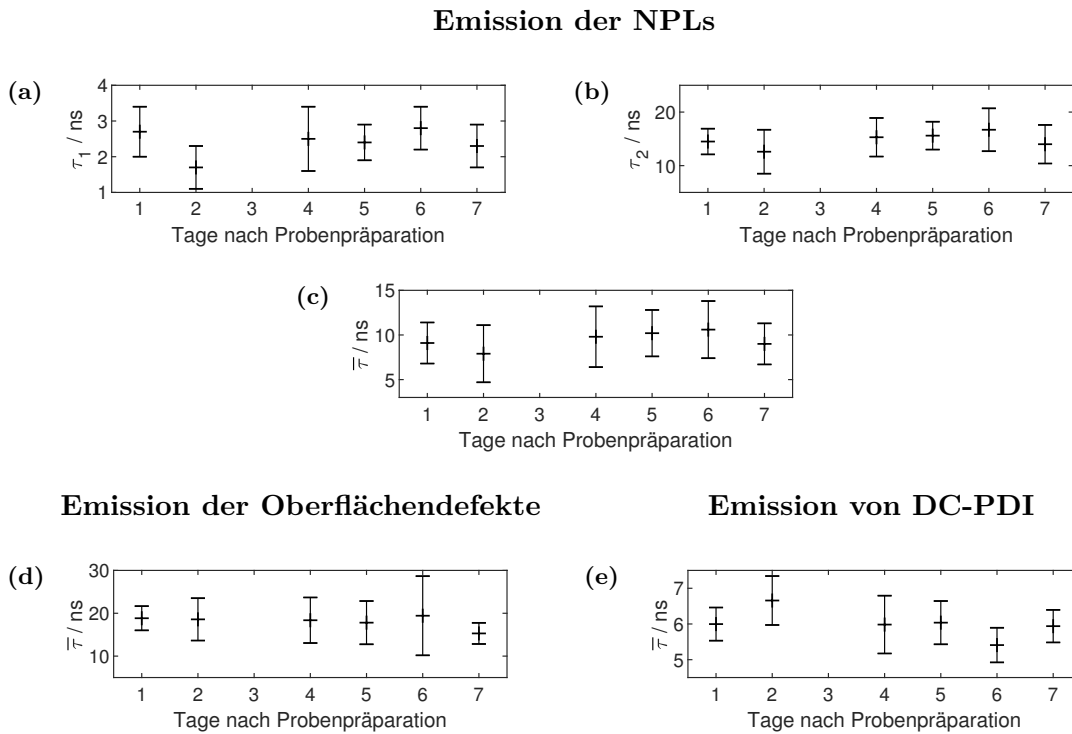
(b) Die Messung der Lebenszeit der Oberflächendefekte wurde nur in einer weiteren Messung an der Probe **NPL-G** wiederholt, bei der nur die mittlere Lebenszeit bestimmt wurde (s. B.3.5).

(c) Bei den Messungen an der Probe **NPL-G** wurden nur mittlere Lebenszeiten bestimmt (s. B.3.5), weshalb diese auch für die Probe **NPL-C** als Vergleichswert angegeben ist. Die Werte für die Probe **NPL-C** beziehen sich auf NPL-FS-Komplexe mit 50 DC-PDI-Molekülen pro NPL. Es ist jedoch die Spannweite über alle Farbstoffanzahlen aufgeführt.

Lebenszeitkomponente		<b>NPL-C</b>	Spannweite	
			Mittelwert	Standardabweichung
reine NPLs	$\tau_1/\text{ns}$	$2.1 \pm 0.8$	2.1 – 7.5	0.7 – 2.3
	$\tau_2/\text{ns}$	$10.8 \pm 5.4$	10.8 – 39.4	2.5 – 14.8
	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$4.6 \pm 3.4$	4.6 – 20.1	2.3 – 10.3
NPL-FS-Komplexe <sup>(a)</sup>	$\tau_1/\text{ns}$	$2.7 \pm 1.9$	1.9 – 3.2	0.7 – 2.0
	$\tau_2/\text{ns}$	$12.3 \pm 9.3$	8.4 – 20.9	2.7 – 9.3
	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$7.1 \pm 6.9$	3.7 – 13.3	1.9 – 6.9
Oberflächen-defekte <sup>(b)</sup>	$\tau_1/\text{ns}$	$3.3 \pm 0.7$	–	–
	$\tau_2/\text{ns}$	$33.0 \pm 9.0$	–	–
	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$23.9 \pm 8.4$	18.2 – 23.9	5.4 – 8.4
DC-PDI <sup>(c)</sup>	$\tau_1/\text{ns}$	$5.5 \pm 1.5$	4.6 – 5.5	1.3 – 2.7
	$\tau_2/\text{ns}$	$25.0 \pm 15.0$	9.6 – 27.7	7.2 – 15.0
	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$7.8 \pm 5.7$	6.0 – 11.3	0.7 – 7.4

Für die längere Lebenszeitkomponente der Farbstoffemission wurde, wie Abbildung 7.41 (b) zeigt, eine ähnliche Abhängigkeit von der Farbstoffanzahl ermittelt, wie im Ensemble. Die in Tabelle 7.13 dargestellten Spannweiten umfassen somit auch diese systematische Abhängigkeit. Wie schon für die Ensemblemessungen diskutiert, kann daraus ohne genau Kenntnis der Zerfalldynamik der NPLs die Transfereffizienz ebenfalls nicht ermittelt werden.

Grundsätzlich scheint die Untersuchung der Zerfallskurven der Farbstoffmoleküle geeignet den Energietransfer zu charakterisieren. Der systematische Einfluss des Photobleichens einzelner Farbstoffmoleküle kann aber nicht ausgeschlossen werden.



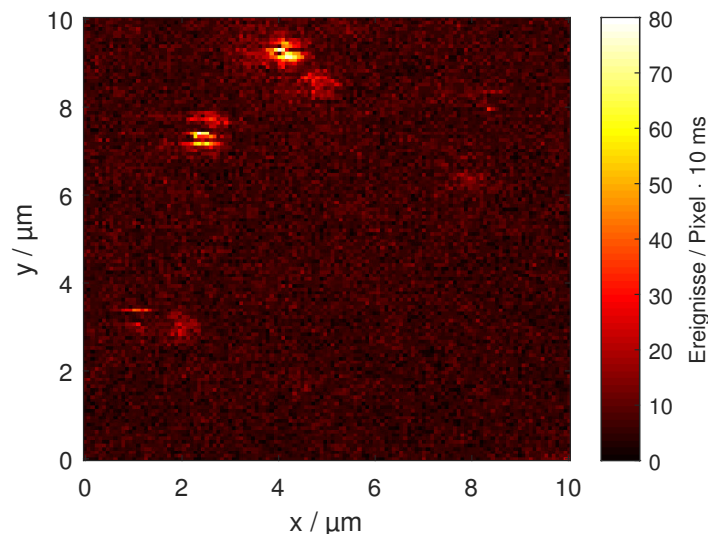
**Abbildung 7.42:** Abhängigkeit der Lebenszeiten (a)–(c) der exzitonischen Emission der NPLs und (d) der Emission der Oberflächendefekte von der Alterung der Probe am Beispiel von reinen NPLs aus der Probe **NPL-G**. Die Abhängigkeit für (e) die Emission von DC-PDI in NPL-FS-Komplexen ist am Beispiel von Komplexen der Probe **NPL-G** mit im Mittel 100 DC-PDI-Molekülen pro NPL dargestellt. Alle Messungen wurden mit einer Anregungswellenlänge von 400 – 410 nm durchgeführt.

Wie auch für die spektralen Charakteristika wurde für die PL-Lebenszeiten der einzelnen Emitter überprüft, ob die Alterung der Probe einen Einfluss auf diese Parameter hat. Da die Lebenszeiten auch sensitiv auf die laterale Größe der NPLs sind (s. 7.1.2.2), sind hier zusätzliche Einflussfaktoren wie Oxidation an den Kanten denkbar, die für die spektralen Charakteristika nicht berücksichtigt werden müssen. Tatsächlich zeigt sich jedoch anhand der exemplarischen Verläufe der einzelnen Lebenszeitverteilungen im Abhängigkeit vom Alter der Probe aber keine signifikante Veränderung über die Zeit. Dies gilt auch für die übrigen Proben, wie detailliert im Anhang B.3.5 aufgeführt ist. Die bisher diskutierten Beobachtungen können somit nicht auf die Degradation der Proben zurückgeführt werden.

### 7.2.4 Photonenstatistik

Die Untersuchung der Photonenstatistik kann Aufschluss darüber geben, ob tatsächlich einzelne Emittoren beobachtet wurden, oder ob gewisse beobachtete Effekte darauf zurückzuführen sind, dass Wechselwirkungen zwischen mehreren benachbarten NPLs vorliegen. Gleichzeitig kann die Photonenstatistik Hinweise darauf liefern, welche Prozesse für die multiexponentiellen beziehungsweise nicht exponentiellen Zerfallskurven verantwortlich sind. Dabei sind aussagekräftige Resultate dieser Analyse nur zu erwarten, wenn nur ein oder zumindest wenige Emittoren untersucht werden, da vorhandene Effekte sonst durch Mittelung über ein Ensemble beziehungsweise Subensemble verschwinden.

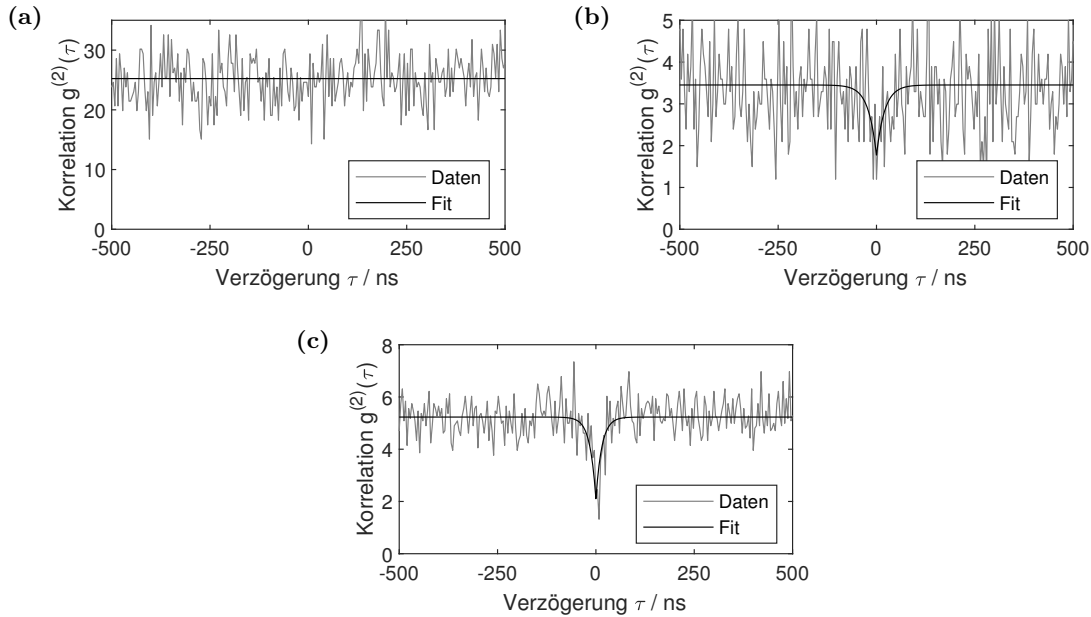
Das beobachtete Blinkverhalten (s. 7.2.2) mit Zeitbereichen, die ein Abfallen der Emissionsintensität auf das Untergrundniveau aufwiesen, sowie die PL-Intensitätskarten, die klar separierte Emissionsspotspots zeigen (Abb. 7.43), sind deutliche Hinweise darauf, dass einzelne Emittoren beobachtet wurden. Insbesondere in gekoppelten Systemen bieten beide Hinweise jedoch keinen Nachweis dafür, dass tatsächlich einzelner Emittoren und keine Stapel oder ähnliche Aggregate vorliegen.



**Abbildung 7.43:** Beispiel einer PL-Intensitätskarte von reinen NPLs der Probe **NPL-A** bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm mit klar separierten PL-Intensitätsspotspots und sichtbaren zeilenweisen Unterbrechungen durch Photoblinken.

Eine Möglichkeit zum Nachweis des Vorliegens einzelner Emittoren stellt der Nachweis von Photonen-Antibunching dar. Hierzu wurden die Pseudokreuzkorrelationen der Einzelphotonenankunftszeiten berechnet, die im Rahmen einer Hanbury Brown-Twiss-Detektionsgeometrie aufgezeichnet wurden (s. 3.2.2.3 und 3.2.5.5). In Abbildung 7.44 sind Beispiele für die verschiedenen beobachteten charakteristischen Verläufe der Korrelationsfunktion für reine NPLs der Probe **NPL-A** dargestellt, die mit dem experimentellen Aufbau **M-XII**

in Luftumgebung untersucht wurden. Hierbei wurden zunächst nur solche NPLs berücksichtigt, deren Emissionsspektren nach den unter 7.2.1 diskutierten Kriterien eindeutig der Emission von intakten NPLs zugeordnet werden konnten. Zusätzlich ist für die Analyse der Pseudokreuzkorrelationsfunktionen eine ausreichend hohe Anzahl an detektierten Photonen notwendig, sodass diese nur für solche NPLs durchgeführt wurde, bei denen ein ausreichendes Signal erhalten wurde.

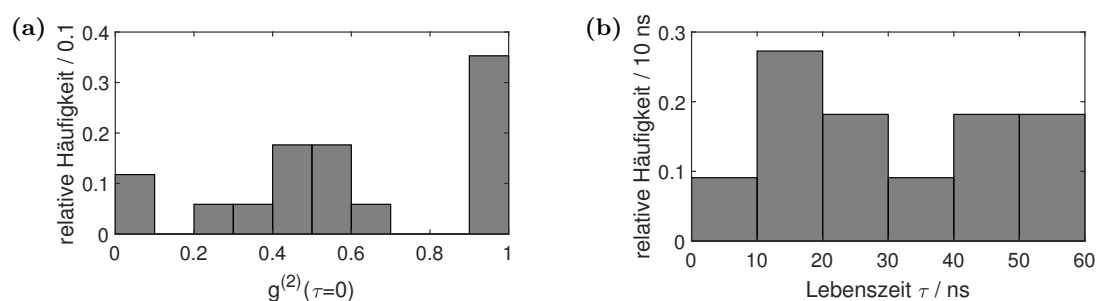


**Abbildung 7.44:** Verschiedene charakteristische Verläufe der Pseudokreuzkorrelationsfunktionen der Einzelphotonenankunftszeiten einzelner NPLs bei Anregung mit einem Dauerstrichlaser bei einer Wellenlänge von 375 nm mit Anpassungen am Beispiel der Probe **NPL-A**. Das Beispiel in (a) zeigt keinen und das in (b) einen schwachen Einbruch. Unter (c) ist signifikantes Antibunching zu erkennen.

Wie Abbildung 7.44 zeigt weisen einige NPLs keinen Einbruch der Korrelationsfunktion für  $g^{(2)}(\tau \rightarrow 0)$  auf, während andere einen Einbruch zeigen. Von letzteren wurde nur für einen Teil signifikantes Antibunching beobachtet, wie unter 2.1.3.1 definiert. Um die Korrelogramme auszuwerten, wurden diese nach Gleichung 2.30 angepasst. Anhand der Anpassung wurde das Kontrastverhältnis bestimmt (s. 2.1.3.1), dessen Verteilung in Abbildung 7.45(a) dargestellt ist. Es ergibt sich ein Mittelwert von  $0.60 \pm 0.35$ . Für 41% der NPLs wurde signifikantes Antibunching mit mit einem Kontrastverhältnis  $< 0.5$  beobachtet, 36% der NPLs zeigten jedoch überhaupt keinen Einbruch der Korrelationsfunktion. Aus der Anpassung kann unter Annahme einer vernachlässigbaren Anregungsrate (Gl. 2.31) auch eine PL-Lebenszeit ermittelt werden, wenn ein Einbruch beobachtet wird. Hieraus wurde die Verteilung in Abbildung 7.45(b) erhalten, für die ein Mittelwert von  $31 \pm 17$  ns erhalten wurde. Für die Probe **NPL-A** wurde im Ensemble keine Lebenszeit ermittelt. Die hier ermittelten Werte liegt jedoch in der Größenordnung der mittleren Lebenszeit

für die übrigen Proben (s. 7.1.2.2). Abweichungen sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass tatsächlich ein multi- beziehungsweise nicht exponentieller Zerfall vorliegt und anhand der Korrelationsfunktion nur eine Lebenszeit bestimmt werden kann, wobei die vorgenommene Anpassung streng nur für einfach exponentielle Relaxationsprozesse gültig ist.

Für die Probe **NPL-C** wurde anhand der Messreihe mit dem Aufbau **M-XV** eine analoge Auswertung durchgeführt. Hierbei wurde jedoch nur für drei NPLs eine Korrelationsfunktion mit ausreichender Datenqualität erhalten. Für alle diese Beispiele wurde signifikantes Antibunching mit Kontrastverhältnissen von  $0.29 \pm 0.04$  beobachtet und die Lebenszeiten  $\tau = 48 \pm 11$  ns erhalten. Diese Resultate sind im Rahmen der Fehler somit kompatibel mit den zuvor dargestellten Resultaten, obwohl sich die beiden Messreihen bei den eingesetzten Proben, Anregungswellenlängen und -leistungen unterscheiden.



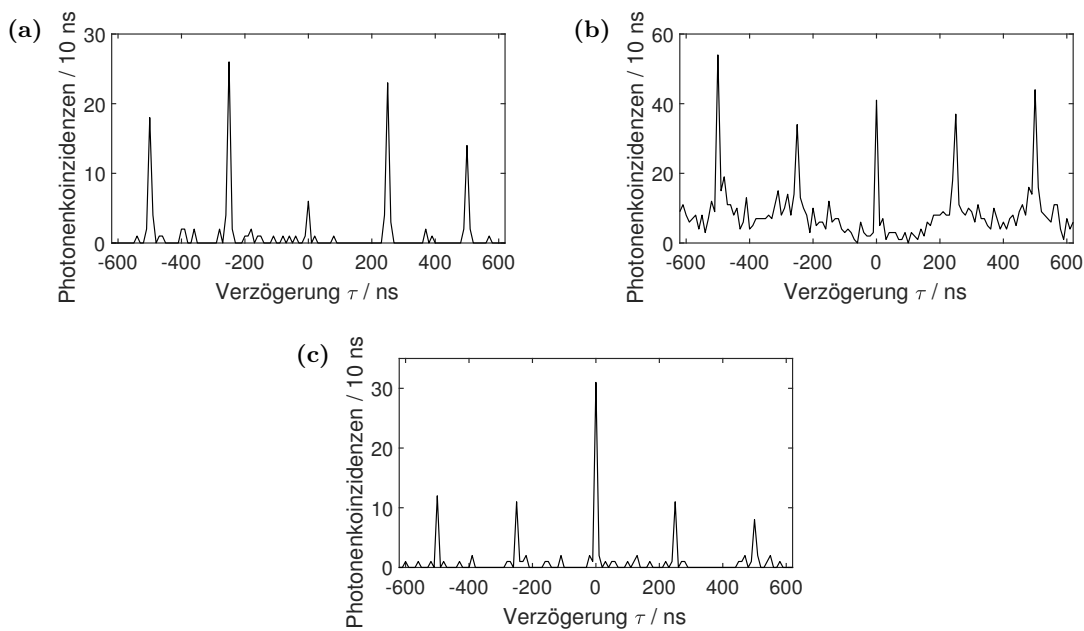
**Abbildung 7.45:** (a) Verteilung des Kontrastverhältnisses, welches der Stärke des Einbruchs der normierten Korrelationsfunktion für  $g^{(2)}(\tau = 0)$  entspricht, sowie (b) der aus den Korrelationsfunktionen ermittelten Lebenszeiten aus den Anpassungen der Pseudokreuzkorrelationsfunktionen am Beispiel der Probe **NPL-A** bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm.

Aus dem Nachweis des Photonen-Antibunchings folgt, dass für einen signifikanten Anteil der NPLs tatsächlich das Vorliegen einzelner Emitter nachgewiesen werden kann. Es ist jedoch unklar, ob es sich bei den übrigen Fällen tatsächlich um Aggregate beziehungsweise Stapel von NPLs handelt. Hiergegen spricht, dass für alle untersuchten NPLs ähnlich geartetes Photoblinken beobachtet wurde und auch die Emissionsintensitäten sich nicht signifikant unterscheiden, wie es im Falle großer Aggregate zu erwarten wäre. Es müsste daher ein weiterer photophysikalischer Prozess vorliegen, der die Emission von zwei Photonen auch nach einer Anregung erklärt. Ein potentieller Prozess ist das Auftreten von Biexzitonen, die für einzelnen NPLs bereits theoretisch beschrieben und experimentell beobachtet wurden.[62][205][208]

Die Korrelationsfunktionen der NPLs mit Emissionsspektren, die zusätzlich eine Emissionsbande von NPLs mit 4 oder 6 Monolagen Dicke aufweisen, wurden separat untersucht. Aufgrund der geringen Anzahl von Fällen und der Datenqualität konnte für keinen Fall aus der Probe **NPL-A** eine Anpassung durchgeführt werden. Qualitativ können hier jedoch sowohl Fälle identifiziert werden, bei denen die Anzahl der Photonenkoinzidenzen

im Bereich  $g^{(2)}(\tau \approx 0)$  reduziert ist, als auch solche bei denen sich dieser Bereich nicht vom Bereich  $g^{(2)}(\tau \rightarrow \infty)$  unterscheidet. Für die Probe **NPL-C** konnte jeweils für ein Beispiel mit einer zusätzlichen Emissionsbande entsprechend eines NPLs mit 4 Monolagen beziehungsweise 6 Monolagen Dicke eine Korrelationsfunktion angepasst werden. Für beide Fälle konnte signifikantes Antibunching mit  $g^{(2)}(\tau = 0) = 0.15$  gegenüber dem Wert von  $g^{(2)}(\tau \rightarrow \infty) = 1$  nachgewiesen werden. Der Verlauf dieser Kurven entspricht dem in Abbildung 7.44(c) dargestellten Korrelogramm. Somit kann auch dies als Nachweis dafür angesehen werden, dass nicht alle Emissionsspektren mit zwei Emissionsbanden auf das Vorliegen von Stapeln zurückgeführt werden können. Dies stellt einen weiteren Hinweis bezüglich des postulierten Vorliegens von NPLs mit Bereichen unterschiedlicher Dicke dar (s. 7.2.1).

Um den photophysikalischen Prozess, der möglicherweise für das Ausbleiben des Antibunchings verantwortlich ist, weiter zu untersuchen, wurden auch Korrelationsfunktionen bestimmt, bei denen eine Anregung mit einem Puls laser durchgeführt wurde. In Abbildung 7.46 sind charakteristische Verläufe am Beispiel von reinen NPLs aus der Probe **NPL-B** dargestellt.



**Abbildung 7.46:** Verschiedene charakteristische Verläufe der Korrelationsfunktionen bei Anregung mit einem gepulsten Laser der Wellenlänge 487 nm am Beispiel der Probe **NPL-B** mit (a)  $R_{ZS} \ll 1$  (b)  $R_{ZS} \approx 1$  und (c)  $R_{ZS} \gg 1$ .

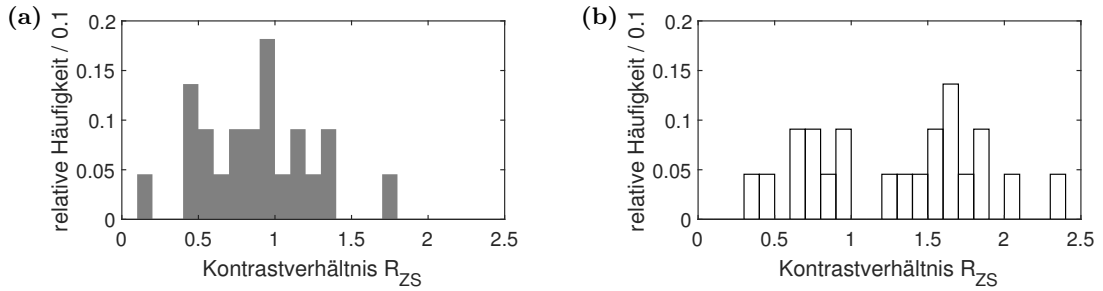
Es wurde eine signifikante Variation des Kontrastverhältnisses  $R_{ZS}$  (Gl. 5.6) zwischen dem zentralen Signal und den dazu benachbarten Signalen erhalten. Während für das Beispiel in Abbildung 7.46(a) signifikantes Antibunching beobachtet wurde, wurden auch bei gepulster Anregung Beispiele ohne Abnahme des Signals bei  $\tau = 0$  beobachtet (Abb. 7.46(b)). Es trat jedoch auch der zuvor unter Dauerstrichanregung nicht beobachtete

Fall eines erhöhten zentralen Signals auf, wie Abbildung 7.46(c) zeigt. Hierbei kann von signifikantem Photonen-Bunching gesprochen werden.

Für den Korrelationskontrast wurde an der Probe **NPL-B** mit dem experimentellen Aufbau **M-XIII** ein signifikanter Unterschied zwischen den Messungen in Luft- beziehungsweise Argonumgebung erhalten (Abb. 7.47). Auch bei dieser Auswertung wurden nur Daten berücksichtigt, bei denen eine ausreichende Anzahl von Photonen detektiert wurde, um den Korrelationskontrast zuverlässig zu bestimmen. Aufgrund der Anregung mit einem Puls laser und den daraus resultierenden kurzen relevanten Zeitbereichen um den Zeitpunkt der Emission des Laserpulses ist die benötigte Photonenzahl jedoch deutlich geringer als bei einer Anregung mit einem Dauerstrichlaser. Darüber hinaus kann die Korrelationsfunktion ohne Normierung direkt auf die Anzahl der Photonenkoinzidenzen zurückgeführt werden. Damit kann unter Betrachtung der integrierten Koinzidenzanzahl im zentralen Signal  $N_Z$  sowie denen in den benachbarten Signalen  $N_S^{-1}$  und  $N_S^{+1}$  der Fehler des Kontrastverhältnisses durch Fehlerfortpflanzung zu

$$\begin{aligned} \Delta R_{ZS} &= \sqrt{\left(\frac{\delta R_{ZS}}{\delta N_Z} \cdot \Delta N_Z\right)^2 + \left(\frac{\delta R_{ZS}}{\delta N_S^{-1}} \cdot \Delta N_S^{-1}\right)^2 + \left(\frac{\delta R_{ZS}}{\delta N_S^{+1}} \cdot \Delta N_S^{+1}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{2}{N_S^{-1} + N_S^{+1}} \cdot \sqrt{N_Z}\right)^2 + \left(\frac{2N_Z}{(N_S^{-1} + N_S^{+1})^2} \cdot \sqrt{N_S^{-1}}\right)^2 + \left(\frac{2N_Z}{(N_S^{-1} + N_S^{+1})^2} \cdot \sqrt{N_S^{+1}}\right)^2} \\ &= \frac{2}{N_S^{-1} + N_S^{+1}} + \sqrt{N_Z + \frac{N_Z^2}{N_S^{-1} + N_S^{+1}}} \quad (7.9) \end{aligned}$$

bestimmt werden. Dabei wird der Fehler der Koinzidenzanzahl, wie für Zählereignisse nach der Poisson-Statistik üblich, durch  $\sqrt{N}$  bestimmt.



**Abbildung 7.47:** Verteilungen der Kontrastverhältnisse der Pseudokreuzkorrelationsfunktionen bei Anregung mit einem Puls laser der Wellenlänge 487 nm unter (a) Luft- und (b) Argonumgebung am Beispiel reiner NPLs der Probe **NPL-B**. Es wurden bei den verschiedenen Messbedingungen Luft- und Argonumgebung jeweils unterschiedliche NPLs untersucht.

In der Luftumgebung wurde ein mittleres Kontrastverhältnis von  $0.89 \pm 0.37$  ermittelt, signifikantes Antibunching ( $R_{ZS} + \Delta R_{ZS} < 0.5$ ) wurde in 18% aller Fälle beobachtet, signifikantes Bunching ( $R_{ZS} - \Delta R_{ZS} > 1.0$ ) in 32% aller Fälle. In der Argonumgebung wurde hingegen ein mittleres Kontrastverhältnis von  $1.29 \pm 0.55$  beobachtet, wobei signifikantes

Antibunching nur in 5% aller Fälle zu beobachten war, während signifikantes Bunching 59% der Fälle ausmachte. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte keine signifikante Änderung der übrigen Eigenschaften wie der spektralen Charakteristika oder Lebenszeiten in Abhängigkeit vom Auftreten des Bunchings oder Antibunchings beobachtet werden.

Das Auftreten von signifikantem Bunching kann nicht durch das Vorliegen von mehreren gleichzeitig beobachteten aber nicht stark gekoppelter Emittlern erklärt werden, wie sie für Aggregate beziehungsweise Stapel erwartet werden. In einem solchen Szenario sollte keine erhöhte Wahrscheinlichkeit der Emission von Photonen in sehr kurzen Abständen vorliegen, vielmehr wird für mehrere unabhängige Emittler ein Kontrastverhältnis von 1 erwartet. Es muss somit ein photophysikalischer Prozess beteiligt sein, der zu einer solchen erhöhten Wahrscheinlichkeit und dem damit verbundenen Kontrastverhältnis  $> 1$  führt. Das Auftreten von Biexzitonen kann die beobachtete Häufung dahingehend erklären, dass nach ihrer Erzeugung mit einem Laserpuls zwei Photonen emittiert werden und damit prinzipiell die zeitgleiche Detektion beider Photonen möglich ist. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Charakteristika scheint es einen signifikanten Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf diesen photophysikalischen Prozess zu geben. Dies würde bedeuten, dass die Bildung von Biexzitonen in einer Argonatmosphäre wahrscheinlicher ist als unter Luft. Von Ma *et al.*[205] wird ein Einfluss von Fallenzuständen auf die Quantenausbeute von einfachen Exzitonen und Biexzitonen diskutiert. Da diese vom Luftsauerstoff möglicherweise teilweise deaktiviert werden können, scheint eine Zunahme der Bildung einfacher Exzitonen unter Luft im Vergleich zu Argon möglich. Somit könnte der Einfluss der unterschiedlichen Umgebungen erklärt werden.

Die Anregungswahrscheinlichkeit von Biexzitonen sollte eine quadratische Abhängigkeit von der Anregungsintensität aufweisen, während die einfacher Exzitonen linear von der Anregungsintensität abhängt. Entsprechend ist mit steigender Anregungsintensität eine Zunahme der Wahrscheinlichkeit zu erwarten, mit der Biexzitonen erzeugt werden. In einer Messreihe an der Probe **NPL-F** mit dem Versuchsaufbau **M-XVII** unter Variation der Anregungsintensität wurde ein entsprechender Trend tatsächlich beobachtet, wie Tabelle 7.14 zeigt. Sowohl das mittlere Kontrastverhältnis als auch der Anteil der Fälle mit signifikantem Bunching steigt mit der Anregungsintensität, während die Anzahl der Fälle mit signifikantem Antibunching abfällt. Der Abfall für die höchste Anregungsintensität ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass hier bereits ein Bereich erreicht war, in dem Sättigungseffekte auftraten und die Annahme einer zu vernachlässigbaren Anregungsrate nicht mehr erfüllt war. Auch wenn der Anteil von erzeugten Biexzitonen deutlich überwiegt, sinkt das Kontrastverhältnis in der Korrelation dann wieder ab.

Auch in der anregungsintensitätsabhängigen Messung an der Probe **NPL-F** konnte das Kontrastverhältnis für einige NPLs bestimmt werden, bei denen in den Emissionsspektren eine weitere Emissionsbande entsprechend NPLs mit 4 oder 6 Monolagen Dicke vorlag. Bei der geringsten Anregungsintensität wurden drei Fälle ausgewertet, in denen einmal signi-



**Tabelle 7.14:** Mittlere Kontrastverhältnisse  $R_{ZS}$  mit Standardabweichung sowie Anteil von signifikantem Bunching und Antibunching in Abhängigkeit von der Anregungsintensität  $I_{ex}$  für reine NPLs der Probe **NPL-F** bei einer Anregungswellenlänge von 400 – 410 nm.

$I_{ex}/\text{kW}/\text{cm}^2$	$R_{ZS}$	$R_{ZS} + \Delta R_{ZS}$ < 0.5	$R_{ZS} - \Delta R_{ZS}$ > 1.0
0.04	$0.70 \pm 0.24$	12%	6%
0.19	$1.03 \pm 0.23$	2%	42%
0.91	$1.23 \pm 0.16$	0%	80%
4.57	$1.11 \pm 0.08$	0%	36%

signifikantes Antibunching und zweimal weder Bunching noch Antibunching auftraten. Für die übrigen Anregungsintensitäten wurden jeweils zwischen ein und vier Fälle beobachtet, bei denen in keinem Fall signifikantes Bunching oder Antibunching auftrat, wobei das mittlere Kontrastverhältnis auch hier mit der Anregungsintensität anstieg. Es wurde also auch bei der Anregung mit einem Puls laser qualitativ kein Unterschied in der Photonstatistik dieser NPLs von NPLs mit nur einer Emissionsbande beobachtet. Das Fehlen des Antibunchings ist somit auch hier vermutlich auf die Anregung von Biexzitonen zurückzuführen. Diese Resultate sind ebenfalls mit dem Vorliegen einzelner NPLs mit Bereichen unterschiedlicher Dicke kompatibel.

Mit dem experimentellen Aufbau **M-XVII** wurden an der Probe **NPL-F** durch den Einsatz geeigneter Emissionsfilter sowohl die Emission der Oberflächendefekte als auch die der exzitonen Emission der NPLs getrennt aufgezeichnet, um die Kreuzkorrelation zwischen den Photonankunftszeiten beider Prozesse zu bestimmen. Hierbei wurde eine Unabhängigkeit zwischen der exzitonen Emission der NPLs und der Emission der Oberflächendefekte festgestellt, da für alle Signale im Korrelogramm vergleichbare Koinzidenzanzahlen ermittelt wurden. Die Datenqualität ist aber in keinem Fall ausreichend, um eine Pseudokreuzkorrelationsfunktion der Emission der Oberflächendefekte zu bestimmen.

Um auszuschließen, dass tatsächlich verschiedene Subpopulationen in den untersuchten Proben für die unterschiedlichen Effekte verantwortlich sind, die bei der Analyse der Korrelationsfunktionen unter Anregung mit Puls- oder Dauerstrichlasern beobachtet wurden, wurde an der Probe **NPL-E** mit dem experimentellen Aufbau **M-XVI** an einzelnen reinen NPLs nacheinander eine Messung mit einem Puls- ( $\lambda_{ex} = 470$  nm) und einem Dauerstrichlaser ( $\lambda_{ex} = 488$  nm) durchgeführt. Damit wurden beide Korrelationsfunktionen für identische NPLs ermittelt. Hierbei wurden insgesamt 38 NPLs untersucht. Dabei wurde sowohl die Reihenfolge der Messung, gepulste vor Dauerstrichanregung oder umgekehrt, als auch die Umgebung zwischen Luft und Argon variiert. Diese Variationen wurden durchgeführt, um eine möglichst gute Datenqualität zu erzielen. Grundsätzlich müssen deutlich

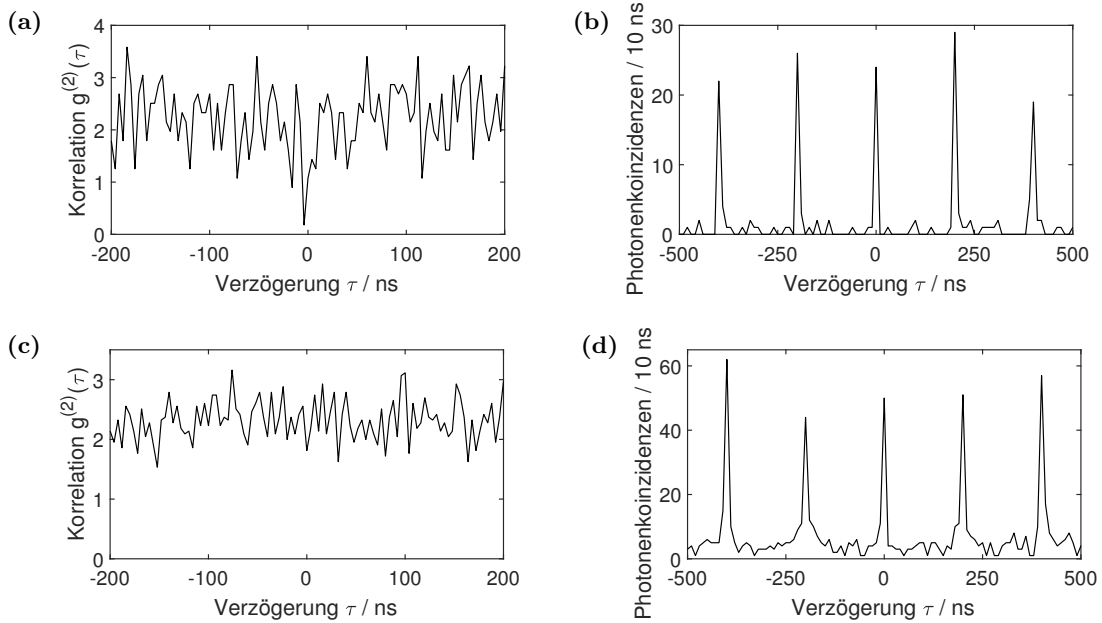
mehr Photonen detektiert werden, um eine Korrelationsfunktion ausreichender Qualität bei einer Dauerstrichanregung zu erhalten als bei gepulster Anregung. Gleichzeitig ist aufgrund der temporär höheren Anregungsleistung mit einem Pulslaser, bei gleicher mittlerer Anregungsleistungsdichte, mit einer stärkeren photochemischen Degradation der NPLs zu rechnen. Entsprechend ist keine der Reihenfolgen als ideal anzusehen und gleichzeitig sind nicht alle erhaltenen Daten ohne weiteres vergleichbar. Anhand der erhaltenen Daten ist somit im Folgenden nur eine qualitative Diskussion möglich.

In Abbildung 7.48 sind zwei Beispiele von Korrelationsfunktionen unter Anregung mit einem Dauerstrich- und einem Pulslaser an identischen NPLs dargestellt. Im ersten Beispiel wurde Antibunching unter Dauerstrichanregung aber weder Bunching noch Antibunching bei der Pulsanregung beobachtet (Abb. 7.48(a)–(b)). Im zweiten Beispiel (Abb. 7.48(c)–(d)) trat für beide Anregungsarten weder Bunching noch Antibunching auf. Daraus folgt, dass das Verhältnis der Anregungswahrscheinlichkeit von einfachen Exzitonen und Biexzitonen sich deutlich zwischen verschiedenen NPLs unterscheiden muss, da die Beispiele in Abbildung 7.48 unter identischen Messbedingungen erhalten wurden. Gleichzeitig ist das häufigere Auftreten von Antibunching unter Anregung mit einem Dauerstrichlaser sowie das Fehlen von Bunching bei dieser Anregung auf die unterschiedliche Zahl von Anregungen pro Zeitintervall zurückzuführen. Es wurden für beide Messungen ähnliche mittlere Anregungsintensitäten eingesetzt. Diese konzentrieren sich bei der gepulsten Anregung jedoch auf die Zeitspanne der Anregungspulse, damit ist die Anregungsintensität während eines Pulses um einen Faktor von über 100 höher als die bei Anregung mit dem Dauerstrichlaser.

Darüber hinaus wurde kein Fall beobachtet in dem Antibunching bei Dauerstrichanregung und Bunching bei gepulster Anregung beobachtet wird. Dies ist möglicherweise auf die jeweils bereits fortgeschrittene Degradation der NPLs beim zweiten Teil der Messung zurückzuführen. Da jedoch nur für wenige NPLs überhaupt beide Messungen zu Korrelationsfunktionen mit ausreichender Datenqualität führten, ist es durchaus möglich und sogar zu erwarten, dass auch solche Fälle im Rahmen einer größeren Stichprobe beobachtet werden könnten.

Von Ma *et al.*[205] wurde für den Nachweis von Biexzitonen eine zeitbeschränkte Korrelation (*engl.* time-gated correlation) eingesetzt. Hierzu werden bei gepulster Anregung nur Photonen in den Korrelogrammen berücksichtigt, deren Ankunftszeiten relativ zum letzten Laserpuls eine minimale Verzögerung beziehungsweise Zeitschranke  $\tau_G$  überschreiten. Aufgrund der kürzeren Lebenszeit von Biexzitonen in Vergleich zu einfachen Exzitonen[205] werden diese wahrscheinlicher durch die Zeitschranke ausgeschlossen, sodass eine Abnahme des Kontrastverhältnisses bei Erhöhung der Zeitschranke erwartet wird.

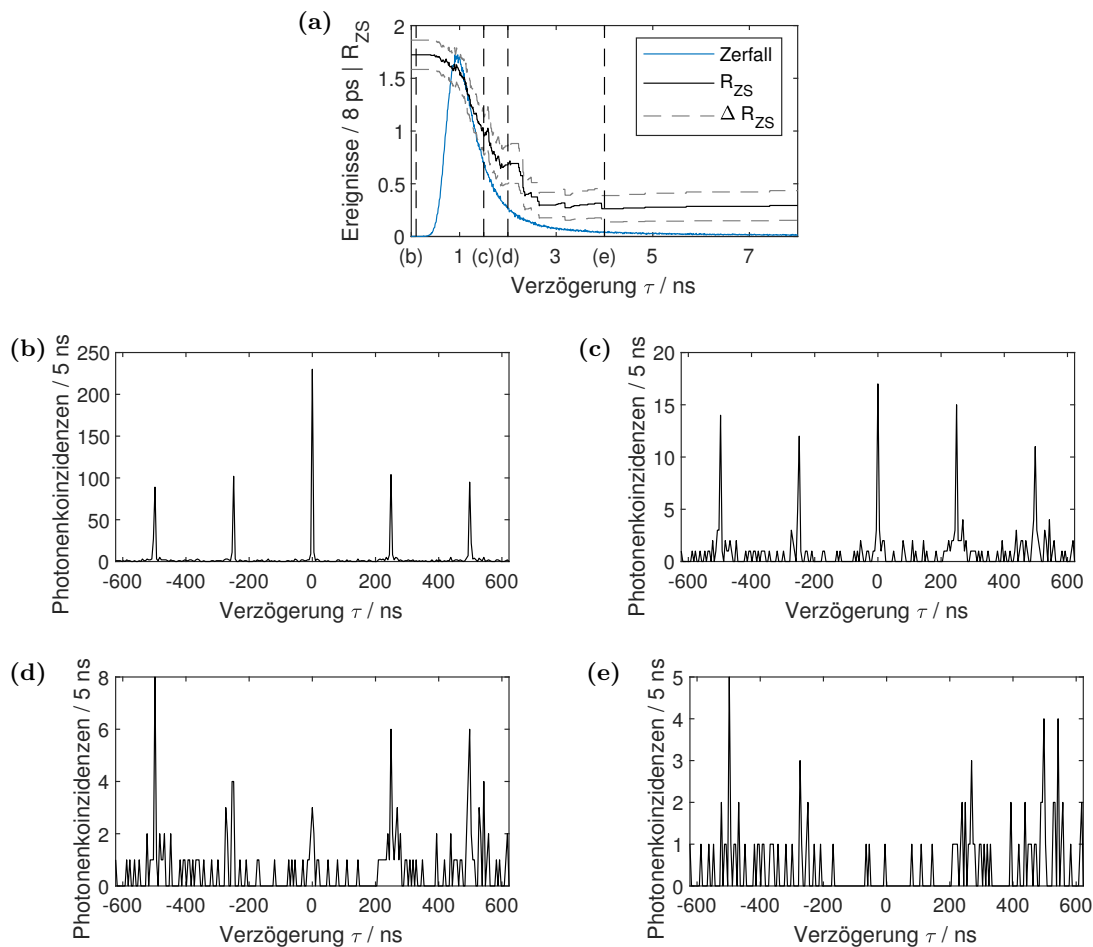
In Abbildung 7.49 und 7.50 sind zwei Beispiele für diese Analyse dargestellt. Hierbei wird zunächst die Abhängigkeit des Korrelationskontrasts inklusive Fehlerbereich in Abhängig-



**Abbildung 7.48:** Beispiele von Korrelationsfunktionen unter Dauerstrichanregung mit 488 nm ((a) und (c)) und Pulsanregung mit 470 nm ((b) und (d)) an jeweils identischen NPLs ((a) und (b) NPL ① sowie (c) und (d) NPL ②) aus der Probe **NPL-E**.

keit von der Verzögerung aufgetragen. Als Referenz ist jeweils die skalierte Zerfallskurve des NPLs dargestellt. Anhand dieser kann erkannt werden, wie viele Photonen zu welchem Zeitpunkt noch in die Berechnung des Korrelationskontrasts eingehen, da für eine gegebene Zeitschranke nur die Photonen mit Ankunftszeiten größer als diese berücksichtigt werden. Damit gehen die Photonen die in der Zerfallskurve „rechts“ von der Zeitschranke liegen in die Berechnung für den Zeitpunkt  $\tau_G$  ein. In Abbildung 7.49(b)–(e) und Abbildung 7.50(b)–(d) sind zusätzlich noch die vollständigen Korrelogramme für einzelnen Zeitpunkte abgebildet, aus denen sich dann der in Abbildung 7.49(a) beziehungsweise Abbildung 7.50(a) aufgetragene Korrelationskontrast zum jeweiligen Zeitpunkt ergibt. Hier zeigt sich zum einen die Abnahme der Koinzidenanzahl mit der Zeitschranke, da zunehmend weniger Photonen in die Korrelogramme eingehen. Gleichzeitig wird jedoch deutlich, dass auch für größere Verzögerungen noch verlässliche Resultate erzielt werden können, da noch genügend Photonen zur Verfügung stehen und einen klaren Trend zu beobachten.

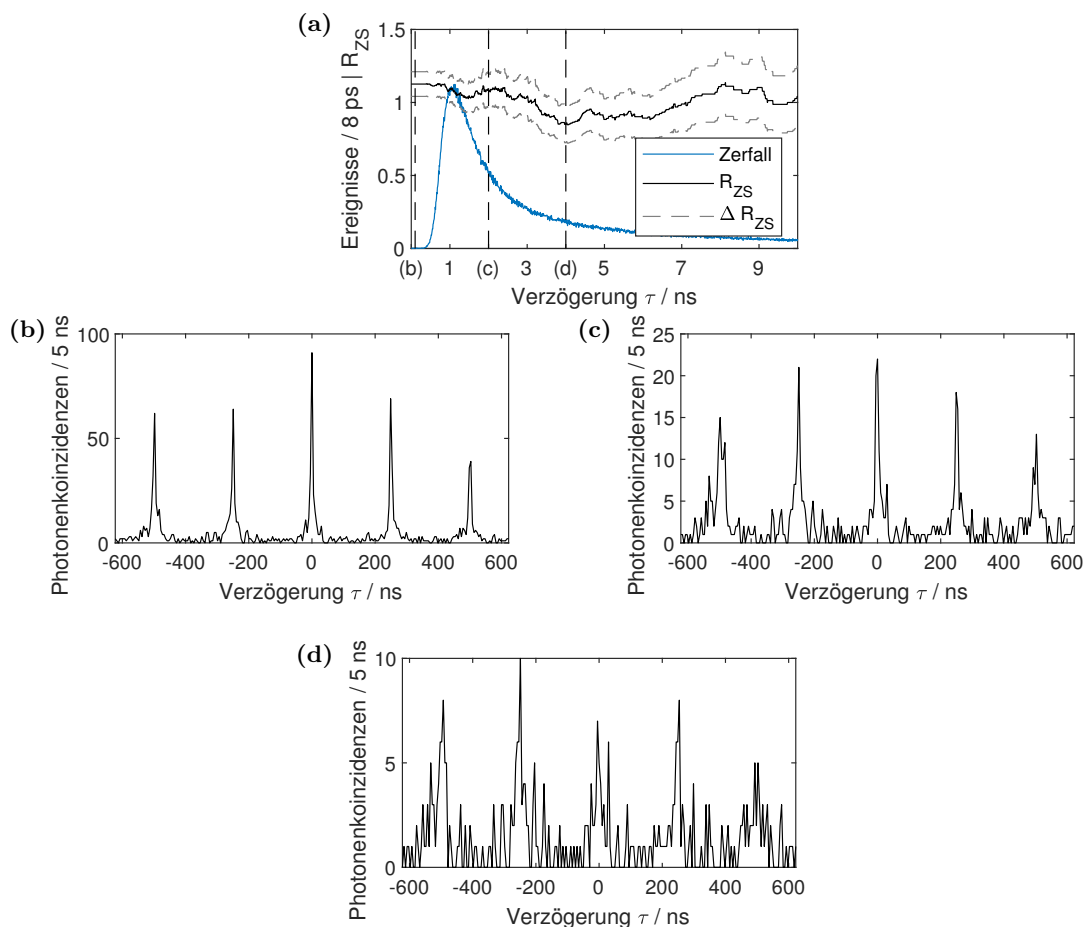
Wie exemplarisch in Abbildung 7.49 dargestellt, wurde eine deutliche Abnahme des Kontrastverhältnisses mit einer Zunahme der Zeitschranke in den meisten Fällen beobachtet. In der Luftumgebung Verhalten sich 80% der untersuchten reinen NPLs aus Probe **NPL-B** entsprechend, in der Argonumgebung 72%. Dieses Resultat weist zum einen die Beobachtung einzelner NPLs nach, da signifikantes Antibunching nach dem Abfall der Korrelationsfunktion in vielen Fällen beobachtet werden konnte, in denen die Datenqualität noch ausreichend war. Gleichzeitig wird das Vorliegen von Biexzitonen als Ursache für das beobachtete Bunching beziehungsweise das Fehlen des Antibunchings bestätigt. Es ist



**Abbildung 7.49:** (a) Zeitbeschränkte Korrelationsfunktion eines einzelnen reinen NPLs aus der Probe **NPL-B**  $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$  mit Abfall des Kontrastverhältnisses in Abhängigkeit von der Zeitschranke. Die Zerfallsfunktion (blau) gibt die Anzahl der Photonen wieder, die zu einem Zeitpunkt detektiert wurden. Das zu jedem Zeitpunkt bestimmte Kontrastverhältnis (schwarz) ist mit  $1\sigma$ -Fehlerintervall (grau gestrichelt) eingetragen. (b)–(e) Korrelogramme bei einzelnen Zeitschranken. Die Zeitpunkte sind unter (a) mit gestrichelten vertikalen Linien und zugehöriger Beschriftung markiert.

jedoch nicht möglich aus der Abhängigkeit des Korrelationskontrasts von der Zeitschranke quantitativ auf die Lebenszeit von einfachen Exzitonen und Biexzitonen zu schließen, da sich beide Prozesse deutlich überlagern.[205]

Für die übrigen 20% der NPLs unter Luft beziehungsweise 28% unter Argon wurde kein Abfall des Korrelationskontrasts in der zeitbeschränkten Korrelation beobachtet, wie in Abbildung 7.50 exemplarisch dargestellt. Diese Fälle können jedoch nicht einfach durch das Vorliegen von Aggregaten erklärt werden, da der Korrelationskontrast in einigen Fällen unabhängig von der Zeitschranke auch Werte signifikant  $> 1$  annimmt, wie auch im Beispiel in Abbildung 7.50, während für Aggregate oder Stapel ein von der Zeitschranke unabhängiger Korrelationskontrast von  $\approx 1$  zu erwarten wäre.



**Abbildung 7.50:** (a) Zeitbeschränkte Korrelationsfunktion eines einzelnen reinen NPLs aus der Probe **NPL-B**  $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$  mit von der Zeitschranke unabhängigem Kontrastverhältnis. (b)–(d) Korrelogramme bei einzelnen Zeitschranken. Die Zeitpunkte sind unter (a) mit gestrichelten vertikalen Linien und zugehöriger Beschriftung markiert.

Um das Phänomen des nicht mit der Zeitschranke abfallenden Kontrastverhältnisses weiter zu untersuchen, wurde die zeitbeschränkte Korrelation auch für NPLs der Probe **NPL-F** bestimmt, die mit dem Aufbau **M-XVII** in Abhängigkeit von der Anregungsintensität untersucht wurden. Die Verläufe der zeitbeschränkten Korrelation wurden durch den Korrelationskontrast ohne Zeitschranke  $R_{\text{Start}}$  sowie den Korrelationskontrast mit höchstmöglicher Zeitschranke  $R_{\text{Ende}}$  charakterisiert. Als Endpunkt wurde die Zeitschranke festgelegt, bei der das zentrale Signal noch 10 Koinzidenzen aufwies. An diesem Punkt kann der Korrelationskontrast noch mit hinreichend kleinem Fehler bestimmt werden. In Tabelle 7.15 sind die Verläufe in Abhängigkeit von der Anregungsintensität jeweils danach klassifiziert, ob zum Start und zum Ende Antibunching, Bunching oder keines von beidem beobachtet wurde.

Die Daten in Tabelle 7.15 zeigen zunächst, dass eine Zunahme des Kontrastverhältnisses mit der Zeitschranke nur für einen vernachlässigbaren Anteil der NPLs beobachtet wurde.

**Tabelle 7.15:** Häufigkeit von verschiedenen charakteristischen Verläufen der zeitbeschränkten Korrelation in Abhängigkeit von der Anregungsintensität  $I_{\text{ex}}$  für reine NPLs der Probe **NPL-F**. Die Verläufe wurden jeweils anhand des Kontrastverhältnisses am Start und am Ende der zeitbeschränkten Korrelation charakterisiert. Dabei waren alle 9 Kombinationen aus Bunching, Antibunching oder keinem von beidem für die beiden Zeitpunkte möglich.

$I_{\text{ex}} = 0.04 \text{ kW/cm}^2$				$I_{\text{ex}} = 0.18 \text{ kW/cm}^2$			
$R_{\text{Start}} \backslash R_{\text{Ende}}$	$> 1$	$1 - 0.5$	$< 0.5$	$R_{\text{Start}} \backslash R_{\text{Ende}}$	$> 1$	$1 - 0.5$	$< 0.5$
$> 1$	2%	8%	6%	$> 1$	4%	32%	21%
$1 - 0.5$	0%	12%	53%	$1 - 0.5$	0%	2%	40%
$< 0.5$	0%	4%	16%	$< 0.5$	0%	2%	0%

$I_{\text{ex}} = 0.91 \text{ kW/cm}^2$				$I_{\text{ex}} = 4.57 \text{ kW/cm}^2$			
$R_{\text{Start}} \backslash R_{\text{Ende}}$	$> 1$	$1 - 0.5$	$< 0.5$	$R_{\text{Start}} \backslash R_{\text{Ende}}$	$> 1$	$1 - 0.5$	$< 0.5$
$> 1$	10%	67%	12%	$> 1$	50%	43%	4%
$1 - 0.5$	2%	4%	4%	$1 - 0.5$	0%	4%	0%
$< 0.5$	0%	0%	0%	$< 0.5$	0%	0%	0%

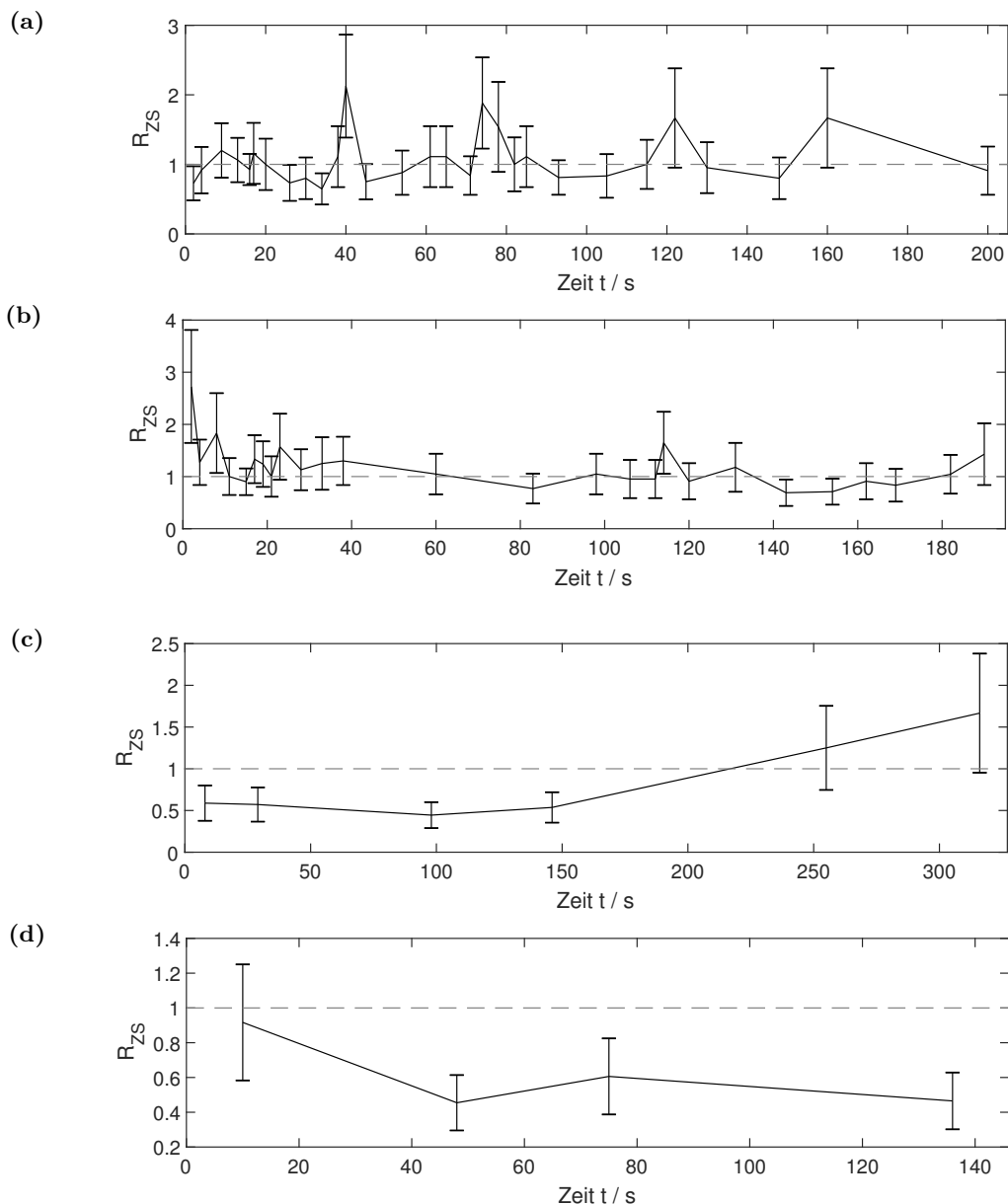
Dies ist vermutlich auf einzelne statistische Ausreißer zurückzuführen, da insbesondere der Endwert nur noch durch wenige Photonenpaare bestimmt wird. Für die beiden geringsten Anregungsintensitäten wurde in einigen Fällen bereits ohne Zeitschranke Antibunching beobachtet. Der Hauptteil der reinen NPLs weist bei einer genügend hohen Zeitschranke Antibunching auf. Es zeigt sich hier jedoch bereits, dass die Anregungswahrscheinlichkeiten für einfache Exzitonen und Biexzitonen nicht direkt voneinander abhängen und somit verschiedene charakteristische Verläufe bei gleichartigen NPLs und Messbedingungen auftreten. Zeitlich fluktuierende Quantenausbeuten beider Emmitter wurden bereits von Hu *et al.*[62] sowie Ma *et al.*[205] beschrieben, sodass die beobachteten charakteristischen Verläufe der zeitbeschränkten Korrelation im Einklang mit der Literatur stehen. Generell wurde bei höheren Anregungsintensitäten eine Abnahme des Korrelationskontrasts mit steigender Zeitschranke beobachtet. Viele NPLs zeigen jedoch auch mit maximaler Zeitschranke noch Bunching. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei diesen Anregungsintensitäten die Anregung von Biexzitonen zum dominierenden Prozess wird. Die theoretische Möglichkeit, die Effizienz beider Prozesse entsprechend über die Anregungsintensität zu beeinflussen wurde bereits von Ma *et al.*[205] diskutiert und konnte hiermit nun auch experimentell bestätigt werden. Trotzdem kann jedoch nicht für alle untersuchten Fälle das Vorliegen von Aggregaten beziehungsweise Stapeln mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

In diesem Kontext kann auch die beobachtete Abnahme des mittleren Korrelationskontrasts für diese Probe (Tab. 7.14) ohne den Einsatz einer Zeitschranke für die Analyse erklärt werden. Dominiert die Anregung von einfachen Exzitonen die Photophysik der reinen NPLs, so steigt der Korrelationskontrast bei steigendem Anteil von Biexzitonen zunächst an. Dies wurde bei der Erhöhung der Anregungsintensität auch beobachtet. Es wird dann ein Maximum des Korrelationskontrasts für ein bestimmtes Verhältnis von einfachen Exzitonen und Biexzitonen erreicht, welches neben der Photonenstatistik auch von der Detektionseffizienz des eingesetzten experimentellen Aufbaus abhängt. Eine weitere Steigerung der Anregungsintensität führt bei der nun von Biexzitonen dominierten Emission wieder zu einer Abnahme des Korrelationskontrasts, da die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass sich der beobachtete Emissionsprozess in aufeinanderfolgenden Anregungszyklen unterscheidet.

Von Hu *et al.*[62] wird das Photoblinken von NPLs auf die zeitliche Fluktuation der Population von Exzitonen zurückgeführt, die in einen emissionsfähigen Zustand relaxieren. Diese wird wiederum mit einer zeitabhängigen Interaktionsstärke von höherangeregten Ladungsträgern mit Oberflächendefekten oder der Umgebung erklärt. Motiviert von dieser Hypothese wurde untersucht, ob auch das Verhältnis von einfachen Exzitonen und Biexzitonen zeitlichen Veränderungen unterworfen ist. In diesem Falle wären die Unterschiede zwischen einzelnen NPLs möglicherweise auf unterschiedliche Ausprägungen dieser zeitlichen Fluktuationen zurückzuführen.

Für diese Analyse wurde das Kontrastverhältnis der Korrelogramme nicht über den gesamten Messzeitraum, sondern für disjunkte Zeitbereiche der Messung bestimmt. Die im Folgenden dargestellten Resultate wurden anhand von Messungen an der Probe **NPL-F** mit dem experimentellen Aufbau **M-XVII** bei einer Anregungswellenlänge von 400 – 410 nm erhalten. Für die Analyse wurde, wie bereits für den Endzeitpunkt der zeitbeschränkten Korrelation, als Grenzwert für eine Bestimmung des Korrelationskontrasts mit hinreichend kleinem Fehler ein Wert von 10 Koinzidenzen für das zentrale Signal gewählt. Beginnend mit dem Startzeitpunkt der Messung wurden die Photonenankunftszeiten immer dann einem neuen Intervall zugeordnet, wenn der Grenzwert der Koinzidenzen erreicht wurde. Der für diese Photonen ermittelte Korrelationskontrast mit seinem Fehler (Gl. 7.9) wird in Form einer Zeitreihe, wie in Abbildung 7.51 dargestellt, dem Mittelpunkt des jeweiligen Intervalls zugeordnet. Die Werte der Zeitreihen sind hierbei nicht äquidistant und die Zeitauflösung hängt maßgeblich von der Emissionsintensität des einzelnen NPLs ab. Längere aus-Phasen verlängern entsprechend den Abstand zwischen zwei Datenpunkten.

Wie die Beispiele in Abbildung 7.51 zeigen, trat eine signifikante Veränderung des Korrelationskontrasts mit der Zeit auf. Für viele einzelne NPLs wurden sowohl Zeitintervalle beobachtet, in denen signifikantes Antibunching als auch signifikantes Bunching auftritt. Änderungen sind dabei teilweise graduell und teilweise abrupt. Der ermittelte Korrelationskontrast zu Beginn der Messung lässt keinen Schluss über den weiteren zeitlichen Verlauf



**Abbildung 7.51:** Verschiedene charakteristische zeitliche Verläufe des Korrelationskontrasts einzelner NPLs am Beispiel von reinen NPLs aus der Probe **NPL-F** bei einer Anregung mit 400 – 410 nm. **(a)** zeigt signifikante und teilweise abrupte Übergänge zwischen Bunching und Antibunching. **(b)** stellt einen im Rahmen der Fehler vergleichsweise stabilen Verlauf dar. In **(c)** ist ein kontinuierlicher Anstieg und in **(d)** ein kontinuierlicher Abfall des Korrelationskontrasts mit der Zeit zu erkennen.

zu. Es wurden vier charakteristische Verläufe identifiziert. Abbildung 7.51(a) zeigt den dominierenden Typ mit starken und teilweise abrupten Veränderungen innerhalb weniger Sekunden. Seltener wurden im Rahmen des Fehlers nahezu stabile Verläufe beobachtet (Abb. 7.51(b)). Kontinuierliche Anstiege oder Abfälle wurden nur selten beobachtet und traten nur für Verläufe mit wenigen Datenpunkten auf (7.51(c) und (d)). Zusammenfas-



send lässt sich folgern, dass es tatsächlich eine deutliche zeitliche Fluktuation der Anteile von einfachen Exzitonen und Biexzitonen an der Emission gibt. Um diesen Effekt tiefergehend zu untersuchen, könnten auch weitere photophysikalische Parameter zeitabhängig bestimmt und analysiert werden, um Korrelationen zwischen dem Kontrast und diesen Parametern zu ermitteln. Solche kombinierten Messungen wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Ein Ziel solcher weiterführenden Messungen wäre die Entwicklung eines Modells, welches mögliche Ursachen für diese zeitlichen Fluktuationen der Population der emittierenden Spezies beschreibt, um dann potentielle Korrelate gezielt beobachten zu können.

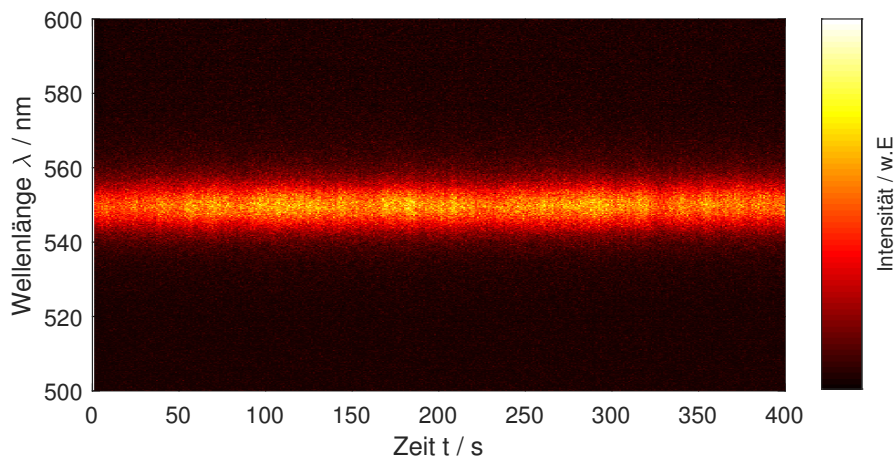
### 7.2.5 Zweiphotonenabsorption

In der Literatur wurde ein im Vergleich zu anderen II-VI-Halbleiternanomaterialien großer Absorptionsquerschnitt für die Zweiphotonenabsorption von NPLs sowohl theoretisch beschrieben als auch experimentell im Ensemble beobachtet.[64][65][66][67] Aufgrund des starken Dicken-Confinements der NPLs wird eine quadratische Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von deren Volumen erwartet, während diese Abhängigkeit für Systeme mit schwachem Confinement nur linear ist. Entsprechend kann durch die lateralen Dimensionen der NPLs der Absorptionsquerschnitt für die Zweiphotonenabsorption theoretisch über einen weiten Bereich von  $10^4 - 10^8$  GM variiert und gezielt eingestellt werden.[64][65][66][67] Ausgehend vom Volumen der hier untersuchten NPLs (s. 4.3) wird für diese nach dem bei Scott *et al.*[64] beschriebenen Trend ein Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt von etwa  $10^5 - 10^7$  GM erwartet.

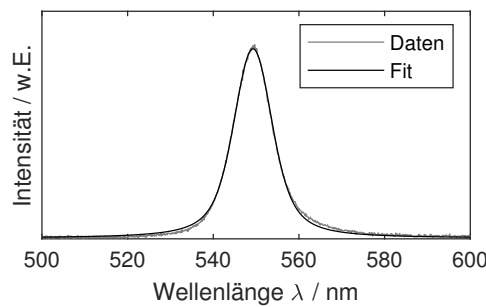
Ziel der im Folgenden vorgestellten Untersuchungen ist der Nachweis der Zweiphotonenabsorption durch die Beobachtung der Photolumineszenz einzelner reiner NPLs. Hierzu wurden in einem ersten Schritt Proben mit erhöhter Belegungsdichte untersucht, bei denen sich innerhalb des auflösungsbegrenzten Bereichs im Mittel einige zehn bis einhundert NPLs befanden. Hierdurch konnten die durch das Photoblinden verursachten Signalfuktuationen reduziert sowie das SNR verbessert werden. Mit diesen Proben soll das Auftreten der PL nach Zweiphotonenabsorption prinzipiell nachgewiesen werden. Hierzu wurden mit dem experimentellen Aufbau **M-XIV** 85 beugungsbegrenzte Volumina einer Probe der NPLs **NPL-B** mit einer Anregungswellenlänge von 785 nm charakterisiert.

Von den beugungsbegrenzten Bereichen wurden Zeitserien von Emissionsspektren aufgezeichnet. Hierbei wurde für alle untersuchten beugungsbegrenzten Bereiche Emissionsspektren ohne signifikante Variation der spektralen Charakteristika beobachtet, wie auch das Beispiel in Abbildung 7.52 zeigt. Entsprechend wurde das zeitliche Integral zur Analyse der spektralen Charakteristika der Emission eingesetzt.

Die Anpassung der zeitlichen Integrale der Emissionsspektren wurde wie bei den übrigen Messungen mit einer Voigt-Verteilung durchgeführt. Ein exemplarisches Emissionsspek-



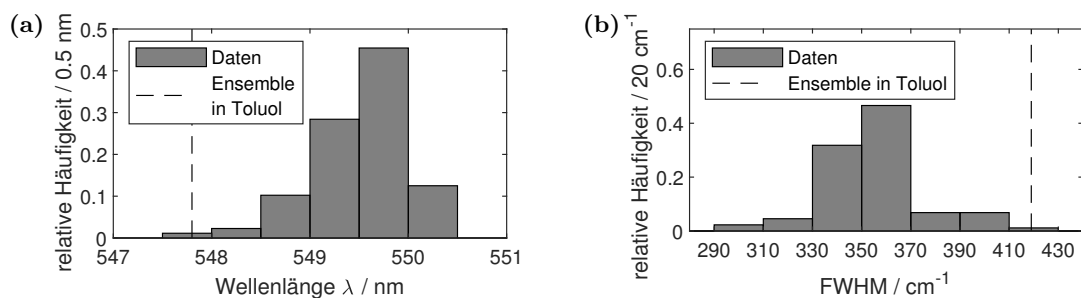
**Abbildung 7.52:** Exemplarische Zeitserie von Emissionsspektren eines beugungsbegrenzten Bereichs einer Probe von NPLs aus der Charge **NPL-B** mit hoher Konzentration in einem Zeonex-Film bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm.



**Abbildung 7.53:** Über die gesamte Messdauer von 400s integriertes Emissionsspektrum der Zeitserie von Emissionsspektren des beugungsbegrenzten Bereichs aus Abbildung 7.52 bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 785 nm in einem Zeonex-Film sowie die zugehörige Anpassung der Emissionsbande durch eine Voigt-Verteilung.

trum mit entsprechender Anpassung zeigt Abbildung 7.53. Anhand dieser Anpassungen wurden Verteilungen der spektralen Lage der Emissionsmaxima sowie der Halbwertsbreite der Emissionsbanden ermittelt (Abb. 7.54). Für die spektrale Lage des Emissionsmaximums wurde eine symmetrische Verteilung mit einem Mittelwert von  $550 \pm 1$  nm erhalten. Hierbei trat eine schwache bathochrome Verschiebung um  $< 2$  nm gegenüber dem Ensemble auf. Diese wurde auch für einzelne NPLs dieser Probe bei direkter Einphotonenanregung beobachtet (s. B.1.2), sodass diese Abweichung vermutlich auf eine systematische Messungenauigkeit, etwa durch die fehlerhafte Kalibration des Spektrographen, zurückzuführen ist. Für die Halbwertsbreite wurde mit einem Mittelwert von  $360 \pm 20$   $\text{cm}^{-1}$  hingegen eine signifikante Reduktion sowohl gegenüber dem Ensemble als auch gegenüber der Messung an einzelnen NPLs bei Einphotonenanregung beobachtet. Der Unterschied zu den übrigen Messungen einzelner NPLs könnte durch die unterschiedliche Intensitätsabhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit erklärt werden. Bei der Anregung mittels

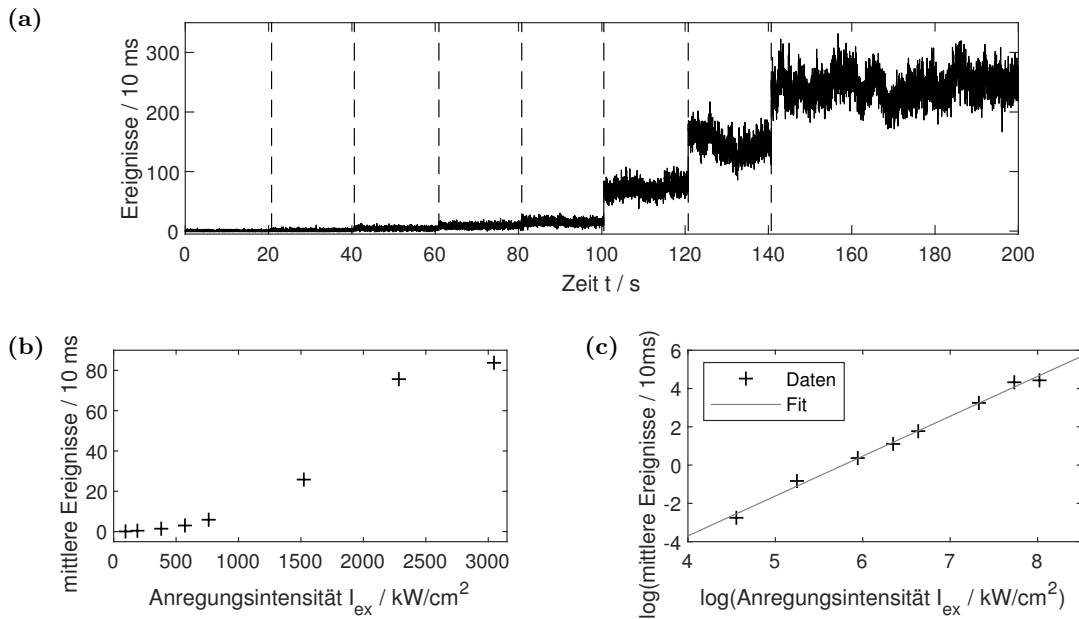
Zweiphotonenabsorption ist die Entstehung von Biexzitonen sehr wahrscheinlich reduziert, da bei einer Einphotonenanregung bereits zwei Photonen zur Erzeugung von Biexzitonen absorbiert werden müssen. Entsprechend ist bei der hier vorliegenden Anregung von einer Abhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit von Biexzitonen von der Anregungsintensität in vierter Potenz auszugehen. Somit ist die Erzeugung von Biexzitonen, die vermutlich für die Verbreiterung der Emissionsspektren einzelner NPLs verantwortlich sind, selbst bei hohen Anregungsleistungen nahezu ausgeschlossen. Im Vergleich zum Ensemble könnte die Ensembleverbreiterung für die verringerte Anzahl von gleichzeitig angeregten NPLs im beobachteten Subensemble reduziert sein. Somit könnte die Abweichung in beiden Fällen erklärt werden.



**Abbildung 7.54:** Verteilung der (a) spektralen Lage des Emissionsmaximums und (b) der Halbwertsbreite Banden der exzitonischen Emission von beugungsbegrenzten Bereichen einer Probe mit hoher Konzentration der NPLs aus der Charge **NPL-B** bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm.

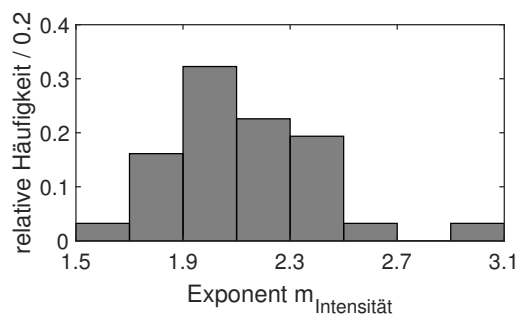
Für den Nachweis, dass die beobachtete Emission tatsächlich auf die Zweiphotonenabsorption zurückzuführen ist, wurde die Emissionsintensität einzelner beugungsbegrenzter Bereiche in Abhängigkeit von der Anregungsintensität ermittelt. Abbildung 7.55(a) zeigt eine Emissionsintensitätszeitspur, bei der an den durch vertikale Linien markierten Punkten jeweils die Anregungsintensität erhöht wurde. Hieran zeigt sich darüber hinaus, dass auch für die Proben mit hoher Konzentration ein Einfluss der intermittierenden Emissionsintensität nicht ausgeschlossen werden kann. Es ist zwar kein Photoblinken mit je einem einzigen an- und aus-Zustand zu erkennen, die Intensität weist jedoch sichtbare Fluktuationen auf. Auch für Bereiche ohne mehrere abgegrenzte Intensitätsniveaus, wie zum Beispiel im Bereich von 100 – 120 s in Abbildung 7.55(a), übersteigt die Varianz der Zählraten die für einen Poisson-Prozess erwartete Streuung um einen Faktor von  $\approx 3$  für den pro Anregungsintensitätsbereich separat berechneten Mittelwert. Ein solche Abweichung wurde in ähnlichem Ausmaß unabhängig von der Anregungsintensität für alle Anregungsintensitätsbereich und alle beugungsbegrenzten Bereiche beobachtet. Aufgrund der Unabhängigkeit dieser Fluktuationen von der Anregungsintensität kann jedoch für die beobachtete Anzahl von Emittoren von einer ausreichenden Mittelung ausgegangen werden. Ein Beispiel für die Emissionsintensität als Funktion der Anregungsintensität zeigt Ab-

bildung 7.55(b). Durch eine lineare Anpassung des Logarithmus beider Größen kann der Exponent des Potenzgesetz-Zusammenhangs als Steigung ermittelt werden (Abb. 7.55(c)).



**Abbildung 7.55:** (a) Gemessene PL-Intensitätszeitspur bei veränderlicher Anregungsintensität, (b) mittlere Intensität pro Zeitbereich konstanter Anregungsintensität und (c) lineare Anpassung der Logarithmen der Messgrößen für einen beugungsbegrenzten Bereich einer Probe der NPLs aus der Charge **NPL-B** mit hoher Konzentration bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm.

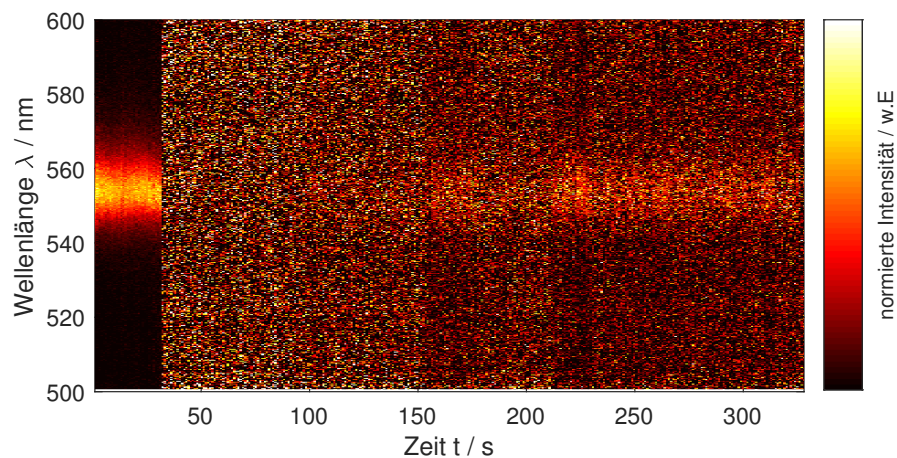
Die Verteilung der für verschiedene beugungsbegrenzte Bereiche ermittelten Exponenten der Abhängigkeit zwischen Anregungs- und Emissionsintensität  $m_{Intensität}$  ist in Abbildung 7.56 dargestellt. Es wurde ein Mittelwert von  $2.15 \pm 0.30$  erhalten, wobei alle Exponenten den für die Einphotonenabsorption zu erwartenden Wert von  $m_{Intensität} = 1$  signifikant übersteigen. Es kann somit das Vorliegen einer Zweiphotonenabsorption bestätigt werden. Die beobachteten Abweichungen vom erwarteten Exponenten von  $m_{Intensität} = 2$  sind vermutlich auf die intermittierende Emissionsintensität zurückzuführen.



**Abbildung 7.56:** Verteilung der Exponenten der Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsintensität für beugungsbegrenzte Bereiche einer Probe mit hoher Konzentration der NPLs aus der Charge **NPL-B** bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm.

Zur Beobachtung der Zweiphotonenabsorption einzelner NPLs wurde der experimentelle Aufbau **M-XV** eingesetzt und es wurden 20 einzelne NPLs der Probe **NPL-C** untersucht. Hierbei wurde neben der Anregung bei einer Wellenlänge von 785 nm für die Zweiphotonenabsorption auch eine Einphotonenanregung mit einer Wellenlänge von 488 nm eingesetzt. Letztere wurde zum Aufzeichnen der PL-Intensitätskarten sowie zum Beginn jeder Messung eingesetzt, um einzelne NPLs sowohl lateral als auch spektral zuverlässig zu identifizieren.

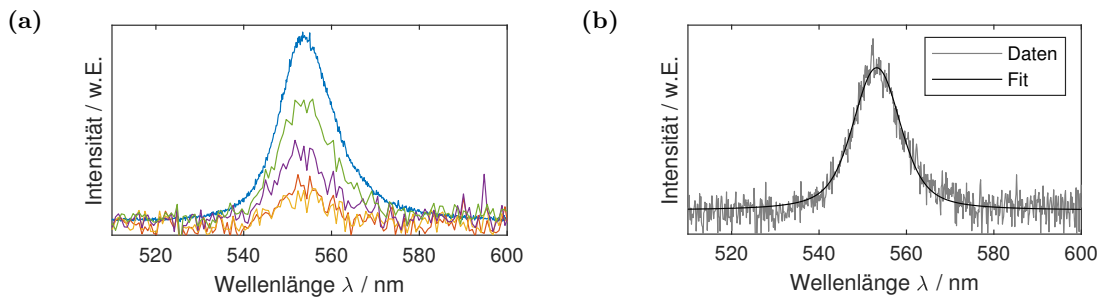
In Abbildung 7.57 ist eine Zeitserie von Emissionsspektren dargestellt, bei der die Anregungswellenlänge und -intensität während der Messung verändert wurden. Es zeigt sich das zu Beginn der Messung bei der Einphotonenanregung Emissionsspektren mit hohem SNR erhalten wurden. Bei geringer Anregungsintensität ist für die Zweiphotonenabsorption das Emissionsspektrum über dem Untergrund kaum zu erkennen und tritt erst bei höheren Anregungsintensitäten hervor. Das SNR der Einphotonenanregung kann jedoch auch für die höchste eingesetzte Anregungsintensität der Zweiphotonenanregung nicht erzielt werden.



**Abbildung 7.57:** Zeitserie von Emissionsspektren eines einzelnen NPLs der Probe **NPL-C**. Für die ersten 30 s wurde das NPL per Einphotonenabsorption mit einer Wellenlänge von 488 nm angeregt. Danach wurde die Anregungswellenlänge zu 785 nm geändert und sukzessive die Anregungsintensität nach je 60 s in vier Stufen erhöht. Für eine vergleichbare Darstellung wurden die einzelnen Spektren der Zeitserie bezüglich ihrer Gesamtintensität normiert.

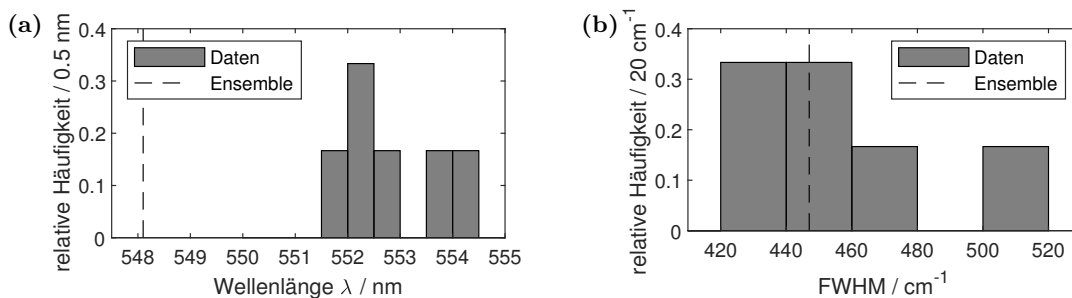
Aus der Zeitserie der Emissionsspektren wurde durch zeitliche Integration für jeden Wellenlängen- beziehungsweise Intensitätsbereich jeweils ein Emissionsspektrum ermittelt. Diese wurden für eine Vergleichbarkeit der Intensitäten bezüglich der Messdauer des jeweiligen Zeitbereichs normiert. Abbildung 7.58(a) zeigt die entsprechenden Spektren exemplarisch für ein NPL. Für einen Vergleich der spektralen Charakteristika zwischen den Messungen an der Probe mit hoher Konzentration, wurden die zeitlich integrierten Emissionsspektren mit einer Voigt-Verteilung angepasst, die bei der höchsten Anregungsintensität bei einer

Anregungswellenlänge von 785 nm gemessen wurden. Eine exemplarische Anpassung stellt Abbildung 7.58(b) dar.



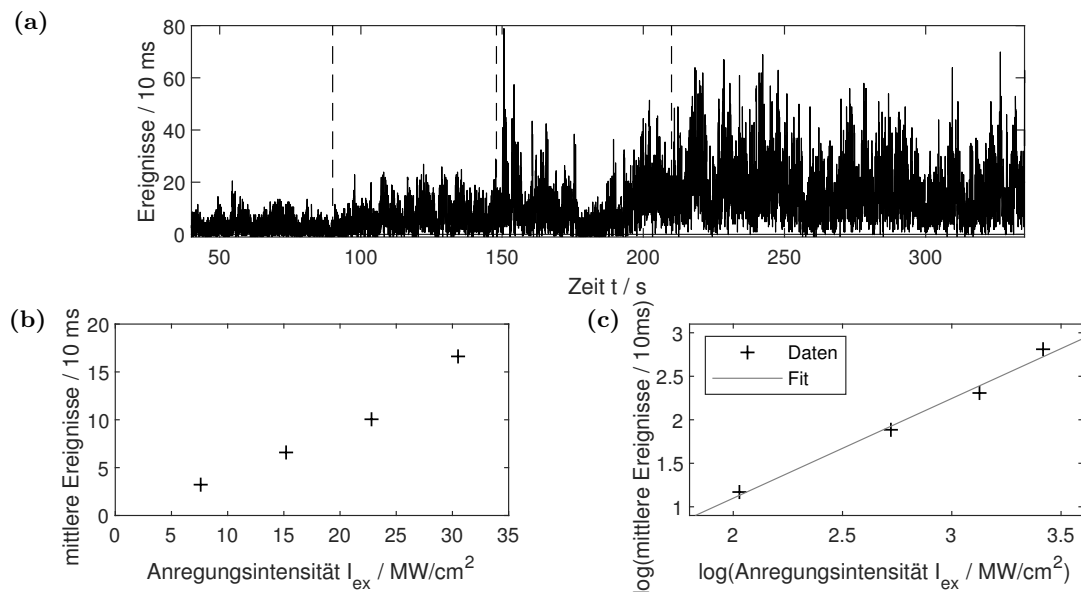
**Abbildung 7.58:** (a) Mittlere Emissionsspektren aus der Messung der Zeitphotonenabsorption eines einzelnen NPLs der Probe **NPL-C**. Das Spektrum nach Einphotonenanregung ( $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{ex}} = 10 \text{ kW/cm}^2$ , mit einem Faktor von 0.05 skaliert) ist in blau, die Spektren nach Zweiphotonenanregungen mit 785 nm bei verschiedenen Anregungsintensitäten sind in orange ( $I_{\text{ex}} = 7.6 \text{ kW/cm}^2$ ), gelb ( $I_{\text{ex}} = 15.2 \text{ kW/cm}^2$ ), lila ( $I_{\text{ex}} = 22.8 \text{ kW/cm}^2$ ) und grün ( $I_{\text{ex}} = 30.5 \text{ kW/cm}^2$ ) dargestellt. Bei den nach Zweiphotonenanregung erhaltenen Spektren sind jeweils 5 benachbarte Intensitätswerte gemittelt. Alle Spektren stammen dabei von selben NPL. Unter (b) ist das in (a) in grün dargestellte Emissionsspektrum nach Zweiphotonenanregung ohne Mittelung benachbarter Intensitätswerte aber mit Anpassung durch eine Voigt-Verteilung dargestellt.

Aus den Anpassungen der Emissionsspektren einzelner NPLs, die bei der Anregungswellenlänge von 785 nm erhalten wurden, wurden die Verteilungen der spektralen Lage des Emissionsmaximums sowie der Halbwertsbreite der exzitonischen Emissionsbande ermittelt (Abb. 7.59). Es wurde eine mittlere spektrale Lage des Emissionsmaximums von  $553 \pm 1 \text{ nm}$  sowie eine mittlere Halbwertsbreite von  $450 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt. Die Abweichungen zu den entsprechenden Messungen im Ensemble und bei einer Einphotonenanregung einzelner NPLs ( $\lambda_{\text{max}} = 552 \pm 15 \text{ nm}$ ,  $FWHM = 750 \pm 240 \text{ cm}^{-1}$ , Tab. B.4) sind hierbei wie bereits für die Probe mit hoher Konzentration durch die fehlende Ensembleverbreiterung sowie die geringere Anregungswahrscheinlichkeit für Biexzitonen zu erklären. Hinzu kommt ein erhöhter Fehler der Parametrisierung durch das deutlich reduzierte SNR.



**Abbildung 7.59:** Verteilungen der (a) spektralen Lage des Emissionsmaximums sowie der (b) Halbwertsbreite der exzitonischen Emissionsbanden einzelner NPLs der Probe **NPL-C** bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm und einer Anregungsintensität von  $30.5 \text{ MW/cm}^2$ .

Zum Nachweis der Zweiphotonenabsorption einzelner NPLs wurde erneut die Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsintensität ermittelt. Eine Beispiel dazu zeigt Abbildung 7.60. In der Emissionsintensitätszeitspur (Abb. 7.60(a)) zeigt sich deutlich der bereits diskutierte Einfluss der intermittierenden Emissionsintensität. Es ist somit eine deutlich erhöhte Unsicherheit bei der Bestimmung der mittleren Emissionsintensitäten zu erwarten.



**Abbildung 7.60:** (a) Messung einer PL-Intensitätszeitspur bei veränderlicher Anregungsintensität, (b) mittlere Intensität pro Zeitbereich konstanter Anregungsintensität und (c) linearer Anpassung der Logarithmen der Messgrößen für ein einzelnes NPL der Probe **NPL-C** bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm. Anhand der Anpassung (c) wurde für dieses Beispiel ein Exponent von 1.15 ermittelt.

Aufgrund der geringen Emissionsintensitäten konnte nur für 3 NPLs die Messung bei mehr als zwei verschiedenen Anregungsintensitäten durchgeführt werden. Hierbei wurden als Exponenten der Intensitätsabhängigkeit die Werte 1.04, 1.15 und 1.61 erhalten. Es zeigen sich somit mindestens zwei signifikant von 1 verschiedene Exponenten. Die Verringerung der Exponenten gegenüber dem erwarteten Wert von 2 ist möglicherweise auf den bereits diskutierten Einfluss der aus-Phasen auf die mittleren Emissionsintensitäten zurückzuführen. Im Rahmen dieser Einschränkung sowie der hohen erforderlichen Anregungsintensitäten können die erhaltenen Exponenten der Intensitätsabhängigkeit somit als starker Hinweis auf die Emission nach einer Zweiphotonenabsorption einzelner NPLs angesehen werden.

## 7.2.6 Kryogene Temperaturen

Einzelne NPLs und NPL-FS-Komplexe wurden ebenfalls bei einer Temperatur von 1.4 K in flüssigem Helium untersucht. Dazu wurden 104 reine NPLs der Probe **NPL-H** und

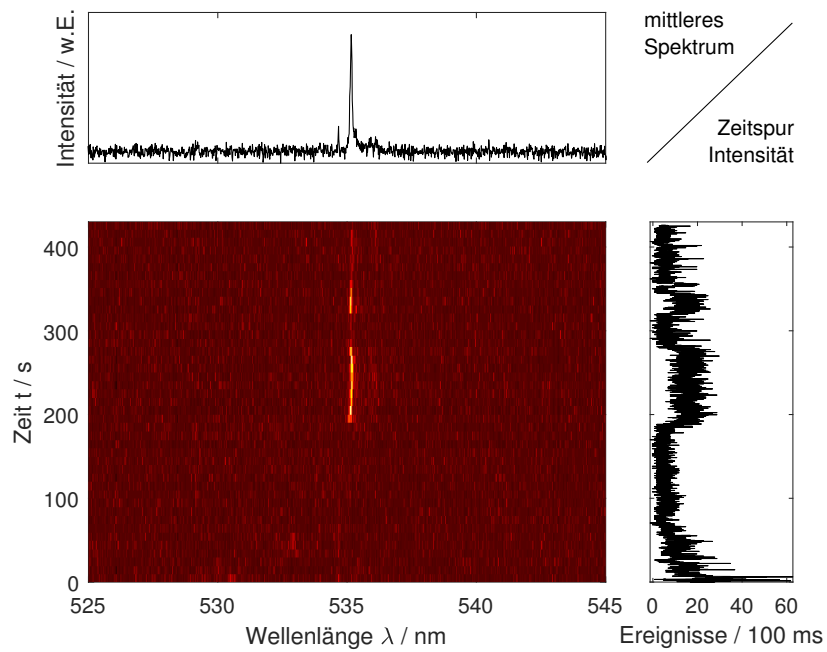
104 NPL-FS-Komplexe mit im Mittel 100 DC-PDI-Moleküle pro NPL, jeweils aus der Probe **NPL-I** mit dem experimentellen Aufbau **M-XIX** untersucht. Hierbei wurden sowohl Emissionsspektren als auch Anregungsspektren einzelner NPL beziehungsweise NPL-FS-Komplexe der jeweiligen Probe aufgezeichnet, wie im Folgenden dargestellt wird.

### 7.2.6.1 Emissionsspektren

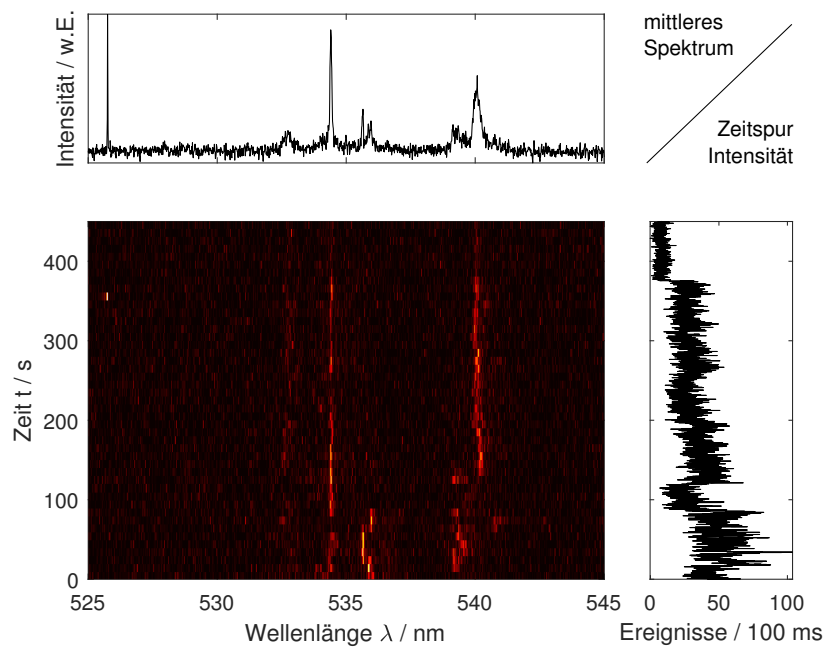
Es wurden zunächst Emissionsspektren von einzelnen reinen NPLs bei kryogenen Temperaturen ( $T = 1.4\text{ K}$ ) aufgezeichnet. Die Messung von Emissionsspektren wurde dabei für die drei Anregungsintensitäten  $0.13\text{ kW/cm}^2$ ,  $1.25\text{ kW/cm}^2$  und  $12.5\text{ kW/cm}^2$  jeweils bei einer Anregungswellenlänge von  $488\text{ nm}$  durchgeführt. In den Abbildung 7.61 – 7.64 sind Beispiele für die vier beobachteten charakteristischen Typen der Emissionsspektren dargestellt. In der Darstellung ist jeweils die Zeitserie der Emissionsspektren gezeigt, die mit einer Zeitauflösung von  $10\text{ s}$  aufgenommen wurden. Zusätzlich sind die gleichzeitig mit dem Einzelphotonendetektor aufgenommene Emissionsintensitätszeitspur rechts sowie das über die gesamte Messdauer integrierte Emissionsspektrum oben dargestellt. In Abbildung 7.61 ist ein Spektrum mit einer scharfen Emissionslinie dargestellt, deren spektrale Lage sich nur geringfügig mit der Zeit ändert. Es wurde jedoch eine intermittierende Intensität beobachtet, wie sie auch für alle anderen charakteristischen Typen (Abb. 7.62 – 7.64) auftritt. Für diesen Typ kann darüber hinaus die Phononenseitenbande als schwache, niederenergetische Flanke im Abstand von  $\approx 30\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden (Abb. 7.61). Abbildung 7.62 zeigt ein Spektrum mit mehreren Emissionslinien, die zumindest teilweise im Rahmen der Zeitauflösung gleichzeitig zur Emission des NPLs beitragen. Die in Abbildung 7.63 dargestellte Messung zeigt einen Typen mit mehreren Emissionslinien beziehungsweise -banden, die jedoch nicht gleichzeitig aktiv waren. Zwischen den verschiedenen Emissionslinien traten abrupte Sprünge auf, denen häufig, jedoch nicht immer, eine aus-Phase vorausging. Als vierter charakteristischer Typ trat eine breite Bande in den Emissionsspektren auf, wie in Abbildung 7.64 dargestellt.

Grundsätzlich ist bei kryogenen Temperaturen eine scharfe Exzitonen-Emissionslinie zu erwarten, wie sie auch für einen signifikanten Anteil der NPLs beobachtet wurden. Das Auftreten mehrerer Emissionslinien zur gleichen Zeit könnte auf das Vorliegen von Aggregaten mehrerer NPLs hinweisen. Dagegen spricht jedoch zum einen, dass bei identisch präparierten Proben für Messungen bei Raumtemperatur das Vorliegen von Aggregaten in fast allen Fällen sicher ausgeschlossen werden konnte. Zum anderen stieg der Anteil dieses charakteristischen Typs mit mehreren Emissionslinien (Abb. 7.62) unter den untersuchten NPLs mit der Anregungsintensität signifikant an, wie die Übersicht in Tabelle 7.16 zeigt. Diese Abhängigkeit weist darauf hin, dass tatsächlich einzelne NPLs beobachtet wurden, in denen mehrere Prozesse aktiv waren, die sich durch unterschiedliche Emissionslinien äußern. Der energetische Abstand zwischen den Linien liegt in einer Größenordnung, in



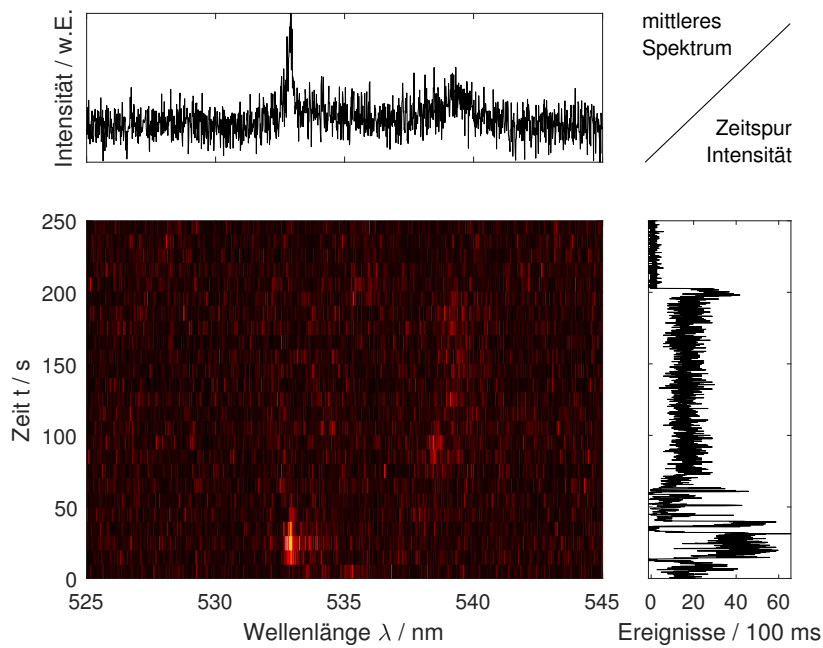


**Abbildung 7.61:** Emission mit scharfer Emissionslinie und sichtbarer Phononenseitenbande eines NPLs der Probe **NPL-H** bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm.

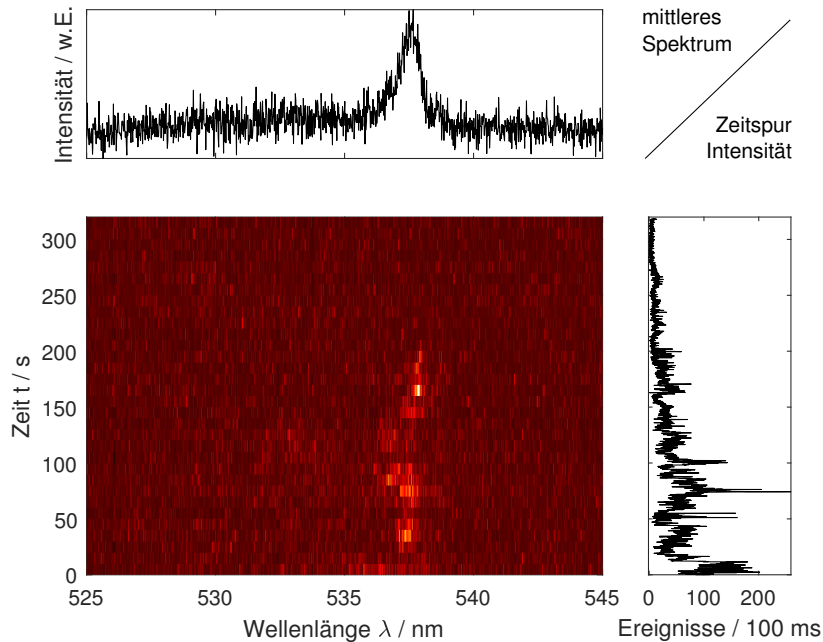


**Abbildung 7.62:** Emission mit mehreren gleichzeitig sichtbaren Emissionslinien eines NPLs der Probe **NPL-H** bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm.

der bei Raumtemperatur aufgrund der thermischen Verbeitung der Spektren höchstens



**Abbildung 7.63:** Emission mit sprunghafter Änderung der spektralen Lage der Emissionslinie eines NPLs der Probe **NPL-H** bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm.



**Abbildung 7.64:** Emission mit breiter Emissionsbande eines NPLs der Probe **NPL-H** bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm.

eine Bandenverbreiterung zu beobachten wäre. Diese wurde in Abhängigkeit von der Anregungsintensität auch tatsächlich beobachtet (s. 7.2.1).

Emissionsspektren mit abrupten spektralen Sprüngen könnten dadurch zustande kommen, dass sich die Energie des emittierenden Übergangs aufgrund der Wechselwirkung des Emitters mit der Umgebung ändert, was als spektrale Diffusion bezeichnet wird.[209][210] Unter Berücksichtigung des Vorliegens von Spektren mit mehreren Emissionslinien ist jedoch auch eine abrupte Änderung des aktuell dominierenden Emissionsprozesses möglich. So könnte zu Beispiel zunächst exzitonische Emission aufgetreten sein und dann die Emission von Trionen zum dominierenden Emissionsprozess geworden sein. Für die zweite Erklärung spricht, dass der Anteil von NPLs, die spektrale Sprünge aufweisen, mit der Anregungsintensität abnahm, während mehr Spektren mit mehreren gleichzeitig sichtbaren Emissionslinien auftraten, sodass ein Übergang von spektralen Sprüngen zu Spektren mit mehreren Emissionslinien möglich scheint (Tab. 7.16).

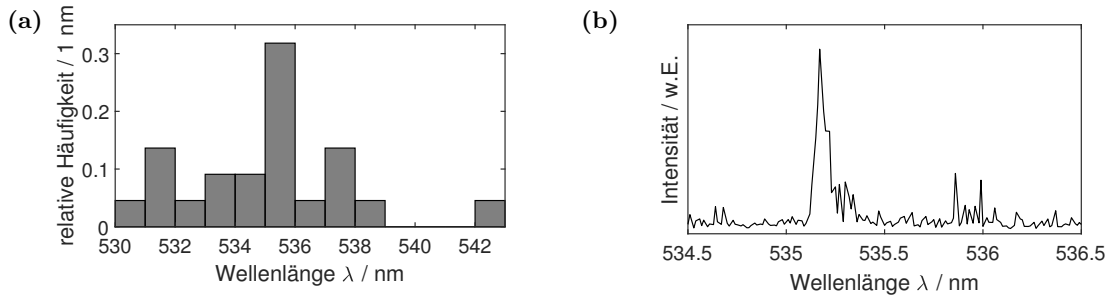
Verbreitete Emissionsspektren könnten ebenfalls dadurch erklärt werden, dass verschiedene Prozesse gleichzeitig oder in schnellem Wechsel zur Emission beitragen, wobei sich die Emissionsenergien in diesem Fall so wenig unterscheiden, dass nur eine einzelne verbreitete Emissionsbande beobachtet wird. Ebenfalls möglich ist, dass trotz der kryogenen Temperaturen eine Kopplung zwischen einzelne NPLs und den akustischen Phononen der Matrix auftritt, sodass dies zu einer Verbreiterung der Emissionsspektren führt. Für eine Verbreiterung aufgrund einer Wechselwirkung mit der Matrix spricht das Fehlen einer Abhängigkeit von der Anregungsintensität, wie Tabelle 7.16 zeigt.

**Tabelle 7.16:** Anteil der charakteristischen Typen der Emission für einzelne NPLs der Probe **NPL-H** in Abhängigkeit von der Anregungsintensität. Die Unterscheidung zwischen dem Vorliegen von spektralen Sprüngen und dem simultanen Auftreten mehrerer Emissionslinien war nur auf der Skala der Zeitaufösung der Spektrenserien (10 s) möglich.

Typ	Anregungsintensität $I_{\text{ex}}/\text{kW}/\text{cm}^2$		
	0.13	1.25	12.5
scharfe Emissionslinie	40%	21%	13%
mehrere Emissionslinien	16%	21%	50%
spektrale Sprünge	13%	7%	0%
breite Emissionsbande	31%	50%	38%

Für alle Emissionsspektren mit einer scharfen Emissionslinie wurde die spektrale Lage des Emissionsmaximums bestimmt. In Abbildung 7.65(a) ist die Verteilung dieser spektralen Lagen für die Messungen bei einer Anregungsintensität von  $0.13 \text{ kW}/\text{cm}^2$  dargestellt. Es wurde ein Mittelwert von  $535 \pm 3 \text{ nm}$  für diese Verteilung erhalten. Bei einer Anregungsintensität von  $1.25 \text{ kW}/\text{cm}^2$  wurde ein Mittelwert von  $535 \pm 6 \text{ nm}$  und für  $12.5 \text{ kW}/\text{cm}^2$  von  $537 \pm 6 \text{ nm}$  ermittelt. Für die hier untersuchten reinen NPLs wurde somit bei allen Anregungsleistungen einen hypsochrome Verschiebung der spektralen Lage gegenüber

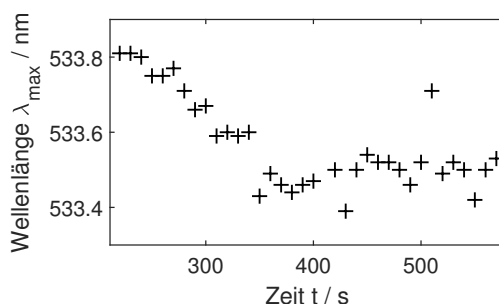
der Emission bei Raumtemperatur beobachtet, wie sie auch in der Literatur in gleichem Ausmaß beschriebene ist.[211] Gleichzeitig kann aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens des eingesetzten Spektrographen keine aussagefähige Halbwertsbreite der beobachteten exzitonischen Emissionsbanden bestimmt werden, wie die Vergrößerung eines Emissionsspektrum in Abbildung 7.65**(b)** zeigt.



**Abbildung 7.65:** Spektrale Charakteristika der Emission einzelner NPLs der Probe **NPL-H** bei einer Anregungsintensität von  $0.13 \text{ kW/cm}^2$ . Während für **(a)** die spektrale Lage der Emissionsmaxima eine Verteilung ermittelt werden konnte, waren **(b)** die Emissionsspektren auflösungslimitiert, sodass die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden nicht physikalisch sinnvoll ermittelt und durch keine Verteilung ausgewertet werden konnten.

Für die Aufnahme von Anregungsspektren ist typischerweise eine über einen längeren Zeitraum stabile spektrale Lage der scharfen Emissionslinien erforderlich. Gleichzeitig wurden jedoch für die Emissionsspektren bereits signifikante dynamische Prozesse beobachtet. Deshalb wurde für die scharfen Emissionslinien der Grad der spektralen Diffusion, also die zeitliche Veränderung der spektralen Lage einer Emissionslinie, charakterisiert. Dazu wurde für alle Spektrenserien, die jeweils einzelne scharfe Emissionslinien in mindestens drei aufeinanderfolgenden Emissionsspektren der Zeitserie aufwiesen, die Position des Maximums der Linie ermittelt. Einen charakteristischen Zeitverlauf zeigt Abbildung 7.66. Und solche Zeitverläufe zu charakterisieren, wurde die Standardabweichung aller bestimmten spektralen Positionen berechnet. Für die Anregungsintensität von  $0.13 \text{ kW/cm}^2$  konnte so für 5 reine NPLs das Ausmaß der spektralen Diffusion bestimmt werden. Dieses beträgt im Mittel  $2.4 \pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ . Bei der Anregungsintensität von  $1.25 \text{ kW/cm}^2$  konnten 2 Spektrenserien ausgewertet werden, wobei Standardabweichungen der spektralen Lage von  $19 \text{ cm}^{-1}$  und  $64 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt wurden. Für die höchste Anregungsintensität von  $12.5 \text{ kW/cm}^2$  war keine scharfe Emissionslinie lang genug stabil, um die spektrale Diffusion zu charakterisieren.

Die spektrale Diffusion stellt somit für einzelne reine NPLs einen signifikanten Einflussfaktor auf die Emissionsspektren bei kryogenen Temperaturen dar. Für die Fälle, in denen die spektrale Diffusion quantifiziert werden konnte, zeichnet sich eine Zunahme der Häufigkeit sowie der Amplitude mit der Anregungsintensität ab. Dies stellt insbesondere eine Einschränkung für die Messung von Anregungsspektren dar, für deren Aufzeichnung über



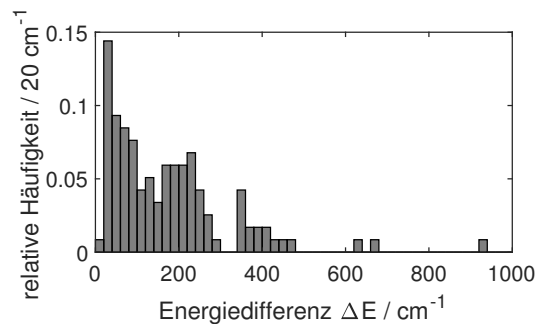
**Abbildung 7.66:** Exemplarischer Verlauf der spektralen Lage des Emissionsmaximums eines einzelnen reinen NPLs der Probe **NPL-H** mit scharfer Emissionslinie bei kryogenen Temperaturen. Die Änderung der Lage des Emissionsmaximums durch spektrale Diffusion ist deutlich zu erkennen.

einen längeren Zeitraum stabile Absorptions- und somit auch Emissionslinien in der Regel erforderlich sind.

Das Auftreten mehrerer Emissionsbanden bei kryogenen Temperaturen wird in der Literatur für verschiedene NPLs beschrieben und mit verschiedenen Prozessen assoziiert. Zunächst wird neben der akustischen Phononenseitenbande bei  $30 \text{ cm}^{-1}$  auch eine optische Phononenseitenbande mit einem Energieabstand von  $200 \text{ cm}^{-1}$  beschrieben.[211][212] Beide Phononenseitenbanden sind jedoch breit und können dementsprechend Emissionsspektren mit mehreren scharfen Emissionslinien nicht erklären. Dass die optische Phononenseitenbande nicht beobachtet wurde, ist möglicherweise auf die Abhängigkeit von deren Intensität von der lateralen Dimension der NPLs zurückzuführen. Für die hier untersuchten NPLs ist nach der Arbeit von Scott *et al.*[213] mit einer geringen Intensität der Bande zu rechnen. Im energetischen Bereich der akustischen Phononenseitenbande wird auch die Aufspaltung zwischen so genannten hellen und dunklen Exzitonen mit  $26 - 32 \text{ cm}^{-1}$  erwartet, womit verschiedene elektronische Zustände beschrieben werden. Bei kryogenen Temperatur wird jedoch nur die Emission des optisch aktiven hellen Exzitons erwartet.[211] Von Diroll *et al.*[214] werden Excimere in Stapeln von NPLs beschrieben, deren Emissionsbande einen Abstand von  $275 \text{ cm}^{-1}$  zur Emission der Exzitonen aufweist.[215] Ein weiterer Prozess, der zum Auftreten von mehreren Emissionslinien führt, ist die Bildung von Trionen, also Exzitonen mit einem weiteren positiven oder negativen Ladungsträger. Von Peng *et al.*[216] wird jeweils ein Energieabstand von der Exzitonenbande von  $48 \text{ cm}^{-1}$  für die positiven Trionen und von  $97 \text{ cm}^{-1}$  für die negativen Trionen beschrieben. Insbesondere in Verbindung mit dem so genannten *electron-shakeup*, bei dem eine Anregung von Elektronen bei der Relaxation der Trionen auftritt, werden Emissionsspektren mit mehr als zwei Emissionslinien beobachtet, wobei charakteristische Energieabstände von  $81 \text{ cm}^{-1}$  und  $161 \text{ cm}^{-1}$  in Kern-Schale-NPLs mit 4 Monolagen Dicke beobachtet werden.[212] Für unbeschichtete NPLs gleicher Dicke wird für Trionen sogar ein Energieabstand von  $226 \text{ cm}^{-1}$  beschrieben.[217] Für Biexzitonen, die bereits bei Raumtemperatur

beobachtet wurden (s. 7.2.4), wird theoretisch zwar eine einfache Bildung bei kryogenen Temperaturen erwartet, allerdings wird zumindest für Kern-Schale-NPLs keine zusätzliche Emissionsbande beschrieben.[208][218]

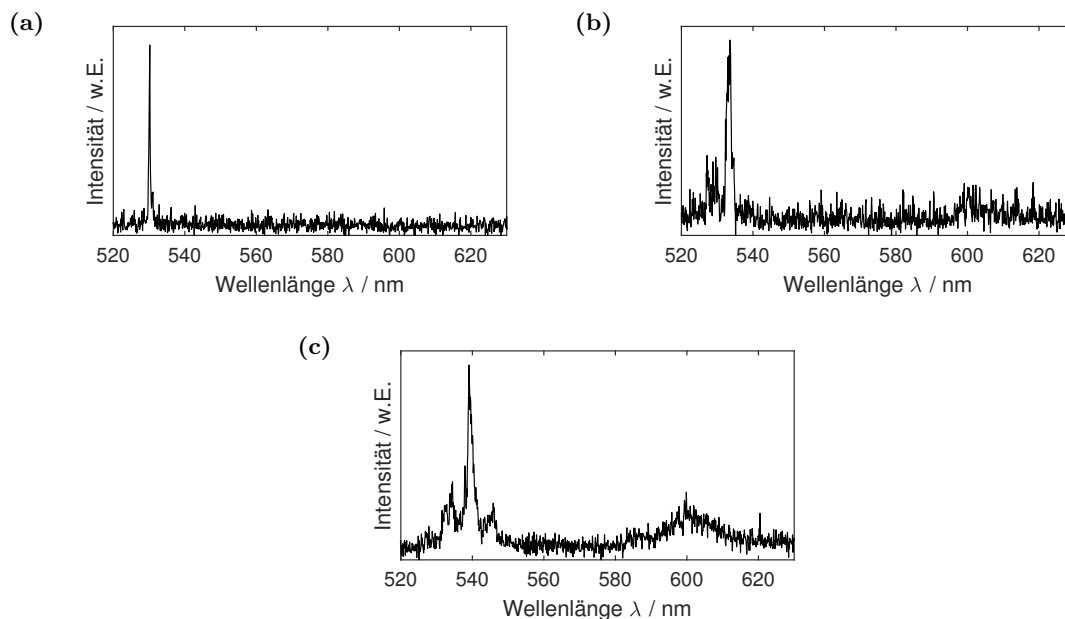
Da sich die verschiedenen beschriebenen Prozesse durch charakteristische Energieabstände zwischen den Emissionslinien auszeichnen, wurden zur Interpretation der beobachteten Emissionsspektren mit mehreren Emissionslinien die Energiedifferenzen zwischen allen Emissionslinien dieser Spektren bestimmt. Für diese wurde die Verteilung in Abbildung 7.67 mit einem mittleren Energieabstand von  $170 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Tatsächlich kann die Verteilung jedoch als bimodal interpretiert werden. So konnte eine Subpopulation im Bereich von  $20 - 100 \text{ cm}^{-1}$  und eine weitere im Bereich von  $140 - 280 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden. Zusätzlich traten vereinzelt noch höhere Energiedifferenzen auf. Die Subpopulationen passen zu den erwarteten Energien für die Bildung von Trionen mit und ohne electron-shakeup. Für diese Interpretation spricht auch, dass für Excimere nicht mehr als zwei Emissionslinien zu erwarten sind. Höhere Energiedifferenzen können möglicherweise auf tatsächliche spektrale Sprünge zurückgeführt werden, bei denen sich auch die Energie der Emission der Exzitonen verändert. Die Erzeugung von Biexzitonen steht möglicherweise in Verbindung mit der Bildung von Trionen, da durch eine zusätzliche Anregung weitere bewegliche Ladungsträger in den NPLs erzeugt werden, was die Trionenbildung begünstigen könnte und somit die Abhängigkeit der Anteile der verschiedenen Spektrentypen von der Anregungsintensität erklären könnte und gleichzeitig mit der Beobachtung der effizienten Bildung von Biexzitonen bei Raumtemperatur korrespondiert.



**Abbildung 7.67:** Verteilung der energetischen Abstände zwischen den einzelnen Emissionslinien der Emissionsspektren einzelner NPLs der Probe **NPL-H**, die mehrere gleichzeitig aktive Emissionslinien aufweisen.

NPL-FS-Komplexe der Probe **NPL-I** mit im Mittel 100 DC-PDI-Molekülen pro NPL wurden bei kryogenen Temperaturen und einer Anregungswellenlänge von 488 nm nur mit einer Anregungsintensität von  $0.13 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Auch für diese wurden die vier verschiedenen charakteristischen Typen von Emissionsspektren beobachtet. Es traten für 43% der Komplexe scharfe Emissionslinien, für 28% mehrere Emissionslinien, für 15% spektrale Sprünge und für 18% breite Emissionsbanden auf. Zusätzlich wurde in den Emissionsspektren eine Emissionsbande im Spektralbereich um 600 nm beobachtet, die

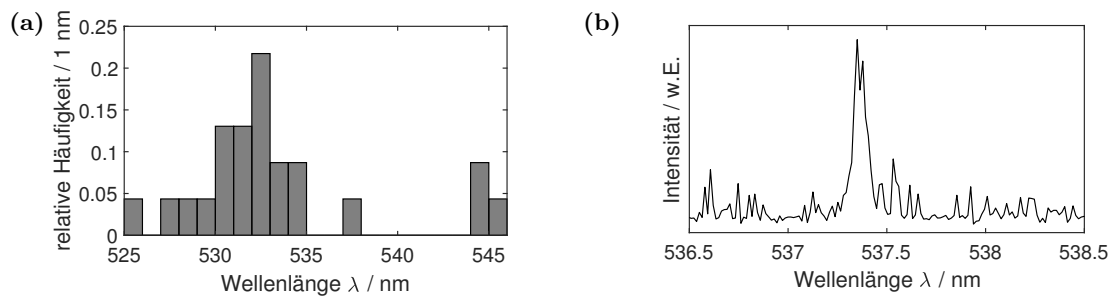
der Emission der Farbstoffmoleküle zugeordnet werden kann. Diese war jedoch nicht in allen Fällen deutlich sichtbar, wie die Beispiele in Abbildung 7.68 illustrieren. In keinem Fall wurden scharfe Emissionslinien der Farbstoffemission beobachtet. Das Vorliegen einer breiten Emissionsbande kann auf die hohe Anzahl von Farbstoffmolekülen auf einem einzelnen NPLs zurückgeführt werden. Aufgrund der Breite der Bande ist davon auszugehen, dass die Farbstoffemission in den meisten Fällen vorlag, jedoch aufgrund des SNRs kaum vom Untergrund unterschieden werden konnte.



**Abbildung 7.68:** Zeitliches Integral der Emissionsspektren einzelner NPL-FS-Komplexe mit 100 DC-PDI-Molekülen pro NPL der Probe **NPL-I** bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm. Es wurde die Emission von DC-PDI in verschiedener Intensität in den Emissionsspektren beobachtet. Beispiel **(a)** zeigt keine, **(b)** eine schwache und **(c)** eine deutliche Emissionsbande der Farbstoffe.

Auch für die Komplexe wurde anhand der Emissionsspektren mit scharfen Emissionslinien die Verteilung der spektralen Lage der Emissionsmaxima ermittelt (Abb. 7.69**(a)**). Mit einem Mittelwert von  $533 \pm 5$  nm ist der ermittelte Wert mit dem der reinen NPLs kompatibel. Wie das Emissionsspektrum in Abbildung 7.69**(b)** zeigt, konnte aufgrund des auflösungsbegrenzten Emissionsbanden auch hier die Halbwertsbreite der exzitonischen Emissionsbande nicht analysiert werden, wodurch eine Bestimmung der Energietransfereffizienz auf Basis der Linienbreiten nicht möglich war. Ebenso konnten die Emissionsintensität sowie die spektrale Lage der Farbstoffemission aufgrund des SNR nicht zuverlässig statistisch ausgewertet werden. Für die NPL-FS-Komplexe wurde jedoch auch die spektrale Diffusion charakterisiert. Diesbezüglich konnten 4 Spektren ausgewertet werden, wobei die mittlere Standardabweichung der spektralen Lage von  $4 \pm 1$  nm<sup>-1</sup> erhalten wurde. Durch die Farbstoffmoleküle wurde somit kein signifikanter Einfluss auf die spektralen Charakteristika der exzitonischen Emission der NPLs in den Komplexen beobachtet. Eine etwaige Verbreiterung der Emissionslinie aufgrund der durch den Energietransfer verringerten Le-

benszeit der Exzitonen kann durch die begrenzte Auflösung der Emissionsspektren sowie die starke spektrale Diffusion nicht nachgewiesen oder ausgeschlossen werden.



**Abbildung 7.69:** Spektrale Charakteristika der Emission einzelner NPL-FS-Komplexe mit 100 DC-PDI-Molekülen pro NPL der Probe **NPL-I**. Während für (a) die spektrale Lage der Emissionsmaxima der exzitonischen Emission eine Verteilung ermittelt werden konnte, waren (b) die Emissionsspektren auflösungslimitiert, sodass die Halbwertsbreiten der exzitonischen Emissionsbanden nicht physikalisch sinnvoll ermittelt werden konnten.

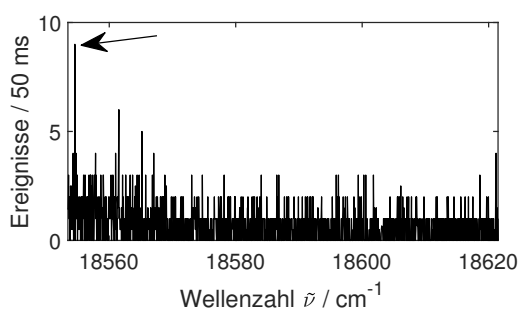
### 7.2.6.2 Anregungsspektren

Zur Bestimmung der Linienbreite der Absorption einzelner NPLs kann die Aufnahme von Anregungsspektren durchgeführt werden, insbesondere da für die Emissionsspektren einzelner NPLs nur auflösungsbegrenzte Emissionslinien beobachtet wurden (s. 7.2.6.1). Für einzelne reine NPLs ist dabei die Detektion der Emission nur anhand der Phononenseitenbanden möglich. Da diese in den Emissionsspektren schwach oder gar nicht beobachtet wurden (s. 7.2.6.1) sowie einen geringen Energieabstand zur exzitonischen Emissionsbande aufweisen, ist die Aufnahme von Anregungsspektren entsprechend limitiert. Insbesondere bei einer Erhöhung der Anregungsintensität, die für ein ausreichendes Signal notwendig ist, wird eine höhere Instabilität der spektralen Lage der Linien erwartet.

Es konnte für die reinen NPLs nur ein Anregungsspektrum erhalten werden, für das ein Signal über den Untergrund beobachtet wurde (Abb. 7.70). Selbst bei der hierbei eingesetzten äußerst geringen Anregungsintensität wurde keine vollständige Linie im Anregungsspektrum erhalten, sondern lediglich ein Aufblinken der Emission beobachtet. Dies wird darauf zurückgeführt, dass dann die Anregungswellenlänge die Absorptionslinie des NPLs in Resonanz sind. In diesem kurzen Zeitraum war die Emission zu sehen. Durch die spektrale Diffusion wurde jedoch ein Scan über die gesamte Absorptionslinie verhindert und die beobachtete Emission verschwand wieder.

Für die NPL-FS-Komplexe sollte in Gegensatz zu den reinen NPLs jedoch auch eine Messung von Anregungsspektren anhand der Detektion der Emission der Farbstoffmoleküle möglich sein, sodass die Detektion in einem festen Wellenlängenbereich durchgeführt werden kann, der klar von der spektralen Lage der exzitonischen Emissionslinien der NPLs





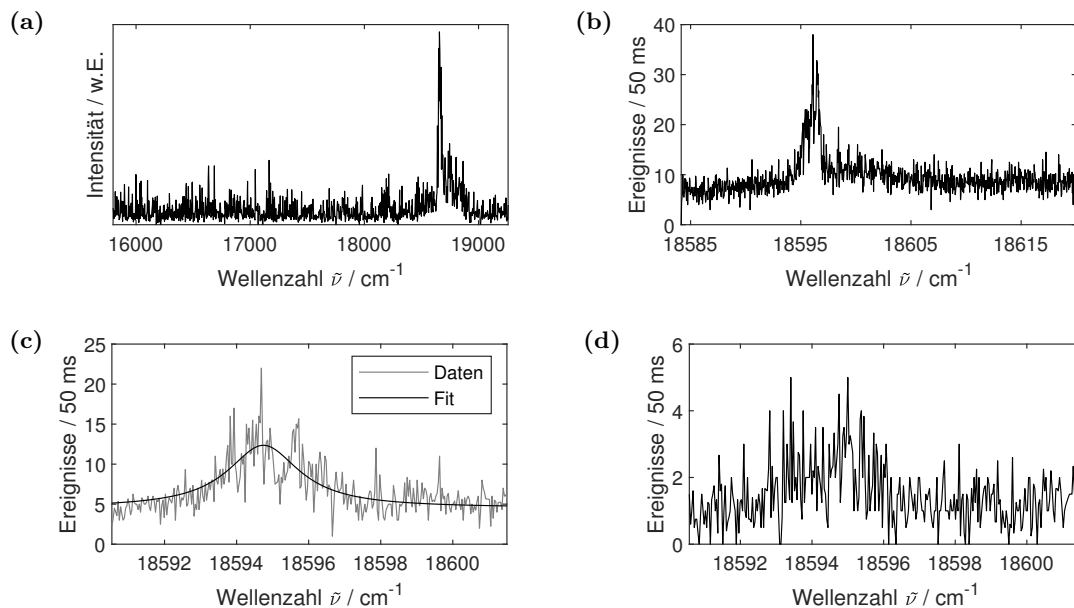
**Abbildung 7.70:** Anregungsspektrum eines einzelnen reinen NPLs der Probe **NPL-H** bei einer Anregungsintensität von  $I_{\text{ex}} = 0.96 \text{ mW/cm}^2$ . Es ist nur ein kurzes Auftreten von Emission über dem Untergrund sichtbar (Pfeil), wobei im Gegensatz zu den Abbildungen 7.71 und 7.72 kein Linienprofil erkennbar ist.

getrennt ist. Gleichzeitig wird eine höhere Emissionsintensität von den Farbstoffmolekülen als von den Phononenseitenbanden erwartet. Tatsächlich konnten in mehreren Fällen Anregungsspektren für die NPL-FS-Komplexe ermittelt werden, wobei bei einer Wiederholung der Messung an einem Komplex reproduzierbare Anregungsspektren erhalten wurden. In den Abbildung 7.71 und 7.72 sind zwei Beispiele dargestellt, bei denen zunächst das Emissionsspektrum des jeweiligen Komplexes abgebildet ist und darauffolgend mehrere Anregungsspektren mit verschiedenen spektralen Messbereichen, Auflösungen sowie Anregungsintensitäten.

Für das Beispiel in Abbildung 7.71 wurde eine Bande mit stabiler spektraler Lage in den Anregungsspektren beobachtet. In den Anregungsspektren wurden jedoch nur stark verrauschte Linie erhalten. Darüber hinaus ist insbesondere im Anregungsspektrum in Abbildung 7.71(c) der Einfluss der spektralen Diffusion sichtbar, der zu einer Segmentierung der Absorptionsbande führte. Eine solche Segmentierung wurde für alle Anregungsspektren beobachtet und deutet darauf hin, dass die spektrale Diffusion für die verrauschten und segmentierten Linien in den gemessenen Anregungsspektren verantwortlich ist.

Das Beispiel in Abbildung 7.72 zeigt, dass trotz des konstanten spektralen Bereichs, in dem die Anregung möglich ist, signifikante Sprünge der Lage der beobachteten Absorptionsbande auftraten, sodass sich die in aufeinanderfolgenden Messungen erhaltenen Banden in den Anregungsspektren zum Teil nicht überlagern.

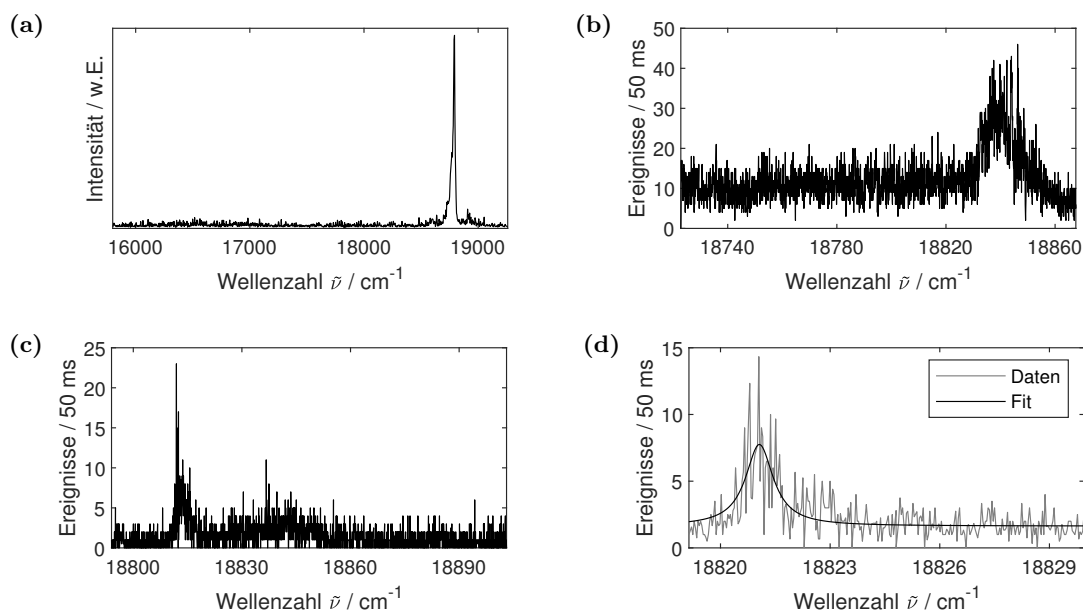
Es waren für zwei der gemessenen Anregungsspektren Anpassungen mit Lorentzkurven möglich (Abb. 7.71(c) und Abb. 7.72(d)). Die durch die Anpassung ermittelten Halbwertsbreiten von  $2.43 \text{ cm}^{-1}$  und  $0.92 \text{ cm}^{-1}$  korrespondieren zu Lebenszeiten von 2.2 ps beziehungsweise 5.8 ps. Von Tessier *et al.*[58] wurden bei ähnlichen experimentellen Bedingungen Lebenszeiten von 200 – 300 ps erhalten, wobei die Verkürzung der Lebenszeit gegenüber Messungen bei Raumtemperatur auf die so genannte *Giant Oscillator Strength* zurückgeführt wird. Aufgrund der bei Raumtemperatur beobachteten Energietransfereffi-



**Abbildung 7.71:** (a) Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.13 \text{ kW/cm}^2$ ) sowie (b) – (d) Anregungsspektren eines einzelnen NPL-FS-Komplexes mit 100 DC-PDI-Molekülen pro NPLs aus der Probe **NPL-I**. Die Anregungsspektren wurden mit unterschiedlichen Anregungsintensitäten aufgenommen ((b)  $9.6 \text{ W/cm}^2$ , (c)  $4.8 \text{ W/cm}^2$  und (d)  $0.96 \text{ W/cm}^2$ ). Die spektrale Lage des höchsten Intensitätswerts variiert zwischen den Messungen und liegt bei (a)  $18657 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $18696 \text{ cm}^{-1}$ , (c)  $18694 \text{ cm}^{-1}$  und (d)  $18694 \text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum in (c) wurde darüber hinaus mit einer Lorentzkurve angepasst, wobei eine *FWHM* der Bande von  $2.43 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt wurde.

zienen (s. 7.2.1 und 7.2.3) ist es unwahrscheinlich, dass die hier beobachtete Verbreiterung der Absorptionslinien in den Anregungsspektren auf eine sehr kurze Energietransferzeit zurückzuführen ist, die die Linienbreiten bestimmt. Somit scheint die spektrale Diffusion die beobachteten Linienbreiten- und Formen zu dominieren, sodass deren Interpretation bezüglich der Lebenszeiten von Relaxationsprozessen nicht sinnvoll erscheint.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass anhand der Farbstoffemission Anregungsspektren der NPLs mit ausreichender Intensität aufgenommen werden können. Für eine weiterführende Analyse muss jedoch zunächst die Ursache der starken spektralen Diffusion geklärt werden. Nur durch die Unterdrückung der spektralen Diffusion können Anregungsspektren erhalten werden, anhand derer Linienbreiten sicher und reproduzierbar bestimmt werden können und die somit auch Rückschlüsse auf den Energietransfer zwischen NPLs und Farbstoffmolekülen zulassen.



**Abbildung 7.72:** (a) Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.13 \text{ kW/cm}^2$ ) sowie (b) – (d) Anregungsspektren eines einzelnen NPL-FS-Komplexes mit 100 DC-PDI-Molekülen pro NPLs aus der Probe **NPL-I**. Die Anregungsspektren wurden mit unterschiedlichen Anregungsintensitäten aufgenommen ((b)  $9.6 \text{ W/cm}^2$  sowie (c) und (d)  $0.96 \text{ W/cm}^2$ ). Die spektrale Lage des höchsten Intensitätswerts variiert zwischen den Messungen und liegt bei (a)  $18793 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $18840 \text{ cm}^{-1}$ , (c)  $18811 \text{ cm}^{-1}$  und (d)  $18821 \text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum in (d) wurde darüber hinaus mit einer Lorentzkurve angepasst, wobei eine  $FWHM$  der Bande von  $0.92 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt wurde.



Die Ergebnisse der Untersuchungen von NPB-dotierten PO-T2T-Filmen, die eine prototypische Struktur zur Nutzung von Triplett-Anregungen in organischen Leuchtdioden darstellen, werden in diesem Kapitel vorgestellt. Es wurden Filme mit einem molarem Anteil von 0.10% der NPB-Dotierungsmoleküle untersucht (s. 4.4). Zuerst werden die Ergebnisse der spektralen Charakterisierung sowie der Messung der PL-Zerfallskurven der Filme im Ensemble diskutiert. Als Ensemble wird in diesem Zusammenhang eine Messung mit Mittelung über einen makroskopischen Bereich eines Films bezeichnet. Darauf folgend werden die Ergebnisse der mikroskopischen orts aufgelösten Untersuchung der Filme vorgestellt. Hierbei wird zunächst die lokale Variation der PL-Intensität diskutiert. Danach werden sowohl die spektralen Charakteristika der PL als auch die Untersuchung der PL-Lebenszeiten vorgestellt. Abschließend wird die Variation der Filmeigenschaften durch Tempern bei verschiedenen Temperaturen beschrieben.

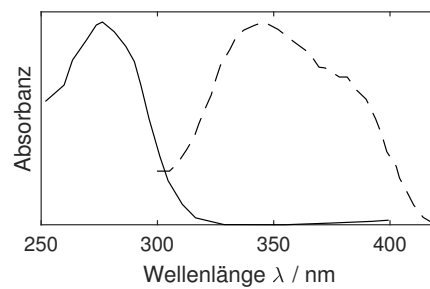
## 8.1 Spektroskopische Ensemblecharakterisierung

Zur Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften im Ensemble wurden PL-Spektren eines Films aufgenommen. Die Aufnahme von Absorptionsspektren war aufgrund der Probenstruktur nicht möglich. Es wurden auch Lebenszeiten der verschiedenen photophysikalisch aktiven Spezies in den Filmen ermittelt. Die eingesetzten experimentellen Aufbauten sind unter 3.1 beschrieben. Die Ergebnisse dieser Messungen sowie deren Zuordnung zu den aktiven Spezies durch den Vergleich mit der Literatur werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

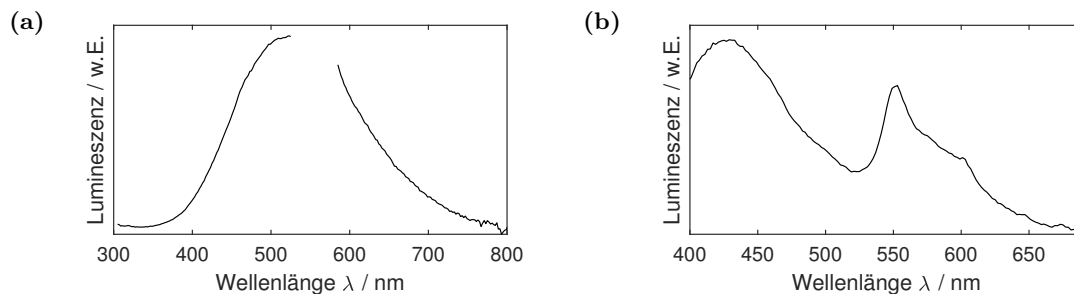
### 8.1.1 Spektrale Charakterisierung

Aufgrund der gekapselten Struktur der Proben mit einem Substrat sowie einer Abdeckung aus Borosilikatglas (s. 4.4) konnten mit einem herkömmlichen Absorptionsspektrometer keine quantitativen Absorptionsspektren aufgenommen werden. Sowohl die Absorption der beiden Glassubstrate, die insbesondere im ultravioletten Spektralbereich auftrat, als

auch durch diese verursachte Reflexionseffekte und dadurch auftretende Interferenzphänomene verhinderten eine sinnvolle Messung. Zusätzlich ist die Schichtdicke der Probe mit wenigen Nanometern deutlich geringer als typischerweise untersuchte Schichtdicken im Mikrometer- bis Millimeterbereich, sodass die Absorbanz der Probe vergleichsweise gering ist. Aus diesem Grund wurden die Absorptionsspektren dickerer Filme der reinen Substanzen NPB und PO-T2T aus der Literatur (Abb. 8.1) als Grundlage für eine selektive Anregung der einzelnen Komponenten in PL-Messungen herangezogen. Hiernach kann PO-T2T selektiv bei Wellenlängen  $< 300$  nm angeregt werden. Das Absorptionsmaximum der Absorptionsbande liegt bei 276 nm. NPB ist im Bereich von 330 – 410 nm mit einem Absorptionsmaximum bei 346 nm selektiv anregbar (Tab. 8.1).[134][219]



**Abbildung 8.1:** Normierte Absorptionsspektren von reinen NPB- (gestrichelte Linie, nach [134]) beziehungsweise PO-T2T-Filmen (durchgezogene Linie, nach [219]).

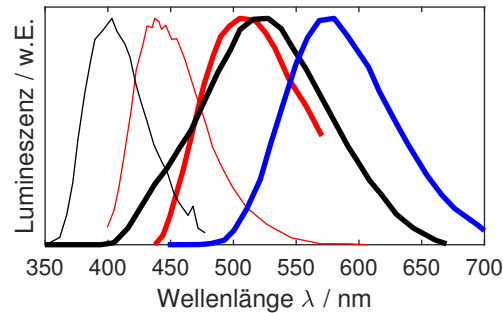


**Abbildung 8.2:** PL-Spektren der NPB-dotierten PO-T2T-Filme bei selektiver Anregung von (a) PO-T2T mit  $\lambda_{ex} = 280$  nm und (b) NPB mit  $\lambda_{ex} = 370$  nm. Der fehlende Spektralbereich bei (a) wird durch die Detektion der Anregungswellenlänge in zweiter Ordnung des Gitters im Spektrometer überstrahlt.

Entsprechend der Absorptionsspektren (Abb. 8.1) wurden PL-Spektren der mit NPB dotierten PO-T2T-Filme bei den Anregungswellenlängen 280 nm und 370 nm aufgenommen. Aufgrund der geringen Filmstärke und der Reflektivität der Glassubstrate, woraus eine starke Winkelabhängigkeit der Anregungsstärke resultierte, ist auch für die PL-Spektren nur eine qualitative Auswertung möglich. In Abbildung 8.2 sind die gemessenen PL-Spektren dargestellt.

Die Zuordnung der detektierten Emissionsbanden kann durch Vergleich mit den bekannten PL-Spektren der potentiell emittierenden Spezies in den NPB-dotierten PO-T2T-Filmen

erfolgen, welche in Abbildung 8.3 dargestellt sind. Durch Untersuchung reiner Filme von NPB und PO-T2T sind die PL-Spektren der jeweiligen molekularen Spezies ebenso wie die der Excimere beider Moleküle bekannt. Die Untersuchung eines Films einer Mischung von NPB und PO-T2T im Verhältnis 1:1 liefert auch ein PL-Spektrum des NPB:PO-T2T-Exciplexes. Die jeweiligen spektralen Maxima und Halbwertsbreiten sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.[72][134][219][220]



**Abbildung 8.3:** Normierte PL-Spektren von Monomeren (dünn) und Excimeren (dick) von reinen NPB- (rot, nach [134] und [219]) beziehungsweise PO-T2T-Filmen (schwarz, nach [220]) sowie PL-Spektrum von NPB:PO-T2T-Exciplexen eines Films einer 1:1-Mischung von NPB und PO-T2T (dick, blau, nach [72]).

**Tabelle 8.1:** Spektrale Charakteristika der verschiedenen in NPB-dotierten PO-T2T-Filmen potentiell photophysikalisch aktiven Spezies. Diese wurden aus den in der angegebenen Literatur dargestellten Spektren bestimmt.

Spezies		$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	Quelle
NPB	Absorption	346	6070	[134]
	Monomer	437	3220	[219]
	Excimer	505	3840	[134]
PO-T2T	Absorption	276	6330	[219]
	Monomer	403	3480	[220]
	Excimer	521	4280	[220]
NPB:PO-T2T Exciplex		577	3000	[72]

Bei einer Anregung mit 280 nm (Abb. 8.2(a)) wurde ein breites strukturloses PL-Spektrum mit einem Emissionsmaximum im Bereich von 500 – 550 nm erhalten. Dieses kann der PL des PO-T2T-Excimers zugeordnet werden, was der Erwartung aufgrund der hohen Konzentration von PO-T2T in den untersuchten Filmen entspricht. Gleichzeitig wurde PO-T2T selektiv angeregt, sodass ein Beitrag von NPB nicht erwartet wird. Es wurde keine Emission von PO-T2T Monomeren gemessen. Dies legt nahe, dass in den untersuchten Filmen die Bildung von PO-T2T-Excimeren äußerst effizient abläuft.

Bei der Anregung mit 370 nm (Abb. 8.2**(b)**) wurde bei Wellenlängen  $< 500$  nm die PL des NPB Monomers beobachtet. Da NPB selektiv angeregt wurde, entspricht diese Beobachtung den Erwartungen. Gleichzeitig wurde bei Wellenlängen  $> 530$  nm eine strukturierte PL detektiert. Diese kann auf eine Kombination der Emission von NPB:PO-T2T-Exciplexen mit der Emission von PO-T2T-Excimeren zurückgeführt werden. Die Bildung der Exciplexe ist der für die Filme gewünschte photophysikalische Prozess. Die Emission von PO-T2T-Excimeren kann entweder durch eine mögliche schwache Anregung von PO-T2T bei 370 nm oder auf einen Energietransfer zu PO-T2T zurückgeführt werden. Aufgrund der Konzentrationsverhältnisse in den untersuchten Filmen könnte bereits eine sehr schwache Anregung von PO-T2T einen signifikanten Beitrag zu den gemessenen PL-Spektren liefern.

Es ist somit die Emission von PO-T2T-Excimeren, NPB Monomeren sowie NPB:PO-T2T-Exciplexen bei der mikroskopischen Charakterisierung der NPB-dotierten PO-T2T-Filme zu erwarten.

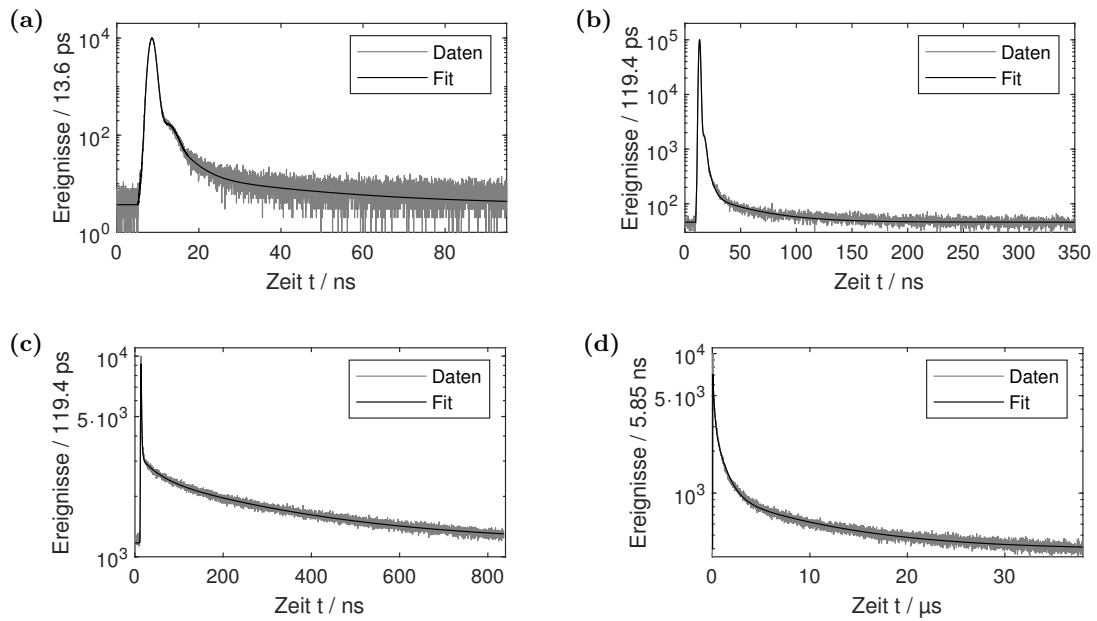
### 8.1.2 Photolumineszenz-Lebenszeiten

Zur Messung der PL-Zerfallskurven wurde die Probe mit einer gepulsten Leuchtdiode bei einer Wellenlänge von 370 nm angeregt. In den PL-Spektren wurden bei dieser Anregung Emission von PO-T2T-Excimeren, NPB Monomeren und NPB:PO-T2T-Exciplexen beobachtet. Es wurde daher eine Detektion bei 435 nm und 550 nm durchgeführt, um die Zerfallskurven der verschiedenen Komponenten zumindest teilweise getrennt detektieren zu können. Zusätzlich wurden mit unterschiedlichen Zeitauflösungen unterschiedliche Zeitbereiche abgebildet. Aufgrund der Überlagerung der Zeitbereiche wurden einige Lebenszeiten in mehreren Zerfallskurven erhalten, sodass eine Spannweite angegeben wird. In Abbildung 8.4 sind die erhaltenen Zerfallskurven dargestellt.

Aufgrund der Probenstruktur wurde, bedingt durch die Detektionsgeometrie, immer auch die Reflexion des Anregungslichts an den Glassubstraten mit in den Zerfallskurven erhalten, sodass die Instrumentenfunktion als Komponente bei der Anpassung berücksichtigt wurden. Mit einer Halbwertsbreite der Instrumentenfunktion von 1.6 ns und einer Nachpuls Wahrscheinlichkeit des eingesetzten Detektors von 0.8% konnten deutlich kurzlebige Prozesse nicht beobachtet werden. Die durch das Nachpulsen hervorgerufene bimodale Form der Instrumentenfunktion als Komponente der Zerfallsfunktion ist insbesondere in Abbildung 8.4**(a)** deutlich zu erkennen. Etwaige Lebenszeiten aus der Parametrisierung unterhalb der Halbwertsbreite der Instrumentenfunktion beziehungsweise in der Größenordnung der Zeitauflösung wurden vernachlässigt. Eine Übersicht über alle ermittelten Lebenszeiten mit einer Zuordnung zu den emittierenden Spezies zeigt Tabelle 8.3.

Bei einer Detektionswellenlänge von 435 nm (Abb. 8.4**(a)** und **(b)**) wurde ein Prozess beobachtet, dessen Lebenszeit je nach gewählter experimenteller Zeitauflösung zu 3.6 – 3.7 ns





**Abbildung 8.4:** PL-Zerfälle der NPB-dotierten PO-T2T-Filme mit 0.10% NPB-Anteil bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$  und Detektion bei (a) und (b)  $\lambda_{\text{em}} = 435 \text{ nm}$  beziehungsweise (c) und (d)  $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$  jeweils mit unterschiedlichen Zeitauflösungen und dadurch zugänglichen Zeitbereichen.

**Tabelle 8.2:** PL-Lebenszeiten der verschiedenen in NPB-dotierten PO-T2T-Filmen potentiell photophysikalisch aktiven Spezies entnommen, aus den angegebenen Literaturquellen.

Spezies		$\tau/\text{ns}$	Quelle
NPB	Monomer	3.5	[221]
	Excimer	23	[134]
PO-T2T	Monomer	0.5	[222]
	Excimer	4.9	[222]
NPB:PO-T2T	direkt	14.1	[72]
Exciplex	verzögert	$8.84 \cdot 10^3$	[72]

bestimmt wurde. Ein Vergleich der Lebenszeit mit denen der potentiell im untersuchten Film photophysikalisch aktiven Spezies (Tab. 8.2) zeigt, dass die ermittelte Lebenszeit nahe an der der NPB Monomere liegt, die bei der Detektionswellenlänge ebenfalls ihr Emissionsmaximum aufweisen (s. 8.1.1 und Abb. 8.3), sodass die Lebenszeit dieser Spezies zugeordnet werden kann. In diesem Zeitbereich liegt jedoch auch die Lebenszeit der PO-T2T-Excimere, die mit der Anregungswellenlänge von 370 nm sowohl schwach angeregt werden als auch bei der gewählten Detektionswellenlänge schwach emittieren. Aufgrund des geringen Beitrags und der ähnlichen Lebenszeiten können beide Prozesse in den Zerfallskurven vermutlich nicht getrennt werden, selbst wenn beide vorliegen. Auf

eine Kombination mit der größeren Lebenszeit der PO-T2T-Excimere könnte jedoch die geringere Verlängerung der beobachteten Lebenszeit gegenüber der Literatur hinweisen.

Darüber hinaus wurde bei der Detektionswellenlänge 435 nm für das größere Messzeitfenster (Abb. 8.4**(b)**) ein weiterer Prozess mit einer Lebenszeit von 39 ns beobachtet. Ein Vergleich der Lebenszeit mit den möglichen Komponenten aus Tabelle 8.2 zeigt, dass sowohl die Emission von NPB-Excimeren als auch die direkte Emission der NPB:PO-T2T-Exciplexe in der beobachteten Größenordnung liegt. Das Auftreten von NPB-Excimeren ist jedoch unwahrscheinlich, da die Konzentration von NPB in den Filmen so gering ist, dass das Vorliegen von zwei NPB-Molekülen in geeigneter Nähe und Anordnung unwahrscheinlich ist. Ebenso sollten diese Excimere bei der vorliegenden Detektionswellenlänge nicht beobachtbar sein. Dies trifft jedoch auch auf die Exciplexe zu. Hier könnte jedoch die im Vergleich zur Literatur unterschiedliche chemische Umgebung, die nahezu vollständig aus PO-T2T besteht, die Abweichung der Lebenszeit gegenüber der Literatur erklären. Eine geringe PL-Intensität der Exciplexe bei dieser Wellenlänge und der veränderten chemischen Umgebung kann anhand der aufgezeichneten PL-Spektren weder bestätigt noch ausgeschlossen werden (s. 8.1.1), sodass diese Lebenszeit am wahrscheinlichsten der direkten Emission der NPB:PO-T2T-Exciplexe zuzuordnen ist.

Bei der Detektionswellenlänge von 550 nm wurde bei gleicher Anregung und gleicher Zeitauflösung ebenfalls ein Prozess mit einer Lebenszeit von 41 ns beobachtet (Abb. 8.4**(c)**). Auch dieser könnte auf die direkte Emission von NPB:PO-T2T-Exciplexen zurückgeführt werden. Die Lebenszeit entspricht dem ebenso bei einer Detektionswellenlänge von 435 nm beobachteten Prozess.

Bei der Detektionswellenlänge von 550 nm wurden im längeren Messzeitfenster darüber hinaus zwei langlebige Komponenten beobachtet, sodass der Zerfall auch in diesem Zeitbereich nicht vollständig abgeklungen ist (Abb. 8.4**(d)**). Es wurden für die Komponenten Lebenszeiten von 1.0  $\mu$ s beziehungsweise 10.5  $\mu$ s ermittelt. Lebenszeiten dieser Größenordnung können nur der verzögerten PL der NPB:PO-T2T-Exciplexe nach dem RISC-Prozess zugeordnet werden (Tab. 8.2). Das intensitätsgewichtete Mittel der beiden Lebenszeiten von 7.9  $\mu$ s weist dabei eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert auf. Dass hier im Gegensatz zur Literatur zwei Zerfallskomponenten für diesen Prozess beobachtet wurden, könnte darauf zurückzuführen sein, dass von Lee *et al.*[72] die Auswertung der Zerfallskurve durch eine Anpassung ohne Berücksichtigung der Instrumentenfunktion in einem Zeitbereich  $> 15 \mu$ s durchgeführt und so gegebenenfalls nur die langlebigere Komponente oder ein Mittel beider Komponenten beobachtet wurde. Auch die Temperaturabhängigkeit des RISC-Prozesses könnte für Abweichungen zwischen den beobachteten Werten und dem Literaturwert verantwortlich sein.

Zusammenfassend wurden die Lebenszeiten von NPB Monomeren und möglicherweise auch PO-T2T-Excimeren bei einer Emissionswellenlänge von 435 nm beobachtet. Auch

**Tabelle 8.3:** Experimentell ermittelte PL-Lebenszeiten mit Zuordnung zu den emittierenden Spezies.

Spezies	Lebenszeit $\tau$	
	$\lambda_{\text{em}} = 435 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$
NPB Monomer (und PO-T2T Excimer)	3.6 – 3.7 ns	–
NPB:PO-T2T	39 ns	41 ns
Exciplex	–	1.0 $\mu\text{s}$   10.6 $\mu\text{s}$ $\bar{\tau} = 7.9 \mu\text{s}$

wurde bei beiden Detektionswellenlängen von 435 nm und 550 nm die direkte Emission der NPB:PO-T2T-Exciplexe beobachtet, deren Lebenszeit auf  $\approx 40 \text{ ns}$  verlängert ist, was durch die im Vergleich zum Literaturwert PO-T2T-reiche chemische Umgebung verursacht werden könnte. Bei 550 nm wurden darüber hinaus zwei langlebigere Komponenten beobachtet, deren mittlere Lebenszeit von 7.9  $\mu\text{s}$  mit der Lebenszeit der verzögerten Exciplex-PL verträglich ist. Gegenüber der Literatur konnten für diesen Prozess zwei Zerfallskomponenten aufgelöst werden. Es wurden somit Lebenszeiten für alle bereits anhand der PL-Spektren identifizierten Komponenten (s. 8.1.1) beobachtet.

## 8.2 Mikroskopische Charakterisierung

Die orts aufgelöste Untersuchung der NPB-dotierten PO-T2T-Filme eignet sich zur Untersuchung der räumlichen Homogenität der Filmeigenschaften. Aufgrund der nanoskaligen Probenpräparation (s. 4.4) ist die Untersuchung der lokalen Struktur der Filme notwendig, um etwaige Einflussfaktoren auf die photophysikalischen Eigenschaften zu identifizieren. Diese kann Hinweise auf mögliche Ansätze zur Verbesserung der Eigenschaften bezüglich des Einsatzes des Materials in organischen Leuchtdioden liefern.

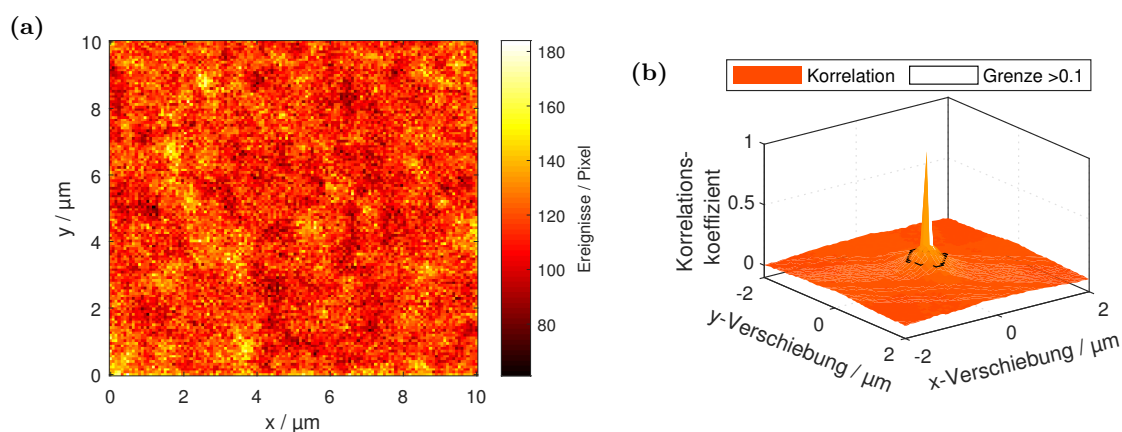
Im Folgenden werden zunächst die Untersuchungen der lokalen Variation der PL-Intensität der Filme vorgestellt. Darauf folgend werden die Resultate der orts aufgelösten spektralen Charakterisierung ebenso wie die der Messungen der PL-Zerfallskurven diskutiert. Zur Zuordnung der Lebenszeiten zu den photophysikalisch aktiven Spezies wurde die Emission in vier verschiedenen schmalen Spektralbereichen detektiert. Abschließend wird die Veränderung der ermittelten Filmeigenschaften durch das Tempern der Filme im Temperaturbereich von 50 – 110°C vorgestellt.

Es wurden mit dem experimentellen Aufbau **M-X** 5600  $\mu\text{m}^2$  des mit 0.10% NPB dotierten PO-T2T-Films abgebildet sowie 112 beugungsbegrenzte Volumina über einen längeren Zeitraum von bis zu 30 min spektral charakterisiert. Des Weiteren wurden 1100  $\mu\text{m}^2$  des

Films mit dem experimentellen Aufbau **M-XI** abgebildet, wobei 121 beugungsbegrenzte Volumina über einen längeren Zeitraum von bis zu 30 min spektral und bezüglich ihrer PL-Lebenszeiten charakterisiert wurden.

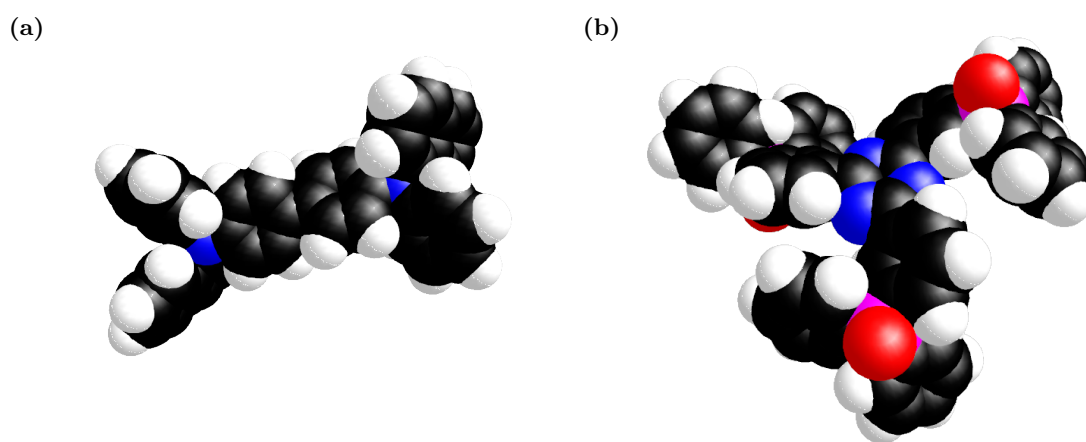
### 8.2.1 Lokale Variation der Photolumineszenz-Intensität

In Abbildung 8.5(a) ist eine charakteristische PL-Intensitätskarte der mit NPB dotierten PO-T2T-Filme dargestellt. Es zeigt sich hierbei eine Struktur mit Elementen deren Größe das optische Auflösungsvermögen des experimentellen Aufbaus ( $\approx 140$  nm) überschreitet und somit nicht durch dieses limitiert ist. Um die Strukturelemente zu charakterisieren, wurde eine normierte zweidimensionale Autokorrelation aller aufgezeichneten PL-Intensitätskarten berechnet und daraus eine mittlere Korrelationsfunktion ermittelt (Abb. 8.5(b)). Durch die Korrelation wird eine hohe Selbstähnlichkeit der Karten für kleine Verschiebungen angezeigt, die den Strukturelementen zugeordnet werden kann. Nur in diesem Bereich übersteigt die Korrelation Werte von 0.1, sodass mit diesem Grenzwert die mittlere Größe der Strukturelemente aus der Korrelationsfunktion abgeleitet wurde. Dieser Bereich ist in Abbildung 8.5(b) als schwarze Grenze markiert und weist eine schwach ellipsoide Form mit einer kleinen Halbachse in x-Richtung von  $0.86 \mu\text{m}$  und einer großen Halbachse in y-Richtung von  $0.94 \mu\text{m}$ . Da die laterale Orientierung der Proben relativ zum Objektiv willkürlich ist, ist diese Abweichung vermutlich auf die begrenzte Datenmenge zurückzuführen. Es kann somit im Rahmen des experimentellen Auflösungsvermögens von charakteristischen Strukturelementen mit Durchmessern von  $\approx 0.9 \mu\text{m}$  ausgegangen werden.



**Abbildung 8.5:** (a) Exemplanische PL-Intensitätskarte des mit 0.10% NPB dotierten PO-T2T-Films bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 375$  nm mit einer Integrationszeit von 10 ms pro Pixel sowie (b) die mittlere normierte zweidimensionale Autokorrelation aller für diese Messreihe aufgezeichneten PL-Intensitätskarten mit der Größe der charakteristischen Strukturelemente ab einem Grenzwert der Korrelation von  $> 0.1$ .

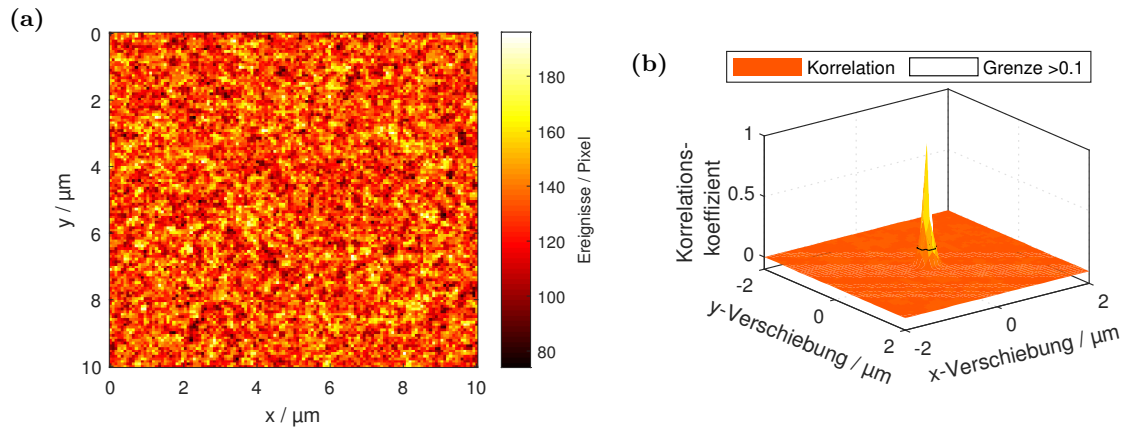
Als Referenz zum Vergleich mit den erhaltenen PL-Intensitätskarte wurden PL-Intensitätskarten unter Annahme einer zufälligen Verteilung der Dotierungsmoleküle in einem Film aus einer molekularen Monolage simuliert. Hierzu wurde zunächst eine einfache dreidimensionale Strukturoptimierung der Moleküle NPB und PO-T2T durchgeführt, um deren dreidimensionale Ausdehnung abzuschätzen. Mithilfe des semiempirischen AM1 Modells aus dem Softwarepaket MOPAC wurde die Vakuumstruktur auf Basis der elektronischen Wechselwirkungen zwischen den s- und p-Orbitalen der einzelnen Atome optimiert. Die so erhaltenen dreidimensionalen Strukturen sind in Abbildung 8.6 dargestellt. Hieraus ergeben sich für NPB Ausmaße von  $6.4 \times 10.2 \times 8.5 \text{ \AA}^3 = 550.4 \text{ \AA}^3$  und für PO-T2T von  $11.4 \times 10.4 \times 6.6 \text{ \AA}^3 = 789.9 \text{ \AA}^3$ .



**Abbildung 8.6:** Mittels MOPAC AM1 optimierte dreidimensionale Struktur von (a) NPB und (b) PO-T2T.

Auf Basis des Volumens des häufigeren und größeren PO-T2T wird ein Gitter für die Simulation definiert, bei dem jede quadratische Zelle  $8.9 \text{ \AA}$  Seitenlänge aufweist, sodass das erzeugte Volumen einer  $1 \text{ nm}$  dicken, molekularen Monolage entspricht. Pro Gitterzelle wird entsprechend der Dotierungskonzentration mit  $0.1\%$  Wahrscheinlichkeit ein NPB-Molekül platziert und sonst ein PO-T2T-Molekül. Da für die Simulation der Referenz-PL-Intensitätskarte keine weiteren Wechselwirkungen berücksichtigt wurden, erfolgt die Zuteilung vollkommen zufällig. Ausgehend von PL-Spektrum im Ensemble bei einer Anregung mit  $370 \text{ nm}$  (Abb. 8.2(b)) liefert PO-T2T einen Beitrag von  $\approx 25\%$  zur Gesamtintensität. Gleichzeitig besteht die Probe aus  $99.9\%$  PO-T2T, sodass pro PO-T2T-Molekül ein Beitrag zur Gesamtemission zu erwarten ist, der dem  $2.5 \cdot 10^{-4}$ -fachen eines NPB-Moleküls entspricht. Jedem Molekül des zuvor erstellen Gitters wurde so eine Emissionsintensität zugeordnet. Um die Abbildung durch das eingesetzte Mikroskop zu berücksichtigen, wurde diese Intensitätskarte mit einem Gauß-Filterkern gefaltet, wobei die Standardabweichung des Filterkerns entsprechend des Auflösungsvermögens des Mikroskops bei einer Wellenlänge von  $370 \text{ nm}$  nach Gleichung 3.3 auf  $58 \text{ nm}$  gesetzt wurde. Die somit pro Zelle simulierte Intensität wird entsprechend der experimentellen Auflösung der Intensitätskarten mit

$128 \times 128 \text{ Pixel}^2$  bei einer Fläche von  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  zusammengefasst und entsprechend der maximalen experimentell beobachteten PL-Intensität skaliert. Alle Intensitätswerte werden abschließend jeweils durch eine Zufallszahl ersetzt, die aus einer Poisson-Verteilung mit dem ursprünglichen Intensitätswert als Mittel entnommen wurde, um die Art der Detektion nachzubilden.



**Abbildung 8.7:** (a) Simulierte PL-Intensitätskarte eines mit 0.10% NPB-dotierten PO-T2T-Films bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$  sowie (b) die mittlere normierte zweidimensionale Autokorrelation von 100 simulierten PL-Intensitätskarten mit der Größe der charakteristischen Strukturelemente ab einem Grenzwert der Korrelation von  $> 0.1$ .

Eine so simulierte Intensitätskarte zeigt Abbildung 8.7(a). Es wurde eine ähnliche Spannweite zwischen minimaler und maximaler Intensität für die experimentellen und simulierten PL-Intensitätskarten erhalten. Dies spricht dafür, dass die lokale Verteilung der einzelnen Moleküle sowie der Beitrag der Komponenten zur Gesamtintensität zwischen Experiment und Simulation in etwa übereinstimmt. Die charakteristischen Strukturen in den simulierten Daten sind jedoch deutlich kleiner als in den experimentellen Intensitätskarten. Mithilfe der mittleren Korrelationsfunktion aus 100 so simulierten PL-Intensitätskarten (Abb. 8.7(b)) konnte eine Struktur mit einem Durchmesser von  $0.4 \mu\text{m}$  als charakteristisches Strukturelement identifiziert werden. Diese Struktur ist somit nur wenig größer als die kleinste auflösbare Struktur.

Der Vergleich der Simulation mit den experimentellen Daten legt somit nahe, dass die Proben sowohl NPB-arme als auch NPB-reiche Regionen enthalten, wobei die Größe der Regionen durch die Größe der charakteristischen Strukturelemente gegeben ist. Große Cluster von NPB sind hierbei als Erklärung jedoch auszuschließen, da sich aus den unterschiedlichen Intensitätsbeiträgen der Komponenten dann stärkere Intensitätsunterschiede zwischen den Regionen ergeben müssten. Vielmehr könnte sowohl eine erhöhte Abscheidung von NPB in gewissen Regionen, etwa durch eine unterschiedliche Oberflächenstruktur in diesen Bereichen, als auch die Migration von NPB die beobachtete nicht-statistische Verteilung erklären. Ebenfalls denkbar ist, dass die Filme nicht als homogene molekula-

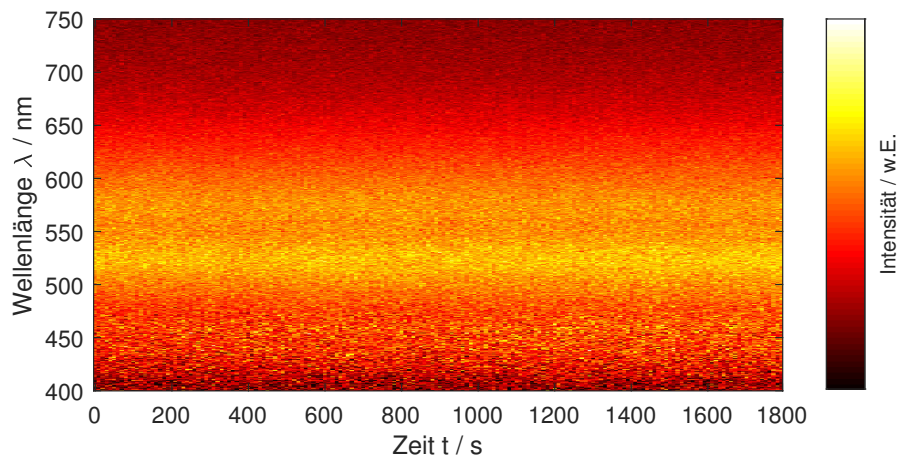
re Monolage vorliegen, sondern es Bereiche mit zwei oder drei Monolagen gibt, während andere Bereiche keine Beschichtung enthalten. Aufgrund der beobachteten Intensitätsverteilung sind stärkere Abweichung von einer homogenen Struktur in Form einer Inselbildung jedoch unwahrscheinlich. Die hier vorgestellten möglichen Ursachen können jedoch durch eine einfache mikroskopische Charakterisierung der Filme nicht unterschieden werden.

### 8.2.2 Spektrale Charakterisierung

Zur orts aufgelösten Untersuchung der spektralen Eigenschaften wurden von den NPB-dotierten PO-T2T-Filmen Zeitserien von PL-Spektren aufgezeichnet. Da es sich bei den Proben um kontinuierliche Filme aus photophysikalisch aktiven Molekülen handelt, befindet sich in einem pro Zeitserie untersuchten beugungsbegrenzten Volumen mehr als ein Molekül. Auf Basis der Schichtdicke von 6 nm für PO-T2T und 1 nm für die NPB-Dotierungsmoleküle (s. 4.4), der abgeschätzten Volumina der Moleküle (s. 8.2.1) und einer Halbwertsbreite von  $\approx 140$  nm für die laterale Ausdehnung des Anregungsvolumens für den eingesetzten experimentellen Aufbau kann die Anzahl der jeweiligen Moleküle, die gleichzeitig angeregt werden, abgeschätzt werden. Es befinden sich  $\approx 6.7 \cdot 10^5$  PO-T2T-Moleküle und  $\approx 110$  NPB-Moleküle gleichzeitig in einem beugungsbegrenzten Anregungsvolumen und tragen somit zu einer Zeitserie der PL-Spektren bei.

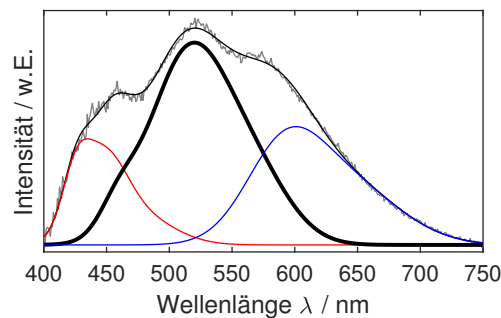
Die in Abbildung 8.8 dargestellte exemplarische Zeitserie entspricht den Erwartungen, dass weder Intensitätsfluktuationen noch spektrale Veränderungen während der Beobachtungszeit festgestellt wurden. Selbst wenn solche Effekte für einzelne Moleküle auftreten, wären diese durch die Mittelung über die große Molekülanzahl im Beobachtungsvolumen nicht sichtbar. Es zeigt sich jedoch an der Zeitserie, dass keine systematischen Veränderungen, etwa durch photochemische Prozesse auftreten. Weder die spektrale Lage der einzelnen Banden noch die Gesamtintensität zeigen zeitliche Veränderungen, was auf die photochemische Stabilität der Materialien unter Sauerstoffausschluss hinweist. Zur Charakterisierung der spektralen Eigenschaften wurden im Folgenden die Zeitintegrale der Zeitserie parametrisiert, da die Serien keine zeitlichen Veränderungen aufweisen und so ein besseres SNR für die Parametrisierung erreicht werden konnte.

Die in der Literatur beschriebenen PL-Spektren der einzelnen photophysikalisch aktiven Komponenten weisen charakteristische Formen auf, die teilweise stark asymmetrisch sind und alle von der Form einer Normalverteilung abweichen (Abb. 8.3). Zur Parametrisierung der PL-Spektren wurde deshalb eine Kombination der Literaturspektren genutzt, wobei das Spektrum jeder Spezies in seiner Form beibehalten und in seiner Amplitude, der Lage des Emissionsmaximums und der Halbwertsbreite der Emissionsbande angepasst wurde. Die Skalierung der Halbwertsbreite wurde symmetrisch zum Emissionsmaximum durchgeführt. Variationen der Position des Emissionsmaximums und der Halbwertsbreite führen dabei zu Abweichungen von der Form der Ensemblespektren, wobei sich diese



**Abbildung 8.8:** Zeitserie der PL-Spektren eines beugungsbegrenzten Volumens eines mit 0.10% NPB dotierten PO-T2T-Films bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm.

erst bei großen Veränderungen der Parameter gegenüber der Ensemblespektren signifikant auswirken. Der gewählte Ansatz ermöglicht somit eine Analyse der Komponenten der PL-Spektren, die durch eine Summe von mehreren Gaußverteilungen nicht möglich wäre. In Abbildung 8.9 ist ein PL-Spektrum mit einer solchen Anpassung dargestellt. Wie in diesem Beispiel lassen sich die erhaltenen PL-Spektren durch eine Kombination der PL-Spektren von NPB Monomeren, PO-T2T-Excimeren und NPB:PO-T2T-Exciplexen beschreiben, was den Erwartungen aus der Ensemblecharakterisierung der Filme entspricht (s. 8.1).



**Abbildung 8.9:** PL-Spektrum (grau) eines beugungsbegrenzten Volumens des mit 0.10% NPB dotierten PO-T2T-Films mit einer Parametrisierung (dünn, schwarz) durch eine Kombination von skalierten Ensemblespektren der photophysikalischen aktiven Spezies NPB Monomere (rot), PO-T2T-Excimere (dick, schwarz) und NPB:PO-T2T-Exciplexe (blau).

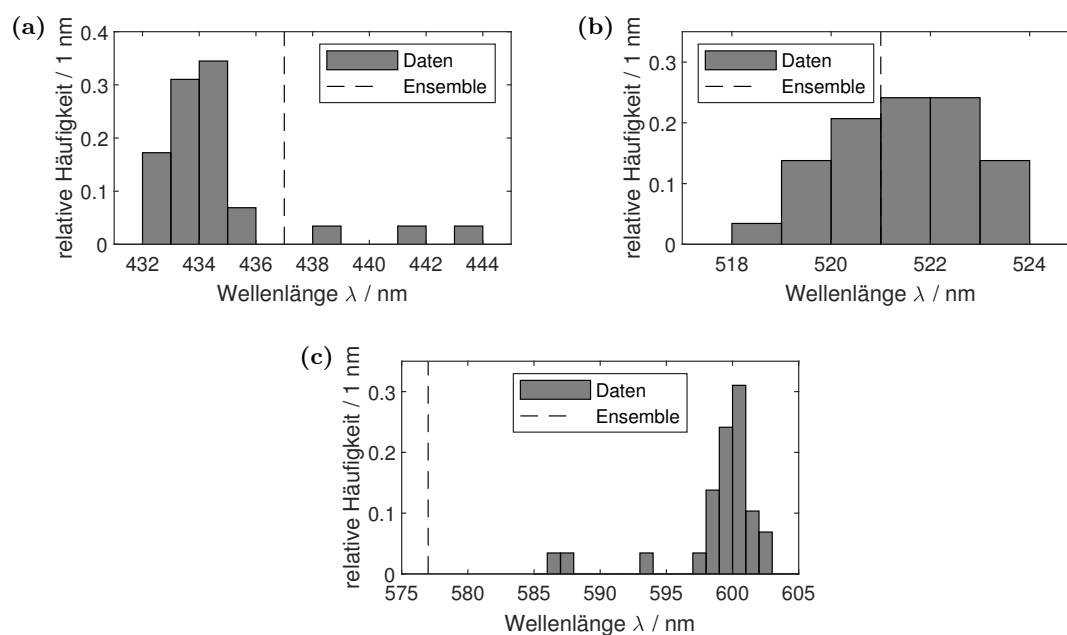
Die Verteilungen der Lagen der Emissionsmaxima aus der Parametrisierung der PL-Spektren für die einzelnen Spezies sind in Abbildung 8.10 dargestellt. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Werte aus diesen Verteilungen sind in Tabelle 8.4 im Vergleich mit den Ensemblewerten aus der Literatur (s. 8.1.1) zusammengefasst. Analog sind die Verteilungen der erhaltenen Halbwertsbreiten in Abbildung 8.11 aufgeführt. Die mittleren Halbwertsbreiten sind ebenfalls in Tabelle 8.4 den jeweiligen Literaturwerten gegenüber-



gestellt. Zusätzlich sind in Tabelle 8.4 auch die mittleren relativen Intensitätsanteile der jeweiligen Spezies an der Gesamtemission dargestellt.

**Tabelle 8.4:** Die spektralen Charakteristika Emissionsmaximum  $\lambda_{\max}$  und Halbwertsbreite  $FWHM$  der photophysikalisch aktiven Spezies NPB Monomere, PO-T2T-Excimere und NPB:PO-T2T-Exciplexe aus der Parametrisierung der PL-Spektren im Vergleich mit den jeweiligen Literaturwerten aus Tabelle 8.1. Ebenso angegeben ist der relative Intensitätsanteil der Spezies an der Gesamtemission.

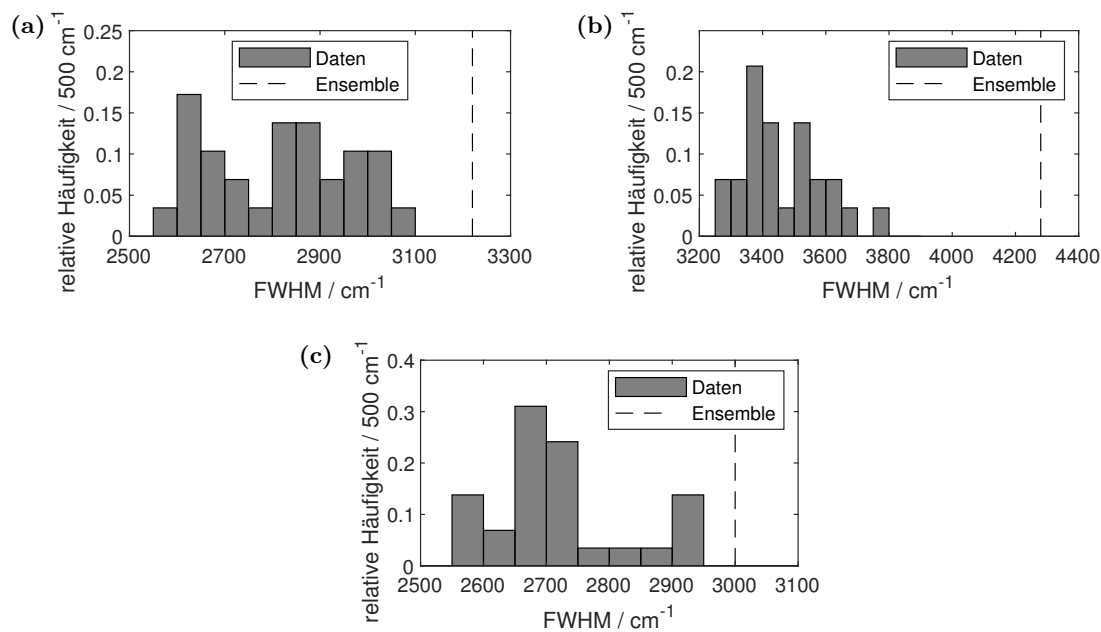
Spezies		$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	Intensitätsanteil
NPB Monomer	gemessen	$435 \pm 3$	$2810 \pm 150$	$0.16 \pm 0.03$
	Literatur	437	3220	–
PO-T2T-Excimer	gemessen	$521 \pm 1$	$3340 \pm 370$	$0.49 \pm 0.05$
	Literatur	521	4280	–
NPB:PO-T2T-Exciplex	gemessen	$599 \pm 4$	$2720 \pm 110$	$0.35 \pm 0.06$
	Literatur	577	3000	–



**Abbildung 8.10:** Verteilungen der Emissionsmaxima von (a) NPB Monomeren, (b) PO-T2T-Excimeren und (c) NPB:PO-T2T-Exciplexen aus der Parametrisierung der Emissionsspektren der beugungsbegrenzten Volumina mit den skalierten Literaturemissionsspektren der einzelnen Spezies.

Bei der Position des Emissionsmaximums treten für die NPB Monomere und die PO-T2T-Excimere nur geringfügige Abweichungen von den in der Literatur beschriebenen Werten auf. Auch die Streuung der Werte ist gering. Für die Position des Emissionsmaximums der NPB:PO-T2T-Exciplexe wurde jedoch eine signifikante bathochrome Verschiebung von  $\approx 20$  nm beobachtet. Wie bereits bei der Betrachtung der Lebenszeiten im Ensemble

(s. 8.1.2) diskutiert, ist auch diese Abweichung möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Exciplexe im Gegensatz zur betrachteten Literatur nahezu vollständig von PO-T2T-Molekülen umgeben sind. Einen weiteren potentiellen Einflussfaktor stellt die Filmdicke dar. Während in der Literatur Filmdicken von mehreren 10 nm eingesetzt wurden, sodass sich ein Großteil der Moleküle im Filminneren befindet, sind bei einer Filmdicke von 1 nm ein Großteil der NPB-Moleküle und somit auch der Exciplexe in der Nähe der Grenzfläche des Films lokalisiert. Diese Nähe zur Grenzfläche könnte einen Effekt auf die spektrale Lage der PL ausüben.[223][224]



**Abbildung 8.11:** Verteilungen der Halbwertsbreiten von (a) NPB Monomeren, (b) PO-T2T-Excimeren und (c) NPB:PO-T2T-Exciplexen aus der Parametrisierung der PL-Spektren der beugungsbegrenzten Volumina mit den skalierten PL-Spektren der einzelnen Spezies aus der Literatur.

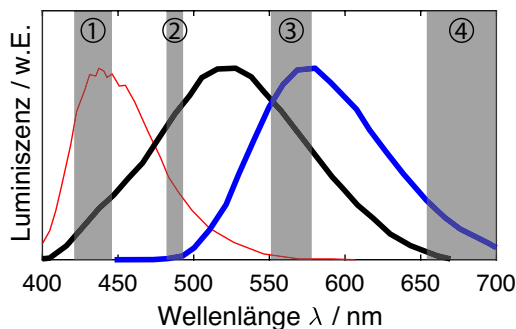
Für die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden wurden für alle Spezies geringere mittlere Werte als für die Ensemblespektren beobachtet. Während dies für die NPB Monomere sowie die NPB:PO-T2T-Exciplexe auf eine Verringerung der Ensembleverbreiterung zurückgeführt werden könnte, da nur wenige Moleküle gleichzeitig beobachtet wurden, ist dies für die PO-T2T-Excimere nicht der Fall. Hier ist jedoch auch die größte Unsicherheit der Parametrisierung der PL-Spektren zu erwarten, da die Emissionsbande der PO-T2T-Excimere von den beiden Emissionsbanden der anderen Spezies überlagert wird. Die Verringerung der Halbwertsbreite könnte somit auch ein systematischer Fehler der Parametrisierung der Spektren sein.

Anhand der Intensitätsanteile zeigt sich, dass die Absorption der einzelnen PO-T2T-Moleküle bei einer Anregung mit 375 nm äußerst gering ist. Während die Anzahl der Moleküle die von NPB um mehr als das 6000-fache übersteigt, machen die PO-T2T-Excimere nur etwa die Hälfte der Gesamtintensität der beobachteten PL aus. Vergleicht man darüber

hinaus die Intensitätsanteile von NPB Monomeren und NPB:PO-T2T-Exciplexen, so zeigt sich eine effiziente Bildung der Exciplexe. Etwa 69% der Anregungen von NPB-Molekülen resultieren, unter Annahme gleicher Quanteneffizienzen beider Emissionsprozesse, in der Bildung von Exciplexen. Gleichzeitig bleibt ein signifikanter Anteil der Anregung ohne Bildung von Exciplexen, sodass in diesem Punkt potentielle Verbesserung der Filme für den Einsatz als organische Leuchtdioden auf Basis der Exciplex-Emission möglich scheinen. Hierzu muss jedoch der Grund für die nicht vollständige Bildung von Exciplexen aus Anregungen von NPB näher untersucht werden.

### 8.2.3 Photolumineszenz-Lebenszeiten

Zur Untersuchung der PL-Lebenszeiten wurden bei gepulster Anregung von beugungsbegrenzten Bereichen der Filme aus den Einzelphotonenankunftszeiten die PL-Zerfallskurven ermittelt. Hierbei wurde zur Abbildung von kurzlebigeren Komponenten eine Anregung bei einer Laserwiederholrate von 1 MHz bei einer geringeren Pulsbreite von 2 ns sowie für die Detektion langlebigerer Komponenten eine Laserwiederholrate von 31 kHz bei einer Pulsbreite von 100 ns eingesetzt. Zusätzlich wurden zur Unterscheidung der verschiedenen photophysikalisch aktiven Spezies vier verschiedene schmalbandige Wellenlängenbereiche separat detektiert. Diese waren 422 – 447 nm (Filter ①), 483 – 493 nm (Filter ②), 553 – 577 nm (Filter ③) und > 655 nm (Filter ④). Die Filterbereiche sind in Relation zu den PL-Spektren der photophysikalisch aktiven Spezies aus der Literatur in Abbildung 8.12 dargestellt.

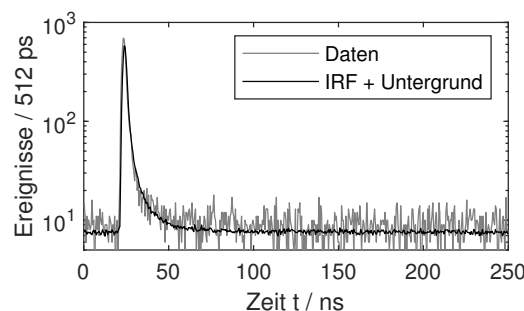


**Abbildung 8.12:** Aus Abbildung 8.3 entnommene PL-Spektren von NPB Monomeren (rot), PO-T2T-Excimeren (schwarz) sowie NPB:PO-T2T-Exciplexen (blau). Dazu sind die Filterbereiche der eingesetzten Emissionsfilter zur Unterscheidung der verschiedenen Spezies in grau hinterlegt und zur Identifizierung mit ① - ④ nummeriert.

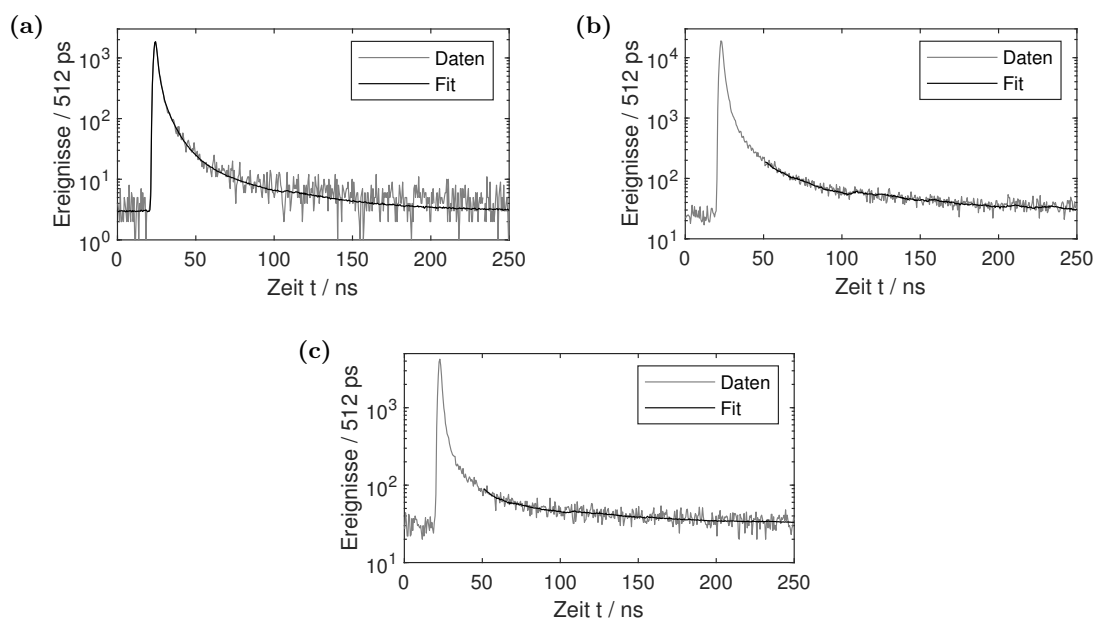
Bei der Anpassung der Zerfallskurven der kurzlebigeren Komponenten wurde neben der Abbildung der Instrumentenfunktion durch reflektierte Anregungsstrahlung auch eine Lebenszeitkomponente der Untergrundemission des Substrats berücksichtigt. Diese wurde mit einer variablen Amplitude in der Parametrierung berücksichtigt, da sich die Lebenszeiten der Untergrundemission im Bereich einiger Nanosekunden deutlich von der Halb-

wertsbreite der Instrumentenfunktion unterschieden. Eine einfache Subtraktion wie bei den PL-Emissionsspektren ist nicht möglich, sodass die Berücksichtigung bei der Parametrisierung eine simple Möglichkeit darstellt, einen Einfluss dieser Komponente auf die erhaltenen Lebenszeiten signifikant zu reduzieren. Für die Parametrisierung waren bei den verschiedenen Detektionswellenlängen ein oder zwei exponentielle Zerfälle nötig, um eine ausreichende Anpassung der Zerfallskurven zu erreichen.

Die im Wellenlängenbereich 422 – 447 nm (Filter ①) erhaltenen Zerfallsfunktionen konnten nicht erfolgreich parametrisiert werden, was vermutlich auf die geringe Detektionseffizienz der Einzelphotonendetektoren in diesem Spektralbereich zurückzuführen ist. Das Beispiel in Abbildung 8.13 zeigt jedoch eine schwache aber gegenüber der Instrumentenfunktion und Untergrundemission sichtbare Zerfallskomponente, für die in jedem Fall eine Lebenszeit von  $\leq 3$  ns abgeschätzt werden konnte. Die im Wellenlängenbereich 483 – 493 nm (Filter ②) erhaltenen Zerfallskurven konnten mit zwei exponentiellen Zerfällen parametrisiert werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 8.14(a) dargestellt. Im Wellenlängenbereich 553 – 577 nm (Filter ③) war für 42% der Zerfallskurven eine einfach exponentielle Parametrisierung ausreichend, während für die übrigen Fälle zwei exponentielle Komponenten zur Beschreibung der Kurven notwendig waren. Im ersten Fall wurde hierbei stets eine Lebenszeit im Wertebereich der längeren der beiden in den anderen Fällen erhaltenen Lebenszeiten erhalten. Abbildung 8.14(b) zeigt ein Beispiel, für das zwei exponentielle Komponenten für die Anpassung notwendig waren. Für den Wellenlängenbereich  $> 655$  nm (Filter ④) war hingegen stets ein monoexponentieller Zerfall für die Parametrisierung ausreichend, wie auch in Abbildung 8.14(c) zu sehen ist. Zur Reduzierung des Einflusses der Untergrundemission auf die Ergebnisse der Parametrisierung wurden die für die Wellenlängenbereiche 553 – 577 nm (Filter ③) und  $> 655$  nm (Filter ④) erhaltenen Zerfallsfunktionen außerdem nur im Zeitbereich von  $> 30$  ns nach dem Laserpuls angepasst, da anderenfalls die Lebenszeitkomponenten der Untergrundemission die Anpassung dominierten.



**Abbildung 8.13:** Zerfallskurve im Vergleich zur Instrumentenfunktion und Untergrundlebenszeiten bei einer Detektionswellenlänge von  $\lambda_{\text{em}} = 422 - 447$  nm (Filter ①). Im Zeitbereich von 30 – 50 ns ist eine geringe aber systematische Abweichung zu erkennen, die jedoch nicht angepasst werden konnte.



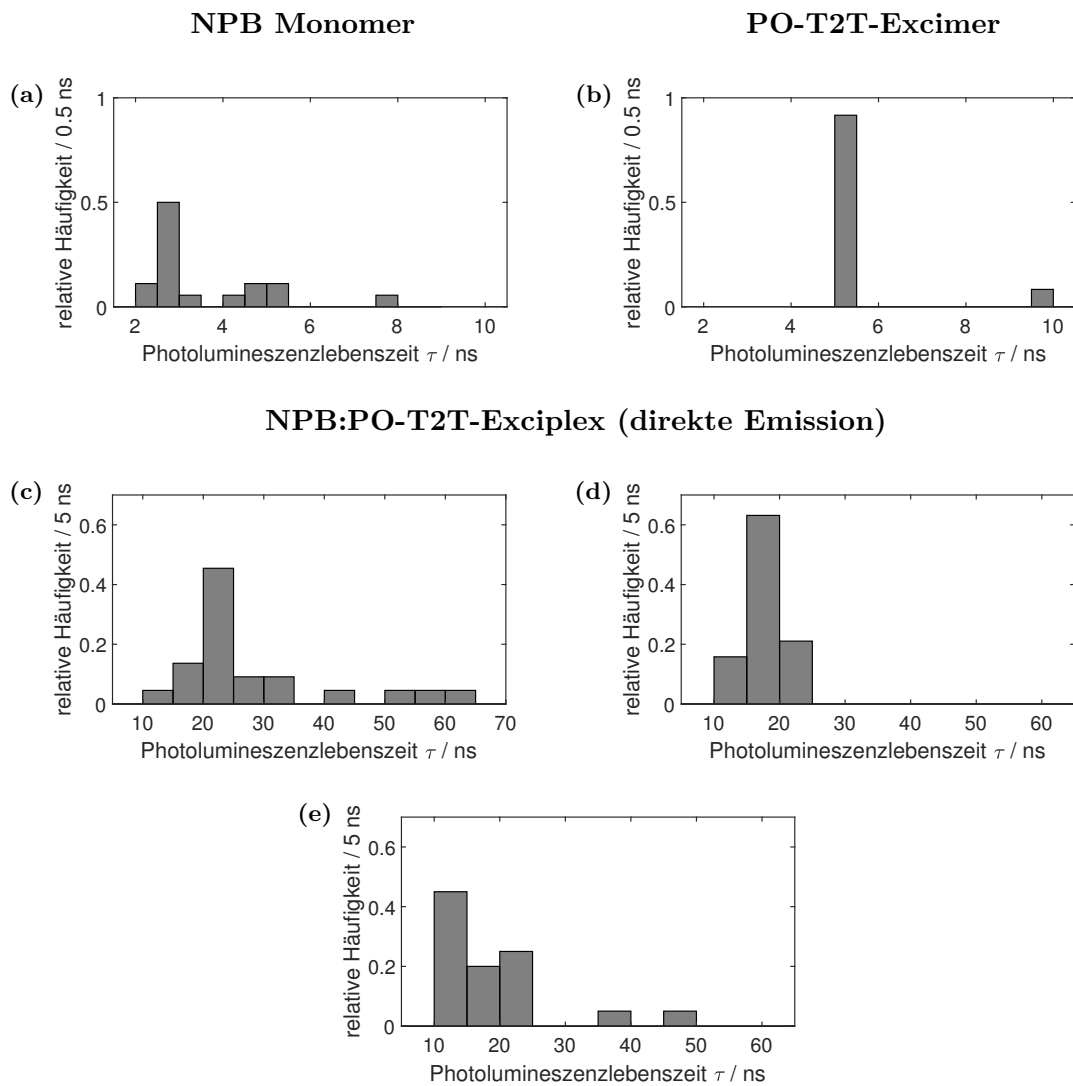
**Abbildung 8.14:** Exemplarische Zerfallskurven der kurzlebigeren Komponenten bei den verschiedenen Detektionswellenlängen **(a)**  $\lambda_{\text{em}} = 483 - 493$  nm (Filter ②), **(b)**  $\lambda_{\text{em}} = 553 - 577$  nm (Filter ③) und **(c)**  $\lambda_{\text{em}} > 655$  nm (Filter ④) mit zugehörigen Anpassungen durch **(a)** zwei exponentielle Komponenten, **(b)** zwei exponentielle Komponenten ab 30 ns nach dem Laserpuls und **(c)** einen monoexponentiellen Zerfall ab 30 ns nach dem Laserpuls.

Die Verteilungen der, aus den Parametrisierungen der Zerfallskurven für die kurzlebigeren Prozesse in den verschiedenen Wellenlängenbereichen erhaltenen Lebenszeiten sind in Abbildung 8.15 dargestellt und durch ihren Mittelwert mit Standardabweichung in Tabelle 8.5 repräsentiert.

Für die Untersuchung der langlebigeren Komponenten wurden nur in den Wellenlängenbereichen 553 – 577 nm (Filter ③) und  $> 655$  nm (Filter ④) Zerfallskurven beobachtet, deren Lebenszeiten sich von denen aus den Messungen der kurzlebigen Komponenten unterscheiden. In beiden Wellenlängenbereichen wurde aufgrund der Breite der Instrumentenfunktion eine Parametrisierung erst nach deren Abklingen durchgeführt. Hierzu war jeweils ein einfacher exponentieller Zerfall ausreichend. Abbildung 8.16 zeigt für jeden der Wellenlängenbereiche ein Beispiel mit zugehöriger Anpassung.

In Abbildung 8.17 sind die Verteilungen der aus den Parametrisierungen erhaltenen Lebenszeiten dargestellt. Diese sind ebenfalls in Tabelle 8.5 durch ihren Mittelwert mit Standardabweichung repräsentiert. In Tabelle 8.5 wurde ebenfalls eine Zuordnung der Lebenszeiten zu den verschiedenen photophysikalisch aktiven Spezies vorgenommen. Auch eine Gegenüberstellung mit den in der Literatur für diese Spezies angegebenen Lebenszeiten, wie sie schon in Tabelle 8.2 aufgeführt sind, ist dargestellt.

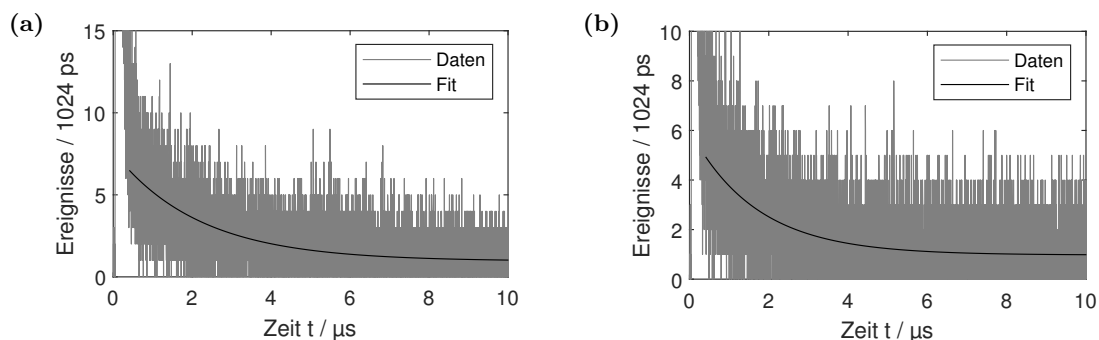
Es zeigt sich, dass im Wellenlängenbereich 422 – 447 nm (Filter ①) ausschließlich die Emission von NPB Monomeren beobachtet wurde, was entsprechend der PL-Spektren auch zu



**Abbildung 8.15:** Verteilungen der durch die Parametrisierungen der Zerfallskurven ermittelten Lebenszeiten der kurzlebigeren Komponenten bei den verschiedenen Detektionswellenlängen mit Zuordnung zu den jeweiligen Spezies (a) NPB Monomere ( $\lambda_{\text{em}} = 483 - 493$  nm, Filter ②), (b) PO-T2T-Excimere ( $\lambda_{\text{em}} = 553 - 577$  nm, Filter ③) und (c)–(e) NPB:PO-T2T-Exciplexe mit ihrer direkten Emission, die bei verschiedenen Detektionswellenlängen (Filter ②–④, (c) 483 – 493 nm, (d) 553 – 577 nm und (e)  $> 655$  nm) beobachtet wurde.

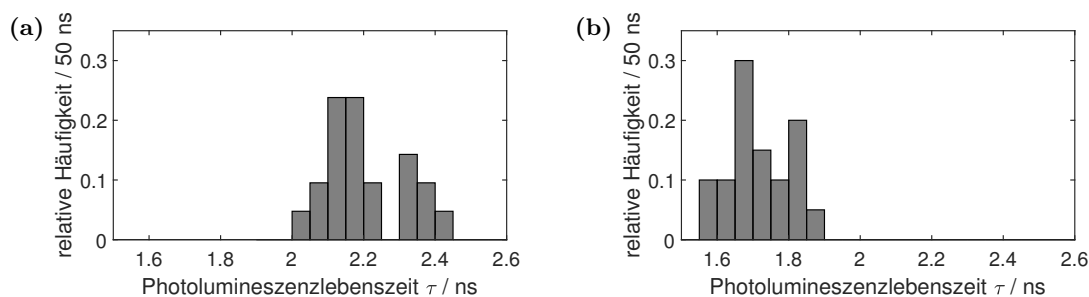
erwarten ist. Die Emission war jedoch schwach, was vermutlich auf die geringe Detektionseffizienz der Einzelphotonendetektoren in diesem Wellenlängenbereich zurückzuführen ist. Dies erklärt auch den Unterschied zur deutlich sichtbaren Emission der NPB Monomere in diesem Bereich in den PL-Spektren (s. 8.2.2).

Die Emission der NPB Monomere wurde mit höherer Intensität auch im Wellenlängenbereich 483 – 493 nm (Filter ②) beobachtet. Die hier ermittelte Lebenszeit stimmt gut mit dem Literaturwert überein. Darüber hinaus wurde eine zweite Lebenszeitkomponente ermittelt. Diese kann der direkten Emission der NPB:PO-T2T-Exciplexe zugeordnet werden



**Abbildung 8.16:** Exemplarische Zerfallskurven der langlebigeren Komponente bei den zwei verschiedenen Detektionswellenlängen (a)  $\lambda_{\text{em}} = 553 - 577 \text{ nm}$  (Filter ③) und (b)  $\lambda_{\text{em}} > 655 \text{ nm}$  (Filter ④) mit zugehörigen Anpassungen durch einen exponentiellen Zerfall nach dem Abklingen der Instrumentenfunktion.

### NPB:PO-T2T-Exciplex (verzögerte Emission)



**Abbildung 8.17:** Verteilungen der durch die Parametrisierungen der Zerfallskurven ermittelten Lebenszeiten der langlebigeren verzögerten Emission der NPB:PO-T2T-Exciplexe bei den zwei verschiedenen Detektionswellenlängen (a)  $\lambda_{\text{em}} = 553 - 577 \text{ nm}$  (Filter ③) und (b)  $\lambda_{\text{em}} > 655 \text{ nm}$  (Filter ④).

und ist gegenüber der Lebenszeit aus der Literatur geringfügig verlängert, was auch bereits im Ensemble beobachtet wurde (s. 8.1.2). Diese Verlängerung wurde auf die unterschiedliche chemische Umgebung und Schichtdicke der Filme zurückgeführt. Entsprechend der PL-Spektren ist in diesem Wellenlängenbereich auch die Emission der PO-T2T-Excimere zu erwarten. Diese Komponente wurde jedoch nicht beobachtet. Es ist möglich, dass die ähnlichen Lebenszeiten von NPB Monomeren und PO-T2T-Excimeren wie im Ensemble nicht getrennt aufgelöst werden konnten. Dies legt auch die Verteilung der ermittelten Lebenszeiten (Abb. 8.15(a)) nahe. Diese kann möglicherweise auch als bimodale Verteilung mit einem Maximum bei  $\approx 3 \text{ ns}$  und einem weiteren Maximum bei  $\approx 5 \text{ ns}$  interpretiert werden. Die Anzahl der ermittelten Lebenszeiten ist jedoch nicht ausreichend, um diese Unterscheidung sicher treffen zu können. Sollten jedoch beide Prozesse in der Verteilung auftreten, so dominiert in einer Mehrzahl der Fälle die Emission der NPB Monomere.

Im Wellenlängenbereich  $553 - 577 \text{ nm}$  (Filter ③) wurde die Emission der PO-T2T-Excimere beobachtet. Die Verteilung (Abb. 8.15(b)) ist hier sehr schmal und unterscheidet sich da-

**Tabelle 8.5:** Mittlere PL-Lebenszeiten mit Standardabweichung aus den Anpassungen der verschiedenen Zerfallskurven sowie Zuordnung zu den photophysikalisch aktiven Spezies auf Basis der Emissionswellenlängen und durch Vergleich mit den Literaturwerten der Lebenszeiten aus Tabelle 8.2. Zum Vergleich sind auch die im Ensemble ermittelten Werte aufgeführt.

Wellenlängenbereich $\lambda_{em}/nm$	PL-Lebenszeit $\tau/ns$ der Spezies			
	NPB Monomer	PO-T2T-Excimer	NPB:PO-T2T-Exciplex direkt	NPB:PO-T2T-Exciplex verzögert
422 – 447 ①	$\leq 3$	–	–	–
483 – 493 ②	$3.5 \pm 1.4$	–	$28 \pm 13$	–
553 – 577 ③	–	$5.4 \pm 1.3$	$18 \pm 3$	$(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^3$
> 655 ④	–	–	$19 \pm 10$	$(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^3$
Ensemblewert	3.6 – 3.7	–	39 – 41	$1.0 \cdot 10^3$ & $10.5 \cdot 10^3$
Literaturwert	3.5	4.9	14.1	$8.84 \cdot 10^3$

mit deutlich von der im Wellenlängenbereich 483 – 493 nm (Filter ②) erhaltenen Komponente ähnlicher Größenordnung. Entsprechend der PL-Spektren ist im hier detektierten Wellenlängenbereich auch keine Überlagerung der Emission von NPB Monomeren mit der von PO-T2T-Excimeren zu erwarten. Als zweite Komponente wurde eine Lebenszeit erhalten, die der direkten Emission der NPB:PO-T2T-Exciplexen zugeordnet werden kann. Es zeigt sich eine geringere Abweichung vom Literaturwert sowie eine geringere Streuung der ermittelten Werte gegenüber den im Wellenlängenbereich 483 – 493 nm (Filter ②) ermittelten Werten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass eine höhere Intensität dieser Emissionskomponente im hier beobachteten Wellenlängenbereich vorliegt (Abb. 8.12). Damit ist eine zuverlässigere Parametrisierung zu erwarten. In diesem Wellenlängenbereich wurde auch die langlebige Emissionskomponente ermittelt, die der verzögerten Emission der NPB:PO-T2T-Exciplexe zugeordnet werden kann. Gegenüber der Literatur wurde jedoch eine signifikante Verkürzung der Lebenszeit dieser Komponente beobachtet. Allerdings stimmt die ermittelte Lebenszeit gut mit der kurzlebigeren Komponente der verzögerten Emission der Exciplexe überein, die im Ensemble (s. 8.1.2 und Tab. 8.5) ermittelt wurde. Aufgrund der geringeren PL-Intensität ist es möglich, dass die zweite noch langlebige Komponente gegenüber dem Untergrund (Abb. 8.16(a)) bei den durchgeführten Messungen nicht identifiziert werden konnte.

Auch im Wellenlängenbereich > 655 nm (Filter ④) wurde die direkte und die verzögerte Emission der NPB:PO-T2T-Exciplexe beobachtet. Die ermittelten Lebenszeiten unterscheiden sich hierbei nicht wesentlich von den bereits für den Wellenlängenbereich 553 – 577 nm (Filter ③) beschriebenen. Auch hier ist die ausschließliche Detektion der kürzeren Komponente für die verzögerte Emission der Exciplexe vermutlich auf das zu geringe SNR zurückzuführen (Abb. 8.16(b)). Entsprechend der Erwartungen nach den



PL-Spektren (Abb. 8.12) wurde in diesem Wellenlängenbereich jedoch weder die Emission der NPB Monomer noch der PO-T2T-Excimere beobachtet.

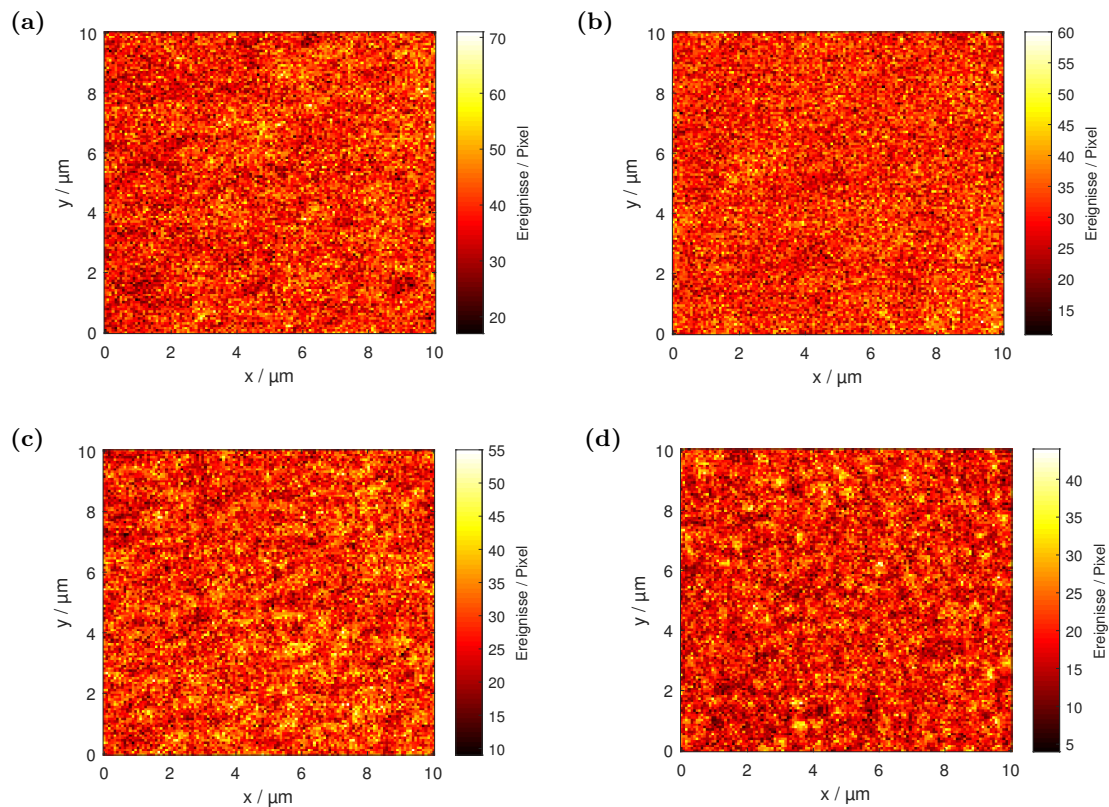
#### 8.2.4 Variation der Filmeigenschaften durch Tempern

Wie schon unter 8.2.2 diskutiert, resultieren Anregungen von NPB in den Filmen nicht in jedem Fall in der Bildung eines Exciplexes. Für den Einsatz des Materials in organischen Leuchtdioden ist die effiziente Bildung von Exciplexen jedoch Voraussetzung für die effiziente Umwandlung von Triplett-Anregungen zur Steigerung der Effizienz der Elektrolumineszenz (EL) solcher Dioden. Die durch Vakuumabscheiden präparierten Filme zeigen eine Strukturbildung auf der Skala von  $\approx 0.9 \mu\text{m}$  was auf das Vorliegen von NPB-armen und -reichen Regionen zurückgeführt wurde (s. 8.2.1). Es ist jedoch zu erwarten, dass eine homogene Verteilung von NPB in den Filmen vorteilhaft für die Effizienz der Exciplexbildung ist.

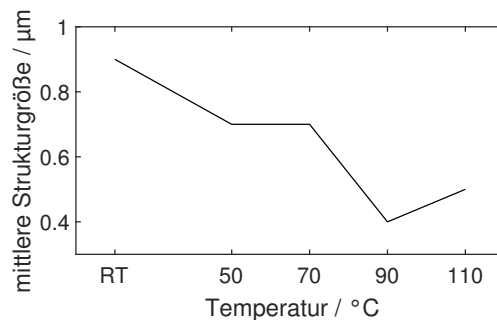
Entsprechend liegt es nahe, eine Veränderung der Filmeigenschaften durch Tempern herbeizuführen, da sich die Struktur dadurch dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand annähert.[225, S. 459 ff.] Ein Film wurde dazu sukzessive für jeweils 30 min bei  $50^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ ,  $90^\circ\text{C}$  und  $110^\circ\text{C}$  thermisch behandelt und nach jedem Tempervorgang mikroskopisch untersucht. Die Glastemperatur von NPB liegt bei  $95^\circ\text{C}$ , sodass diese erst während des letzten Tempervorgangs überschritten wurde.[133] Für PO-T2T ist hingegen kein Glasübergang bekannt. Die Zersetzung setzt jedoch erst bei  $460^\circ\text{C}$  ein, sodass für keines der Materialien mit einer Zerstörung der Moleküle durch das Tempern zu rechnen war.[71]

In Abbildung 8.18 sind exemplarische PL-Intensitätskarten dargestellt, die nach jedem der Tempervorgänge erhalten wurden. Es zeigt sich an diesen Beispielen bereits qualitativ eine Verkleinerung der Strukturelemente mit zunehmender Temperatur. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden erneut die mittleren normierten Korrelationsfunktionen der Intensitätskarten ermittelt und aus diesen die Größe der charakteristischen Strukturelemente bestimmt (s. 8.2.1). Während diese vor dem Tempervorgang zu  $0.9 \mu\text{m}$  bestimmt wurde, nahm sie nach dem Tempern bei  $50^\circ\text{C}$  auf  $0.7 \mu\text{m}$  ab. Nach dem Tempern bei  $70^\circ\text{C}$  wurde keine Veränderung beobachtet und die Strukturgröße betrug weiterhin  $0.7 \mu\text{m}$ . Die Behandlung mit  $90^\circ\text{C}$  führte zu einer weiteren Verringerung auf  $0.4 \mu\text{m}$ , was dem mittels Simulation bestimmten Wert für eine zufällige Verteilung der Moleküle entspricht. Nach dem Tempern bei  $110^\circ\text{C}$  wurde hingegen wieder eine leichte Zunahme der charakteristischen Strukturgröße auf  $0.5 \mu\text{m}$  beobachtet (Abb. 8.19).

Die sukzessive Abnahme der mittleren Strukturgröße auf das Niveau einer zufälligen Verteilung der Moleküle spricht dafür, dass durch die Filmbildung per Vakuumabscheidung, trotz langsamer Geschwindigkeit der Abscheidung, keine homogene beziehungsweise statistische Belegung des Substrats erhalten wurde. Diese kann jedoch durch das Tempern erreicht werden. Überschreitet die Temperatur die Glastemperatur von NPB, so nimmt die



**Abbildung 8.18:** Exemplarische PL-Intensitätskarten eines NPB-dotierten PO-T2T-Films nach 30-minütigem Tempern bei (a) 50°C, (b) 70°C, (c) 90°C und (d) 110°C. Die Integrationszeit pro Pixel betrug für alle Bilder jeweils 10 ms.



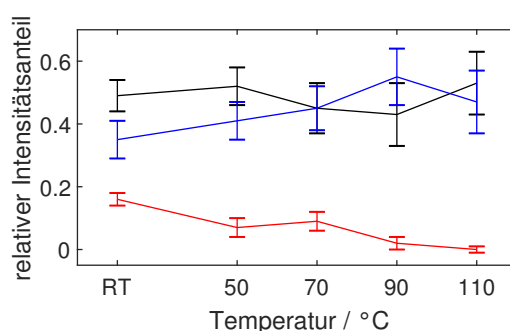
**Abbildung 8.19:** Abhängigkeit der aus den mittleren normierten Korrelationsfunktionen der PL-Intensitätskarten ermittelten charakteristischen Strukturgrößen von der Temperatur der thermischen Behandlung der Filme.

Strukturgröße wieder leicht zu. Hierbei ist jedoch aufgrund der begrenzten Ortsauflösung der PL-Intensitätskarten unklar, ob die Abweichung um 0.1 μm im Rahmen der Unsicherheit der Bestimmung der charakteristischen Strukturgröße liegt oder ob tatsächlich die erhöhte Mobilität von NPB nach dem Glasübergang zu erneuter Strukturbildung führt. Aufgrund der Einbettung von NPB in einen Film, der überwiegend aus PO-T2T besteht, scheint letzteres jedoch eher unwahrscheinlich.

Von den thermisch behandelten Filmen wurden jeweils orts aufgelöste PL-Spektren aufgenommen. Von diesen wurde, wie bereits unter 8.2.2 beschrieben, das Zeitintegral bestimmt und dieses durch eine Überlagerung der skalierten Ensemblespektren parametrisiert. Die hierbei ermittelten spektralen Lagen der Emissionsmaxima sowie die Halbwertsbreiten aller Banden sind für alle Temperaturen mit denen der nicht thermisch behandelten Filme kompatibel. Es zeigt sich jedoch eine signifikante Änderung der relativen Anteile der verschiedenen Spezies an der gesamten PL-Intensität. Etwaige unterschiedliche Quanteneffizienzen der verschiedenen Emissionsprozesse könnten auch die leichte Abnahme der mittleren PL-Intensitäten in den PL-Intensitätskarten mit zunehmender Temperatur in Abbildung 8.18 erklären. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der aus den Parametrisierungen ermittelten relativen Intensitätsanteile sind in Tabelle 8.6 sowie in Abhängigkeit von der Temperatur der thermischen Behandlung in Abbildung 8.20 dargestellt.

**Tabelle 8.6:** Relative Anteile der photophysikalisch aktiven Spezies an der gesamten PL-Intensität der Filme nach dem Tempern bei der jeweiligen Temperatur  $T$ . Die nicht thermisch behandelten Filme sind mit Raumtemperatur (RT) gekennzeichnet. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte mit Standardabweichung für die Verteilungen der Werte aus der Parametrisierung der orts aufgelösten PL-Spektren.

Temperatur $T/^\circ\text{C}$	relativer Anteil an der gesamten PL-Intensität		
	NPB Monomer	PO-T2T-Excimer	NPB:PO-T2T-Exciplex
RT	$0.16 \pm 0.03$	$0.49 \pm 0.05$	$0.35 \pm 0.06$
50	$0.07 \pm 0.02$	$0.52 \pm 0.06$	$0.41 \pm 0.06$
70	$0.09 \pm 0.03$	$0.45 \pm 0.08$	$0.45 \pm 0.07$
90	$0.02 \pm 0.02$	$0.43 \pm 0.10$	$0.55 \pm 0.09$
110	$0.00 \pm 0.01$	$0.53 \pm 0.10$	$0.47 \pm 0.10$

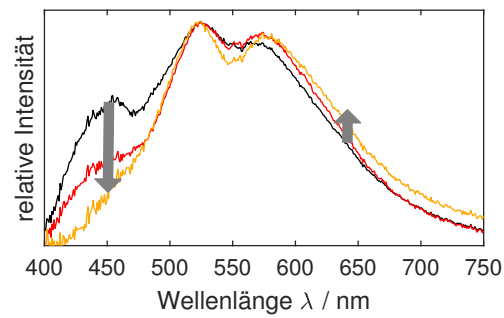


**Abbildung 8.20:** Verlauf der relativen Anteile der verschiedenen photophysikalisch aktiven Spezies NPB Monomere (rot), PO-T2T-Excimere (schwarz) und NPB:PO-T2T-Exciplexe (blau) an der Gesamtemissionsintensität in Abhängigkeit von der Temperatur der thermischen Behandlung. Als Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Verteilungen der Werte aus der Parametrisierung der orts aufgelösten Spektren angegeben.

Der Verlauf zeigt eine stetige Abnahme der Intensität der Emissionsbande der NPB Monomere mit der Temperatur der thermischen Behandlung. Die Bande verschwand nach der thermischen Behandlung bei 110°C nahezu vollständig. Gleichzeitig nahm der relative Anteil der Emission der NPB:PO-T2T-Exciplexe bis zu einer Temperatur von 90°C stetig zu. Da die Emission der Exciplexe nicht verschwindet, sondern zunimmt, kann eine Zerstörung oder Deaktivierung der NPB-Moleküle nicht ursächlich für die Abnahme der Emission der NPB Monomere sein, da deren Vorhandensein und Anregung Voraussetzung für die Bildung der Exciplexe ist. Die Zunahme der PL-Intensität der Exciplexe weist vielmehr auf eine Zunahme ihrer Bildungswahrscheinlichkeit hin. Nach der Behandlung bei 110°C wurde hier sogar die gewünschte nahezu vollständige Umwandlung von Anregungen von NPB in Exciplexe erreicht. Die Veränderung der spektralen Anteile ist nochmal anhand der mittleren PL-Spektren über alle Messungen bei einer Temperatur in Abbildung 8.21 illustriert.

Der Intensitätsanteil der PO-T2T-Excimere stellt hierbei einen Referenzwert dar, da für die PL-Intensität der Excimere aufgrund der thermischen Stabilität von PO-T2T keine Veränderung durch das Tempern erwartet wird. Die Reduktion des relativen Anteils durch die thermische Behandlung bis zu einer Temperatur von 90°C kann somit dadurch erklärt werden, dass die Quanteneffizienz der Emission der Exciplexe gegenüber der der NPB Monomere erhöht ist, sodass die verstärkte Bildung der Exciplexe zu einem höheren Intensitätsanteil unter Beteiligung der Anregungen von NPB führt. Ebenso könnten zuvor inaktive Moleküle durch die Annäherung des Films an eine statistische Molekülverteilung nun auch zur Emission beitragen. Die Zunahme des Anteils der PO-T2T-Excimere nach der Behandlung des Films bei 110°C trotz weiterer Abnahme der Emission der NPB Monomere deutet darauf hin, dass auch die Aktivierung zuvor inaktiver Moleküle zu einer Verlagerung der Intensitätsanteile beitrug. Zusammen mit der erneuten Zunahme der mittleren Strukturgröße könnte somit die ideale Temperatur für die Optimierung der Exciplexbildung bereits wieder überschritten worden sein.

Zusammenfassend zeigt sich eine positive Auswirkung des Temperns der Filme auf die Effizienz der Exciplexbildung nach Anregung von NPB. Die laterale Struktur der Filme zeigte mit zunehmender Temperatur eine Annäherung an die Struktur, die für eine zufällige Verteilung der Moleküle im Film erwartet wird. Gleichzeitig konnte die effizientere Bildung der Exciplexe spektroskopisch beobachtet werden. Bei einer Temperatur von 110°C für die thermische Behandlung gab es jedoch Indizien für eine wieder leicht reduzierte Bildung von Exciplexen. Diese Erkenntnisse über die Veränderung der Filmstruktur waren nur durch die orts aufgelöste Charakterisierung zugänglich und könnten Hinweise auf die Optimierung der Fabrikation organischer Leuchtdioden mit dem untersuchten Material liefern. Der Einfluss der thermischen Behandlung der Filme sollte somit in einem nächsten Schritt auf die Herstellung von experimentellen Leuchtdioden übertragen werden, sodass



**Abbildung 8.21:** Über alle orts aufgelösten Spektren gemittelte PL-Spektren der unbehandelten (schwarz) sowie bei 70°C (rot) und 110°C (gelb) thermisch behandelten Filme. Es zeigt sich die Reduktion beziehungsweise das Verschwinden der Emissionsbande der NPB Monomere im Bereich zwischen 400 – 475 nm sowie die Zunahme der Emissionsbande der NPB:PO-T2T-Exciplexe im Bereich 550 – 750 nm.

ein Vergleich der in diesem Abschnitt dargestellten Erkenntnisse bezüglich der PL mit solchen für die EL des Materials möglich wird.



In dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche Materialien untersucht, deren Photophysik und elektronische Eigenschaften durch Energietransferprozesse signifikant beeinflusst werden. Es wurden jeweils Resultate von spektroskopischen Untersuchungen im Ensemble sowie an einzelnen Emittlern beziehungsweise mesoskopischen Probenbereichen pro Material vorgestellt und diskutiert. Zu diesen Materialien gehören Dyaden der Struktur PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI mit den organischen Farbstoffen PDI und TDI als Chromophore sowie mit  $n = 1, 2$  beziehungsweise 3 Wiederholeinheiten von NDI als Brücke. Auch Mn<sup>2+</sup>-dotierte II-VI-Halbleiternanokristalle unterschiedlicher Kern-Schale-Strukturen mit den Kernmaterialien CdS und CdSe sowie dem Schalenmaterial ZnS wurden untersucht. Ebenso gehören CdSe-Nanoplättchen mit einer Dicke von fünf Monolagen sowie deren Komplexe mit dem organischen Farbstoff DC-PDI in unterschiedlicher Anzahl zu den charakterisierten Materialien. Weiterhin wurden NPB-dotierte PO-T2T-Filme als organische Halbleiter für die Verwendung als aktive Schicht in organischen Leuchtdioden untersucht, bei denen unter Nutzung des RISC-Prozesses eine Effizienzsteigerung durch Photonenemission nach Triplett-Anregung möglich ist.

Ein Hauptaspekt der Untersuchung der PDI-(NDI)<sub>n</sub>-TDI-Dyaden lag auf der Bestimmung der Effizienz des Energietransfers zwischen den Chromophoren sowie deren Varianz zwischen einzelnen Dyaden gleicher Struktur. Hierbei wurde sowohl im Ensemble als auch für einzelne Moleküle die erwartete Abnahme der Transfereffizienz mit zunehmendem Abstand zwischen den Chromophoren gefunden und quantifiziert. Bei der Bestimmung der Energietransfereffizienzen für einzelne Moleküle zeigte sich, dass unterschiedliche methodische Ansätze benötigt wurden, um jene bei unterschiedlich starkem Energietransfer mit möglichst geringem Fehler zu ermitteln. So konnte für den schnellen Energietransfer der PN1T-Dyaden die Differenz der Zerfallskurven von TDI mit und ohne Energietransferanregung am genauesten ausgewertet werden ( $E_{ET} = 0.99 \pm 0.03$ ), während für die mittleren Effizienzen bei PN2T die Auswertung des Zerfalls des Donors PDI eine genauere Bestimmung ermöglichte ( $E_{ET} = 0.77 \pm 0.12$ ). Für PN3T erwies sich die Bestimmung anhand des Intensitätsverhältnisses der Emissionsspektren als die beste Methode ( $E_{ET} = 0.35 \pm 0.23$ ). Es wurde darüber hinaus eine vollständig neue Analysemethode zur Charakterisierung

des Energietransfer anhand der Kreuzkorrelation zwischen den Einzelphotonenankunftszeiten der Donor- und Akzeptoremission beschrieben. Auch wenn diese in keinem Fall die genauesten Werte lieferte, zeigte sich doch der hohe Informationsgehalt der Einzelphotonenankunftszeiten. Im Ensemble konnte hingegen keine Methode zur Quantifizierung der Energietransfereffizienz identifiziert werden, die deutliche genauere Resultate lieferte als andere Methoden. Aufgrund des besseren SNRs sind die Ergebnisse hier zwischen den Methoden vergleichbar. Jedoch kann die Variabilität der Mittelwerte im Ensemble nicht bestimmt werden. Es wurde für alle Dyaden eine Beschleunigung des Energietransfers gegenüber der Erwartung nach der Förster-Theorie für lineare Konformationen beobachtet, die auf eine räumliche Annäherung der Chromophore durch nicht-lineare Konformationen zurückgeführt wurde. Die Streuung der Werte für einzelne Dyaden ist ebenfalls durch die Variabilität der Konformation zwischen verschiedenen Dyaden gleicher Struktur erklärbar.

Für die Dyaden wurde die Konformation auf Basis der relativen räumlichen Orientierung der Übergangsdipolmomente von PDI und TDI zueinander untersucht. Im Ensemble wurden anhand der Fluoreszenzanisotropie mittlere Winkel zwischen den Chromophoren von  $30 \pm 4^\circ$ ,  $37 \pm 2^\circ$  und  $39 \pm 8^\circ$  für die Dyaden mit 1, 2 beziehungsweise 3 NDI-Einheiten ermittelt. Anhand der Messungen an einzelnen PN3T-Dyaden wurde eine Verteilung der Winkel zwischen den Chromophoren mit einem Mittelwert von  $12 \pm 8^\circ$  bestimmt. Es wird davon ausgegangen, dass es aufgrund der Komplexität des Experiments für die Messung an einzelnen Molekülen eine systematische Verzerrung der Werte für einzelne Dyaden gibt. Unabhängig davon konnte aber eine signifikante Korrelation zwischen Energietransfereffizienz und Winkel zwischen den Chromophoren für einzelne Dyaden ermittelt werden, was die Annahme einer erhöhten Energietransfereffizienz durch eine Annäherung der Chromophore in nicht-linearen Konformationen bestätigt. Auch konnte gezeigt werden, dass eine Korrektur der Detektionseffizienz für einzelne Chromophore anhand deren gemessener Orientierung möglich ist und die dadurch ermittelten Emissionsintensitäten zur präziseren Bestimmung der Energietransfereffizienzen eingesetzt werden können.

Die zeitlichen Fluktuationen der Emissionsintensität von verschiedenen Dyaden stellen einen weiteren Effekt dar, der nur auf der Ebene einzelner Moleküle beobachtet und analysiert werden kann. Um das höherfrequente Blinken von PDI während aus-Phasen von TDI zu erklären, wurde ein Modell auf Basis von Elektronentransferprozessen zwischen den Chromophoren, der NDI-Brücke sowie der Polymermatrix der Umgebung entwickelt. Es wurden darüber hinaus sieben verschiedene charakteristische Typen der zeitlichen Dynamik durch einen qualitativen Vergleich der zeitlichen Verläufe von Emissionsintensität und mittlerer Photonenankunftszeit identifiziert und einzelne Moleküle der verschiedenen Dyaden entsprechend klassifiziert. Hierbei zeigte sich, dass einfache Modelle mit wenigen Niveaus nicht ausreichend sind, um die Intensitätsfluktuationen der Dyaden vollständig zu beschreiben.



Bei der Charakterisierung der  $\text{Mn}^{2+}$ -dotierten II-IV-Halbleiternanokristalle lag der Fokus auf der Bestimmung ihrer spektralen Eigenschaften sowie der PL-Lebenszeiten der verschiedenen Emissionsprozesse. Es wurde bereits im Ensemble eine gewissen Bandbreite dieser Eigenschaften beobachtet. Diese war aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen und -materialien für die exzitonische Emission zu erwarten. Zusätzlich unterschied sich auch die spektrale Lage der Emissionsbande der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen zwischen den einzelnen Proben um bis zu  $930 \text{ cm}^{-1}$ . Dies wurde auf unterschiedlichen Verzerrungen der Kristallgitter durch unterschiedliche Partikelgrößen und den möglichen Einfluss von Ladungen auf der Oberfläche der ZnS-Schale der NCs zurückgeführt.

Bei der Untersuchung der NCs wurde zunächst verifiziert, dass tatsächlich einzelne Partikel und keine Aggregate vorlagen. Die spektralen Lagen der Emissionsbanden zeigten eine größere Streuung als im Ensemble, was auf die Modifikation der Partikeloberflächen durch die Einbettung in den verwendeten Polymerfilmen sowie die dadurch zusätzlich auftretende Emission von Oberflächendefekten zurückgeführt wurde.

Im Ensemble wurde für die NCs der Struktur  $\text{CdSe.2ZnS}(\text{Mn}^{2+})\text{3ZnS}$  eine mittlere Lebenszeit von  $7.0 \text{ ns}$  für die exzitonische Emission und  $397 \mu\text{s}$  für die Emission der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen ermittelt. Somit wurden die erwarteten unterschiedlichen Zeitskalen für die beiden Emissionsprozesse experimentell bestätigt. Für die exzitonische Emission wurden bei der Untersuchung einzelner NCs alle Strukturen ähnliche und mit der Ensemblemessung kompatible Lebenszeiten erhalten. Die Beobachtung der Emission der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen gelang nur für einzelne  $\text{CdSe.1ZnS}(\text{Mn}^{2+})\text{3ZnS}$ -NCs, wobei eine Lebenszeitverteilung mit einem Mittelwert von  $230 \pm 60 \mu\text{s}$  erhalten wurde.

Für die Effizienz des Energietransfer zwischen NCs und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen Ensembleuntersuchungen und den Messungen an einzelnen NCs für alle untersuchten Strukturen, wobei die unterschiedlichen untersuchten Chargen einen Bereich von mittleren bis zu hohen Transfereffizienzen abdeckten. Es wurde eine große Streuung der Transfereffizienz für einzelne NCs beobachtet, was auf die Variabilität von Partikelgröße und Anzahl von Dotierungsionen aufgrund der nasschemischen Synthese zurückgeführt wurde. Es wurden jedoch keine Indizien gefunden, die auf das Vorliegen undotierter NCs hinweisen, sodass von einer Dotierung aller NCs durch die eingesetzte Synthese ausgegangen wurde.

Über diese Untersuchungen hinaus wurde auch das für Nanokristalle charakteristische Photoblinken charakterisiert, welches experimentell ausschließlich durch die Untersuchung einzelner Emitter zugänglich ist. Das Blinken konnte mit einem Potenzgesetz für die Dauern der an- als auch der aus-Phasen beschrieben werden. Für die Bestimmung der charakteristischen Exponenten wurden die Daten aller einzelnen NCs pro untersuchter Struktur kombiniert ausgewertet. Die Exponenten lagen für alle untersuchten Partikelstrukturen mit  $m_{\text{an}} = 1.7 \pm 0.05 - 2.0 \pm 0.05$  und  $m_{\text{aus}} = 1.6 \pm 0.05 - 2.0 \pm 0.05$  im für II-VI-Halb-

leiternanokristalle typischen Wertebereich. Das Blinkverhalten der untersuchten dotierten NCs ist folglich mit dem von undotierten sphärischen NCs vergleichbar.

Es wurden des Weiteren sowohl reine NPLs als auch Komplexe aus NPLs und DC-PDI untersucht. Dabei wurden zunächst die spektralen Charakteristika und PL-Lebenszeiten beider Spezies bestimmt und analysiert. Die spektrale Lage der Emissionsmaxima sowie die Halbwertsbreiten der Banden der Emissionsspektren von NPLs und NPL-FS-Komplexen wiesen dabei nur geringfügige Abweichungen zwischen verschiedenen Chargen sowie einzelne NPLs einer Charge auf. Für die NPL-FS-Komplexe wurde jedoch eine deutliche Variation des Intensitätsverhältnisses von NPLs und DC-PDI für unterschiedliche einzelne NPLs mit nominell gleicher Farbstoffbelegungsdichte beobachtet. Bei den aus den stark nicht-exponentiellen Zerfallskurven bestimmten mittleren Lebenszeiten der reinen NPLs wurde eine Abhängigkeit dieser von der lateralen Ausdehnung der NPLs beobachtet. Im Rahmen theoretischer Überlegungen konnte der Einfluss des Energietransfers auf den Verlauf der Zerfallskurven der NPLs sowie der Farbstoffmoleküle in den NPL-FS-Komplexen qualitativ erklärt werden.

Durch die Messung der PL-Anisotropie von DC-PDI, NPLs und NPL-FS-Komplexen im Ensemble, konnte für die NPLs ein zweifach entartetes Übergangsdipolmoment in Absorption und Emission nachgewiesen werden. Ebenso wurde für die NPL-FS-Komplexe eine mittlere Orientierung der Farbstoffmoleküle relativ zur Plättchenoberfläche in einem Winkel von  $35^\circ$  ermittelt.

Die Effizienz des Energietransfers zwischen NPLs und DC-PDI in den NPL-FS-Komplexen wurde im Ensemble sowohl anhand der Emissionsspektren als auch anhand der Zerfallskurven der NPLs ermittelt. Aus der Abhängigkeit dieser Effizienz von der Farbstoffbelegung der NPLs in den Komplexen konnten, in Kombination mit den Resultaten bezüglich der Übergangsdipolmomente und der geometrischen Anordnung der Farbstoffmoleküle auf den NPLs, Rückschlüsse auf die laterale Ausdehnung der Exzitonen gezogen werden. Hierzu wurde die Förster-Theorie unter Berücksichtigung der entarteten Übergangsdipolmomente der NPLs interpretiert, indem die Entartung in die geometrische Definition des Orientierungsfaktors einbezogen wurde. Darüber hinaus wurde die statistische Verteilung der Farbstoffmoleküle auf der NPL-Oberfläche in einem System mit einem Donor und vielen Akzeptoren in der Analyse berücksichtigt. Mit diesem Modell wurden laterale Ausdehnungen der Exzitonen zwischen  $10 - 18 \text{ nm}^2$  für die verschiedenen Chargen der NPLs ermittelt.

Auch für einzelne reine NPLs wurde ein Photoblinken beobachtet, welches durch ein Potenzgesetz für die Zeitdauern der an- und aus-Phasen mit charakteristischen Exponenten beschrieben werden konnte. Die Exponenten für die an-Phasen lagen zwischen 2.39 und 3.89 und unterscheiden sich damit deutlich von für sphärische NCs typischen Werten, was auf eine unterschiedliche Effizienz oder unterschiedliche Ursachen der Deaktivierung hinweist. Mit einem Bereich von 1.58 – 2.72 liegen die charakteristischen Exponenten für

die aus-Phasen der verschiedenen Chargen dem gegenüber im auch für sphärische NCs typischen Wertebereich.

Bei der Untersuchung der Photonenstatistik der Emission einzelner reiner NPLs wurde sowohl Photonen-Antibunching als auch Photonen-Bunching beobachtet. Das Auftreten dieser Effekte ist dabei deutlich von der Anregungsintensität abhängig. Während bei einer Dauerstrichanregung in vielen Fällen Antibunching und damit das Vorliegen einzelner NPLs nachgewiesen werden konnte, trat bei gepulster Anregung und somit temporär deutlich höherer Anregungsintensität auch Photonen-Bunching, also eine erhöhte Wahrscheinlichkeit der zeitgleichen Emission mehrerer Photonen, auf. Es konnte hierfür eine signifikante Abhängigkeit der Häufigkeit des Auftretens von der Anregungsintensität nachgewiesen werden. Gleichzeitig wurde eine signifikant verkürzte Lebenszeit für die nahezu zeitgleich emittierten Photonen gemessen. Das Bunching kann mit der Erzeugung von Biexzitonen erklärt werden. In einer zeitabhängigen Analyse des Auftretens von Antibunching und Bunching wurden darüber hinaus signifikante Fluktuationen des Verhältnisses der Anregungswahrscheinlichkeit von Exzitonen und Biexzitonen auf einer Zeitskala von Sekunden bei konstanter Anregungsintensität nachgewiesen.

Auch konnte die PL von reinen NPLs nach Zweiphotonenabsorption anhand der quadratischen Abhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit von der Anregungsintensität an Subensembles von NPLs sowie einzelnen NPLs nachgewiesen werden. Die bei der Anregung der NPLs mittels Zweiphotonenabsorption gemessenen Emissionsspektren zeigten signifikant reduzierte Halbwertsbreiten, was mit einer vernachlässigbaren Anregung von Biexzitonen mittels Zweiphotonenabsorption erklärt wurde.

Bei Messungen an reinen NPLs und NPL-FS-Komplexen bei kryogenen Temperaturen von 1.4 K wurden unterschiedliche Emissionsspektren erhalten, die verschiedenen charakteristischen Typen zugeordnet werden konnten. Neben den erwarteten scharfen Emissionslinien der exzitonen Emission wurden auch Emissionsspektren mit mehreren gleichzeitig auftretenden Emissionslinien beobachtet. Verschieden geladene Trionen liefern dabei eine plausible Erklärung für diese Spektrentypen und die beobachteten Energieabstände zwischen den einzelnen gleichzeitig aufgetretenen Linien. Insgesamt werden in allen Fällen starke zeitliche Fluktuationen der spektralen Lage der Emissionslinien beobachtet.

Der Energietransfer und die Emission der Farbstoffmoleküle konnte darüber hinaus genutzt werden, um Anregungsspektren der NPLs in NPL-FS-Komplexen bei kryogenen Temperaturen aufzunehmen. Die Detektion der Emission der Phononenseitenbanden einzelner reiner NPLs zur Messung von Anregungsspektren war hingegen nicht erfolgreich, was zum einen auf die geringe Intensität der Seitenbanden aber vor allem auf die starke spektrale Diffusion zurückgeführt wurde. Die stabile und deutlich von der Emission der NPLs spektral separiert Emission der Farbstoffe ist für die Messung von Anregungsspektren zwar geeignet, jedoch sind die ermittelten Spektren durch spektrale Diffusion verbreitert oder

segmentiert. Zwar war die Anpassung einzelner Anregungsspektren mit einer Lorentzkurve möglich, die so bestimmten Linienbreiten sind jedoch deutlich breiter als für die NPLs zu erwarten wäre. Grundsätzlich stellt diese Art der Detektion der Emission der Farbstoffmoleküle jedoch einen vielversprechenden Ansatz für die Messung von Anregungsspektren einzelner NPLs bei kryogenen Temperaturen dar.

Bei der Untersuchung der NPB-dotierten PO-T2T-Filme wurden die spektralen Eigenschaften sowie die PL-Zerfallskurven gemessen und genutzt, um die Anteile der verschiedenen Emissionsprozesse an der Gesamtemission zu bestimmen. Es wurde dabei die Emission von NPB Monomere, PO-T2T-Excimeren und NPB:PO-T2T-Exciplexen beobachtet. Die Messergebnisse lassen auch Rückschlüsse auf die verschiedenen photophysikalischen Prozesse in dem Material sowie deren Effizienz zu. Neben der Emission der Exciplexe, die einen Anteil von  $0.35 \pm 0.06$  an der Gesamtemission hatte, wurde die Emission von NPB Monomeren mit einem Anteil von  $0.16 \pm 0.03$  und von PO-T2T-Excimeren mit einem Anteil von  $0.49 \pm 0.05$  beobachtet. Das Vorliegen dieser drei Emitter wurde auch durch die Messungen der PL-Lebenszeiten bestätigt, wobei für die Exciplexe eine direkte und eine verzögerte Lebenszeitkomponente beobachtet wurde.

Durch die mikroskopische und somit orts aufgelöste Untersuchung der Filme konnte eine lokale Variation der PL-Intensität beobachtet werden. Hierbei wurde das Erscheinungsbild der PL-Intensitätskarten durch eine charakteristische Strukturgröße quantifiziert. Diese wies für die Filme einen Durchmesser von  $\approx 0.9 \mu\text{m}$  auf und überschritt somit das experimentelle Auflösungsvermögen. Ein Vergleich mit einer zufälligen Molekülverteilung legte das Vorliegen von NPB-armen und NPB-reichen Regionen im Film nahe.

Durch eine thermische Behandlung der Filme in einem Temperaturbereich von  $50^\circ\text{C}$ – $110^\circ\text{C}$  konnte die Filmstruktur sowie die Effizienz der verschiedenen Emissionsprozesse signifikant beeinflusst werden. Die charakteristische Strukturgröße wurde dabei mit steigender Temperatur auf bis zu  $\approx 0.4 \mu\text{m}$  verringert, was dem Wert für die zufällige Molekülverteilung entspricht. Gleichzeitig wurde sukzessiv das Verschwinden der Emission der NPB Monomere beobachtet, während der Anteil der Emission der Exciplexe gesteigert wurde. Durch das Tempern bei einer Temperatur von  $90^\circ$  über einen Zeitraum von 30 min wurde die besten Filmeigenschaften erhalten. Es konnte ein maximaler Anteil der Exciplex an der Gesamtemission von  $0.55 \pm 0.09$  erreicht werden, was eine Verbesserung von 20% gegenüber den unbehandelten Filmen darstellt.

## Literaturverzeichnis

---

- [1] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, C. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Physical Review Letters* 49 (1982), Nr. 1, S. 57–61
- [2] BINNIG, G. ; QUATE, C. F. ; GERBER, C.: Atomic Force Microscope. In: *Physical Review Letters* 56 (1986), Nr. 9, S. 930–933
- [3] MOERNER, W. E. ; KADOR, L.: Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. In: *Physical Review Letters* 62 (1989), Nr. 21, S. 2535–2538
- [4] MOERNER, W. E. ; KADOR, L. ; AMBROSE, W. P.: Ultrasensitive Laser Spectroscopy in Solids: Single-Molecule Detection. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* 183 (1990), Nr. 1, S. 47–57
- [5] KADOR, L. ; HORNE, D. E. ; MOERNER, W. E.: Optical detection and probing of single dopant molecules of pentacene in a p-terphenyl host crystal by means of absorption spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), Nr. 4, S. 1237–1248
- [6] ORRIT, M. ; BERNARD, J.: Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal. In: *Physical Review Letters* 65 (1990), Nr. 21, S. 2716–2719
- [7] ORRIT, M. ; BERNARD, J.: Single Molecule Spectroscopy. In: *Modern Physics Letters B* 05 (1991), Nr. 11, S. 747–751
- [8] SHERA, E. B. ; SEITZINGER, N. K. ; DAVIS, L. M. ; KELLER, R. A. ; SOPER, S. A.: Detection of single fluorescent molecules. In: *Chemical Physics Letters* 174 (1990), Nr. 6, S. 553–557
- [9] BETZIG, E. ; CHICHESTER, R. J.: Single Molecules Observed by Near-Field Scanning Optical Microscopy. In: *Science* 262 (1993), Nr. 5138, S. 1422–1425
- [10] MOERNER, W. E.: Examining Nanoenvironments in Solids on the Scale of a Single, Isolated Impurity Molecule. In: *Science* 265 (1994), Nr. 5168, S. 46–53

- [11] NIE, S ; CHIU, D. ; ZARE, R.: Probing individual molecules with confocal fluorescence microscopy. In: *Science* 266 (1994), Nr. 5187, S. 1018–1021
- [12] MACKLIN, J. J. ; TRAUTMAN, J. K. ; HARRIS, T. D. ; BRUS, L. E.: Imaging and Time-Resolved Spectroscopy of Single Molecules at an Interface. In: *Science* 272 (1996), Nr. 5259, S. 255–258
- [13] BASCHÉ, T. ; MOERNER, W. E. ; ORRIT, M. ; WILD, U. P.: *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. Weinheim : Wiley Verlag, 1996
- [14] TAMARAT, P. ; MAALI, A. ; LOUNIS, B. ; ORRIT, M.: Ten Years of Single-Molecule Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000), Nr. 1, S. 1–16
- [15] RIGLER, R. ; ORRIT, M. ; BASCHÉ, T.: *Single Molecule Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2001
- [16] KULZER, F. ; ORRIT, M.: Single-Molecule Optics. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 55 (2004), Nr. 1, S. 585–611
- [17] MOERNER, W. E.: Nobel Lecture: Single-molecule spectroscopy, imaging, and photo-control: Foundations for super-resolution microscopy. In: *Reviews of Modern Physics* 87 (2015), Nr. 4, S. 1183–1212
- [18] BASCHÉ, T. ; MOERNER, W. E. ; ORRIT, M. ; TALON, H.: Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. In: *Physical Review Letters* 69 (1992), Nr. 10, S. 1516–1519
- [19] BERNARD, J. ; FLEURY, L. ; TALON, H. ; ORRIT, M.: Photon bunching in the fluorescence from single molecules: A probe for intersystem crossing. In: *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993), Nr. 2, S. 850–859
- [20] BASCHÉ, T. ; KUMMER, S. ; BRÄUCHLE, C.: Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule. In: *Nature* 373 (1995), Nr. 6510, S. 132–134
- [21] EGGELING, C. ; FRIES, J. R. ; BRAND, L. ; GUNTHER, R. ; SEIDEL, C. A. M.: Monitoring conformational dynamics of a single molecule by selective fluorescence spectroscopy. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 95 (1998), Nr. 4, S. 1556–1561
- [22] WEISS, S.: Measuring conformational dynamics of biomolecules by single molecule fluorescence spectroscopy. In: *Nature Structural Biology* 7 (2000), Nr. 9, S. 724–729
- [23] YANG, H.: Protein Conformational Dynamics Probed by Single-Molecule Electron Transfer. In: *Science* 302 (2003), Nr. 5643, S. 262–266

- [24] EGGELING, C. ; WIDENGREN, J. ; RIGLER, R. ; SEIDEL, C. A. M.: Photobleaching of Fluorescent Dyes under Conditions Used for Single-Molecule Detection: Evidence of Two-Step Photolysis. In: *Analytical Chemistry* 70 (1998), Nr. 13, S. 2651–2659
- [25] CHRIST, T. ; KULZER, F. ; BORDAT, P. ; BASCHÉ, T.: Watching the Photo-Oxidation of a Single Aromatic Hydrocarbon Molecule. In: *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001), Nr. 22, S. 4192–4195
- [26] HAASE, M. ; HÜBNER, C. G. ; REUTHER, E. ; HERRMANN, A. ; MÜLLEN, K. ; BASCHÉ, T.: Exponential and Power-Law Kinetics in Single-Molecule Fluorescence Intermittency. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 29, S. 10445–10450
- [27] SCHUSTER, J. ; CICHOS, F. ; BORCZYKOWSKI, C. von: Blinking of single molecules in various environments. In: *Optics and Spectroscopy* 98 (2005), Nr. 5, S. 712–717
- [28] KUNO, M. ; FROMM, D. P. ; HAMANN, H. F. ; GALLAGHER, A. ; NESBITT, D. J.: Nonexponential “blinking” kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior. In: *The Journal of Chemical Physics* 112 (2000), Nr. 7, S. 3117–3120
- [29] VERBERK, R. ; OIJEN, A. M. ; ORRIT, M.: Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. In: *Physical Review B* 66 (2002), Nr. 23, S. 233202
- [30] HOOGENBOOM, J. P. ; DIJK, E. M. H. P. ; HERNANDO, J. ; HULST, N. F. ; GARCÍA-PARAJÓ, M. F.: Power-Law-Distributed Dark States are the Main Pathway for Photobleaching of Single Organic Molecules. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), Nr. 9, S. 097401
- [31] HAASE, M. ; HÜBNER, C. G. ; NOLDE, F. ; MÜLLEN, K. ; BASCHÉ, T.: Photoblinking and photobleaching of rylene diimide dyes. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), Nr. 5, S. 1776–1785
- [32] FÖRSTER, T.: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. In: *Annalen der Physik* 437 (1948), Nr. 1-2, S. 55–75
- [33] LAKOWICZ, J. R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York : Springer Verlag, 2006
- [34] MARGITTAI, M. ; WIDENGREN, J. ; SCHWEINBERGER, E. ; SCHRODER, G. F. ; FELEKYAN, S. ; HAUSTEIN, E. ; KONIG, M. ; FASSHAUER, D. ; GRUBMULLER, H. ; JAHN, R. ; SEIDEL, C. A. M.: Single-molecule fluorescence resonance energy transfer reveals a dynamic equilibrium between closed and open conformations of syntaxin 1. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 100 (2003), Nr. 26, S. 15516–15521

- [35] RABINOWITCH, E.: Photosynthesis and Energy Transfer. In: *The Journal of Physical Chemistry* 61 (1957), Nr. 7, S. 870–878
- [36] COLBOW, K.: Energy transfer in photosynthesis. In: *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics* 314 (1973), Nr. 3, S. 320–327
- [37] MIRKOVIC, T. ; OSTROUMOV, E. E. ; ANNA, J. M. ; GRONDELLE, R. van ; GOVINDJEE, R. ; SHOLES, G. D.: Light Absorption and Energy Transfer in the Antenna Complexes of Photosynthetic Organisms. In: *Chemical Reviews* 117 (2016), Nr. 2, S. 249–293
- [38] HOFKENS, J. ; MAUS, M. ; GENSCHE, T. ; VOSCH, T. ; COTLET, M. ; KÖHN, F. ; HERRMANN, A. ; MÜLLEN, K. ; DE SCHRYVER, F.: Probing Photophysical Processes in Individual Multichromophoric Dendrimers by Single-Molecule Spectroscopy. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), Nr. 38, S. 9278–9288
- [39] SERIN, J. M. ; BROUSMICHE, D. W. ; FRÉCHET, J. M. J.: Cascade energy transfer in a conformationally mobile multichromophoric dendrimer. In: *Chemical Communications* (2002), Nr. 22, S. 2605–2607
- [40] WEIL, T. ; REUTHER, E. ; BEER, C. ; MÜLLEN, K.: Synthesis and Characterization of Dendritic Multichromophores Based on Rylene Dyes for Vectorial Transduction of Excitation Energy. In: *Chemistry - A European Journal* 10 (2004), Nr. 6, S. 1398–1414
- [41] REN, T. ; MANDAL, P. K. ; ERKER, W. ; LIU, Z. ; AVLASEVICH, Y. ; PUHL, L. ; MÜLLEN, K. ; BASCHÉ, T.: A Simple and Versatile Route to Stable Quantum Dot-Dye Hybrids in Nonaqueous and Aqueous Solutions. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 51, S. 17242–17243
- [42] GE, S. ; LU, J. ; YAN, M. ; YU, F. ; YU, J. ; SUN, X.: Fluorescence resonance energy transfer sensor between quantum dot donors and neutral red acceptors and its detection of BSA in micelles. In: *Dyes and Pigments* 91 (2011), Nr. 3, S. 304–308
- [43] GERLACH, F. ; TÄUBER, D. ; BORCZYKOWSKI, C. von: Correlated blinking via time dependent energy transfer in single CdSe quantum dot-dye nanoassemblies. In: *Chemical Physics Letters* 572 (2013), S. 90–95
- [44] DEUSSEN, M. ; BÄSSLER, H.: Organische Leuchtdioden. In: *Chemie in unserer Zeit* 31 (1997), Nr. 2, S. 76–86
- [45] HÖPPE, H. A.: Aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der anorganischen Leuchtstoffe. In: *Angewandte Chemie* 121 (2009), Nr. 20, S. 3626–3636



- [46] FERON, K. ; BELCHER, W. ; FELL, C. ; DASTOOR, P.: Organic Solar Cells: Understanding the Role of Förster Resonance Energy Transfer. In: *International Journal of Molecular Sciences* 13 (2012), Nr. 12, S. 17019–17047
- [47] RICHHARIYA, G. ; KUMAR, A. ; TEKASAKUL, P. ; GUPTA, B.: Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69 (2017), S. 705–718
- [48] MÉTIVIER, R. ; NOLDE, F. ; MÜLLEN, K. ; BASCHÉ, T.: Electronic Excitation Energy Transfer between Two Single Molecules Embedded in a Polymer Host. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), Nr. 4, S. 047802
- [49] HINZE, G. ; MÉTIVIER, R. ; NOLDE, F. ; MÜLLEN, K. ; BASCHÉ, T.: Intramolecular electronic excitation energy transfer in donor/acceptor dyads studied by time and frequency resolved single molecule spectroscopy. In: *The Journal of Chemical Physics* 128 (2008), Nr. 12, S. 124516
- [50] HÜBNER, C. G. ; KSENOFONTOV, V. ; NOLDE, F. ; MÜLLEN, K. ; BASCHÉ, T.: Three-dimensional orientational colocalization of individual donor–acceptor pairs. In: *The Journal of Chemical Physics* 120 (2004), Nr. 23, S. 10867–10870
- [51] YU, P. ; WANG, Z. M.: *Quantum Dot Optoelectronic Devices*. Basel : Springer Verlag, 2020
- [52] BERA, D. ; QIAN, L. ; TSENG, T.-K. ; HOLLOWAY, P. H.: Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. In: *Materials* 3 (2010), Nr. 4, S. 2260–2345
- [53] BEAULAC, R. ; ARCHER, P. I. ; OCHSENBEIN, S. T. ; GAMELIN, D. R.: Mn<sup>2+</sup>-Doped CdSe Quantum Dots: New Inorganic Materials for Spin-Electronics and Spin-Photonics. In: *Advanced Functional Materials* 18 (2008), Nr. 24, S. 3873–3891
- [54] YANG, Y. ; CHEN, O. ; ANGERHOFER, A. ; CAO, Y. C.: On Doping CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals with Mn. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 46, S. 15649–15661
- [55] ISHIZUMI, A. ; JOJIMA, E. ; YAMAMOTO, A. ; KANEMITSU, Y.: Photoluminescence Dynamics of Mn<sup>2+</sup>-Doped CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Mn<sup>2+</sup> Concentration Dependence. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 77 (2008), Nr. 5, S. 053705
- [56] CHEN, O. ; SHELBY, D. E. ; YANG, Y. ; ZHUANG, J. ; WANG, T. ; NIU, C. ; OMENETTO, N. ; CAO, Y. C.: Excitation-Intensity-Dependent Color-Tunable Dual Emissions from Manganese-Doped CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals. In: *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010), Nr. 52, S. 10132–10135

- [57] ITHURRIA, S. ; GUYOT-SIONNEST, P. ; MAHLER, B. ; DUBERTRET, B.: Mn<sup>2+</sup> as a Radial Pressure Gauge in Colloidal Core/Shell Nanocrystals. In: *Physical Review Letters* 99 (2007), Nr. 26, S. 265501
- [58] TESSIER, M. D. ; JAVAUX, C. ; MAKSIMOVIC, I. ; LORIETTE, V. ; DUBERTRET, B.: Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets. In: *ACS Nano* 6 (2012), Nr. 8, S. 6751–6758
- [59] YU, J. ; CHEN, R.: Optical properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets. In: *InfoMat* 2 (2020), Nr. 5, S. 905–927
- [60] MORGAN, D. P. ; KELLEY, D. F.: Exciton Localization and Radiative Lifetimes in CdSe Nanoplatelets. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019), Nr. 30, S. 18665–18675
- [61] SCOTT, R. ; ACHTSTEIN, A. W. ; PRUDNIKAU, A. V. ; ANTANOVICH, A. ; SIEBBELES, L. D. A. ; ARTEMYEV, M. ; WOGGON, U.: Time-Resolved Stark Spectroscopy in CdSe Nanoplatelets: Exciton Binding Energy, Polarizability, and Field-Dependent Radiative Rates. In: *Nano Letters* 16 (2016), Nr. 10, S. 6576–6583
- [62] HU, Z. ; SINGH, A. ; GOUPALOV, S. V. ; HOLLINGSWORTH, J. A. ; HTOON, H.: Influence of morphology on the blinking mechanisms and the excitonic fine structure of single colloidal nanoplatelets. In: *Nanoscale* 10 (2018), Nr. 48, S. 22861–22870
- [63] BRUMBERG, A. ; HARVEY, S. M. ; PHILBIN, J. P. ; DIROLL, B. T. ; LEE, B. ; CROOKER, S. A. ; WASIELEWSKI, M. R. ; RABANI, E. ; SCHALLER, R. D.: Determination of the In-Plane Exciton Radius in 2D CdSe Nanoplatelets via Magneto-optical Spectroscopy. In: *ACS Nano* 13 (2019), Nr. 8, S. 8589–8596
- [64] SCOTT, R. ; ACHTSTEIN, A. W. ; PRUDNIKAU, A. ; ANTANOVICH, A. ; CHRISTODOULOU, S. ; MOREELS, I. ; ARTEMYEV, M. ; WOGGON, U.: Two Photon Absorption in II–VI Semiconductors: The Influence of Dimensionality and Size. In: *Nano Letters* 15 (2015), Nr. 8, S. 4985–4992
- [65] HECKMANN, J. ; SCOTT, R. ; PRUDNIKAU, A. V. ; ANTANOVICH, A. ; OWSCHIMIKOW, N. ; ARTEMYEV, M. ; CLIMENTE, J. I. ; WOGGON, U. ; GROSSE, N. B. ; ACHTSTEIN, A. W.: Directed Two-Photon Absorption in CdSe Nanoplatelets Revealed by k-Space Spectroscopy. In: *Nano Letters* 17 (2017), Nr. 10, S. 6321–6329
- [66] QUICK, M. T. ; OWSCHIMIKOW, N. ; KHAN, A. H. ; POLOVITSYN, A. ; MOREELS, I. ; WOGGON, U. ; ACHTSTEIN, A. W.: Two-photon based pulse autocorrelation with CdSe nanoplatelets. In: *Nanoscale* 11 (2019), Nr. 37, S. 17293–17300
- [67] KRIVENKOV, V. ; SAMOKHVALOV, P. ; DYAGILEVA, D. ; KARAULOV, A. ; NABIEV, I.: Determination of the Single-Exciton Two-Photon Absorption Cross Sections of

- Semiconductor Nanocrystals through the Measurement of Saturation of Their Two-Photon-Excited Photoluminescence. In: *ACS Photonics* 7 (2020), Nr. 3, S. 831–836
- [68] HALIM, H. ; TRIEB, D. ; HUBER, N. ; MARTÍNEZ-NEGRO, M. ; MEYER, L.-A. ; BASCHÉ, T. ; MORSBACH, S. ; ZHANG, K. A. I. ; RIEDINGER, A.: Lateral Size Dependence in FRET between Semiconductor Nanoplatelets and Conjugated Fluorophores. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020), Nr. 45, S. 25028–25037
- [69] NALWA, H. S. ; ROHWER, L. S.: *Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices*. Stevenson Ranch : American Scientific Publishers, 2003
- [70] SHINAR, J.: *Organic Light-Emitting Devices: A Survey*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2003
- [71] HUNG, W.-Y. ; FANG, G.-C. ; LIN, S.-W. ; CHENG, S.-H. ; WONG, K.-T. ; KUO, T.-Y. ; CHOU, P.-T.: The First Tandem, All-exciplex-based WOLED. In: *Scientific Reports* 4 (2014), Nr. 1, S. 1–6
- [72] LEE, J.-H. ; SHIN, H. ; KIM, J.-M. ; KIM, K.-H. ; KIM, J.-J.: Exciplex-Forming Co-Host-Based Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Long Operational Stability and High Efficiency. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 9 (2017), Nr. 4, S. 3277–3281
- [73] CHAPRAN, M. ; PANDER, P. ; VASYLIEVA, M. ; WIOSNA-SALYGA, G. ; ULANSKI, J. ; DIAS, F. B. ; DATA, P.: Realizing 20% External Quantum Efficiency in Electroluminescence with Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Exciplex. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 11 (2019), Nr. 14, S. 13460–13471
- [74] NOVOTNY, L. ; HECHT, B.: *Principles of Nano-Optics*. Cambridge : Cambridge University Press, 2006
- [75] ATKINS, P. ; DE PAULA, J.: *Atkins' Physical Chemistry*. 8th Edition. Oxford : Oxford University Press, 2006
- [76] WÖHRLE, D. ; TAUSCH, M. W. ; STOHRER, W.-D.: *Photochemie*. Weinheim : Wiley Verlag, 1998
- [77] JACOX, M. E.: Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules. Supplement B. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 32 (2003), Nr. 1, S. 1–441
- [78] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2016
- [79] DROBIZHEV, M. ; KAROTKI, A. ; KRUK, M. ; KRIVOKAPIC, A. ; ANDERSON, H.L. ; REBANE, A.: Photon energy upconversion in porphyrins: one-photon hot-band

- absorption versus two-photon absorption. In: *Chemical Physics Letters* 370 (2003), Nr. 5-6, S. 690–699
- [80] DIEHL, F. P.: *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen von Rylene-Farbstoffen zur elektronischen Wechselwirkung in multichromophoren Systemen und zur thermischen Besetzung molekularer Schwingungszustände*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2011
- [81] P. W. ATKINS, R. S. F.: *Molecular Quantum Mechanics*. 4th Edition. Oxford : Oxford University Press, 2005
- [82] FERMI, E.: *Nuclear Physics*. Revised Edition. Chicago : University Of Chicago Press, 1974
- [83] KASHA, M.: Characterization of electronic transitions in complex molecules. In: *Discussions of the Faraday Society* 9 (1950), S. 14–19
- [84] BERLMAN, I. B.: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. 2nd Edition. New York, London : Academic Press, 1971
- [85] STOKES, G. G.: On the change of refrangibility of light. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 142 (1852), S. 463–562
- [86] STRICKLER, S. J. ; BERG, R. A.: Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. In: *The Journal of Chemical Physics* 37 (1962), Nr. 4, S. 814–822
- [87] BOWEN, B. ; WOODBURY, N.: Single-molecule Fluorescence Lifetime and Anisotropy Measurements of the Red Fluorescent Protein, DsRed, in Solution. In: *Photochemistry and Photobiology* 77 (2007), Nr. 4, S. 362–369
- [88] SILLEN, A. ; ENGELBORGH, Y.: The Correct Use of „Average“ Fluorescence Parameters. In: *Photochemistry and Photobiology* 67 (1998), Nr. 5, S. 475–486
- [89] AMBROSE, W. P. ; BASCHÉ, Th. ; MOERNER, W. E.: Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in ap-terphenyl crystal by means of fluorescence excitation. In: *The Journal of Chemical Physics* 95 (1991), nov, Nr. 10, S. 7150–7163
- [90] AMBROSE, W. P. ; GOODWIN, P. M. ; MARTIN, J. C. ; KELLER, R. A.: Single molecule detection and photochemistry on a surface using near-field optical excitation. In: *Physical Review Letters* 72 (1994), Nr. 1, S. 160–163
- [91] LOUNIS, B. ; MOERNER, W. E.: Single photons on demand from a single molecule at room temperature. In: *Nature* 407 (2000), Nr. 6803, S. 491–493

- [92] YIP, W.-T. ; HU, D. ; YU, J. ; BOUT, D. A. V. ; BARBARA, P. F.: Classifying the Photophysical Dynamics of Single- and Multiple-Chromophoric Molecules by Single Molecule Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998), Nr. 39, S. 7564–7575
- [93] WESTON, K. D. ; CARSON, P. J. ; DEARO, J. A. ; BURATTO, S. K.: Single-molecule detection fluorescence of surface-bound species in vacuum. In: *Chemical Physics Letters* 308 (1999), Nr. 1-2, S. 58–64
- [94] VERBERK, R. ; ORRIT, M.: Photon statistics in the fluorescence of single molecules and nanocrystals: Correlation functions versus distributions of on- and off-times. In: *The Journal of Chemical Physics* 119 (2003), Nr. 4, S. 2214–2222
- [95] COOK, R. J. ; KIMBLE, H. J.: Possibility of Direct Observation of Quantum Jumps. In: *Physical Review Letters* 54 (1985), Nr. 10, S. 1023–1026
- [96] KAWAOKA, K. ; KHAN, A. U. ; KEARNS, D. R.: Role of Singlet Excited States of Molecular Oxygen in the Quenching of Organic Triplet States. In: *The Journal of Chemical Physics* 46 (1967), Nr. 5, S. 1842–1853
- [97] HÜBNER, C. G. ; RENN, A. ; RENGE, I. ; WILD, U. P.: Direct observation of the triplet lifetime quenching of single dye molecules by molecular oxygen. In: *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001), Nr. 21, S. 9619–9622
- [98] MEI, E. ; VINOGRADOV, S. ; HOCHSTRASSER, R. M.: Direct Observation of Triplet State Emission of Single Molecules: Single Molecule Phosphorescence Quenching of Metalloporphyrin and Organometallic Complexes by Molecular Oxygen and Their Quenching Rate Distributions. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), Nr. 43, S. 13198–13204
- [99] ZONDERVAN, R. ; KULZER, F. ; ORLINSKII, S. B. ; ORRIT, M.: Photoblinking of Rhodamine 6G in Poly(vinyl alcohol): Radical Dark State Formed through the Triplet. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003), Nr. 35, S. 6770–6776
- [100] YEOW, E. K. L. ; MELNIKOV, S. M. ; BELL, T. D. M. ; DE SCHRYVER, F. C. ; HOFKENS, J.: Characterizing the Fluorescence Intermittency and Photobleaching Kinetics of Dye Molecules Immobilized on a Glass Surface. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006), Nr. 5, S. 1726–1734
- [101] SCHUSTER, J. ; CICHOS, F. ; BORCZYKOWSKI, C. von: Influence of self-trapped states on the fluorescence intermittency of single molecules. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 5, S. 051915
- [102] HOOGENBOOM, J. P. ; HERNANDO, J. ; GARCÍA-PARAJÓ, M. F. ; HULST, N. F.: Memory in Single Emitter Fluorescence Blinking Reveals the Dynamic Character of

- Nanoscale Charge Tunneling. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 9, S. 3417–3422
- [103] TURRO, N. J. ; RAMAMURTHY, V. ; SCAIANO, J. C.: *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. University Science Books, U.S., 2009
- [104] AFSHARI, E. ; BRAUER, H.-D. ; SCHMIDT, R. ; LACHGAR, M. ; RIGAUDY, J.: Wavelength-dependent photocycloreversion of the endoperoxides of 1,2,3,4-tetramethylanthracene and 1,2,3,4-tetramethyl-9,10-diphenylanthracene. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 63 (1992), Nr. 3, S. 319–325
- [105] COHEN-TANNOUJDI, C. ; DIU, B. ; LALOË, F.: *Quantenmechanik Band 1*. Berlin : Walter de Gruyter, 2019
- [106] FÖRSTER, T.: Energiewanderung und Fluoreszenz. In: *Die Naturwissenschaften* 33 (1946), Nr. 6, S. 166–175
- [107] FÖRSTER, T. ; SINANOGLU, O. (Hrsg.): *Modern Quantum Chemistry*. Bd. 3. New York : Academic Press, 1965
- [108] DOW, J. D.: Resonance Energy Transfer in Condensed Media from a Many-Particle Viewpoint. In: *Physical Review* 174 (1968), Nr. 3, S. 962–976
- [109] WANG, X. F. ; HERMAN, B.: *Chemical Analysis*. Bd. 137: *Fluorescence Imaging Spectroscopy and Microscopy*. New York : John Wiley & Sons, 1996
- [110] DAHAN, M. ; DENIZ, A. A. ; HA, T. ; CHEMLA, D. S. ; SCHULTZ, P. G. ; WEISS, S.: Ratiometric measurement and identification of single diffusing molecules. In: *Chemical Physics* 247 (1999), Nr. 1, S. 85–106
- [111] DENIZ, A. A. ; LAURENCE, T. A. ; DAHAN, M. ; CHEMLA, D. S. ; SCHULTZ, P. G. ; WEISS, S.: Ratiometric Single-Molecule Studies of Freely Diffusing Biomolecules. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 52 (2001), Nr. 1, S. 233–253
- [112] CHEUNG, H. C. ; LAKOWITCZ, J. R. (Hrsg.): *Topics in Fluorescence Spectroscopy*. Bd. 2. New York : Kluwer Academic Publishers, 1992
- [113] OHMINE, I. ; SILBEY, R. ; DEUTCH, J. M.: Energy Transfer in Labeled Polymer Chains in Semidilute Solutions. In: *Macromolecules* 10 (1977), Nr. 4, S. 862–864
- [114] LU, P. Y. ; YU, Z. X. ; ALFANO, R. R. ; GERSTEN, J. I.: Picosecond studies of energy transfer of donor and acceptor dye molecules in solution. II. A concentration dependence. In: *Physical Review A* 27 (1983), Nr. 4, S. 2100–2109
- [115] LINDHOUD, S. ; WESTPHAL, A. ; MIERLO, C. van ; VISSER, A. ; BORST, J.: Rise-Time of FRET-Acceptor Fluorescence Tracks Protein Folding. In: *International Journal of Molecular Sciences* 15 (2014), Nr. 12, S. 23836–23850

- [116] HINZE, G. ; HAASE, M. ; NOLDE, F. ; MÜLLEN, K. ; BASCHÉ, T.: Time-Resolved Measurements of Intramolecular Energy Transfer in Single Donor/Acceptor Dyads. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 109 (2005), Nr. 30, S. 6725–6729
- [117] ENGELHARDT, J. ; KNEBEL, W.: Konfokale Laserscanning-Mikroskopie. In: *Physik in unserer Zeit* 24 (1993), Nr. 2, S. 70–78
- [118] HECHT, E.: *Optik*. Berlin : Walter de Gruyter, 2018
- [119] FEIST, F. A.: *Untersuchung zur Photophysik einzelner konjugierter Polymerketten bei tiefen Temperaturen*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2010
- [120] KULZER, F.: *Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-Terphenyl*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2000
- [121] AMOS, B. ; MCCONNELL, G. ; WILSON, T.: Confocal Microscopy. In: *Comprehensive Biophysics*. Elsevier, 2012, S. 3–23
- [122] HAASE, M.: *Einzelmolekülspektroskopie an einer homologen Reihe von Rylendiiminiden und an einem bichromophoren Modellsystem für elektronischen Energietransfer*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2010
- [123] LAURENCE, T. A. ; FORE, S. ; HUSER, T.: Fast, flexible algorithm for calculating photon correlations. In: *Optics Letters* 31 (2006), Nr. 6, S. 829–831
- [124] HANBURY-BROWN, R. ; TWISS, R. Q.: Correlation between Photons in two Coherent Beams of Light. In: *Nature* 177 (1956), Nr. 4497, S. 27–29
- [125] XIE, R. ; KOLB, U. ; LI, J. ; BASCHÉ, T. ; MEWS, A.: Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe-Core CdS/Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S/ZnS Multishell Nanocrystals. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), Nr. 20, S. 7480–7488
- [126] YANG, Y. ; CHEN, O. ; ANGERHOFER, A. ; CAO, Y. C.: Radial-Position-Controlled Doping in CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 38, S. 12428–12429
- [127] YANG, Y. ; CHEN, O. ; ANGERHOFER, A. ; CAO, Y. C.: Radial-Position-Controlled Doping of CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Surface Effects and Position-Dependent Properties. In: *Chemistry - A European Journal* 15 (2009), Nr. 13, S. 3186–3197
- [128] YU, W. W. ; QU, L. ; GUO, W. ; PENG, X.: Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. In: *Chemistry of Materials* 15 (2003), Nr. 14, S. 2854–2860

- [129] ITHURRIA, S. ; DUBERTRET, B.: Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 49, S. 16504–16505
- [130] ITHURRIA, S. ; TESSIER, M. D. ; MAHLER, B. ; LOBO, R. P. S. M. ; DUBERTRET, B. ; EFROS, A. L.: Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. In: *Nature Materials* 10 (2011), Nr. 12, S. 936–941
- [131] YELTIK, A. ; DELIKANLI, S. ; OLUTAS, M. ; KELESTEMUR, Y. ; GUZELTURK, B. ; DEMIR, H. V.: Experimental Determination of the Absorption Cross-Section and Molar Extinction Coefficient of Colloidal CdSe Nanoplatelets. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), Nr. 47, S. 26768–26775
- [132] SLYKE, S. A. V. ; CHEN, C. H. ; TANG, C. W.: Organic electroluminescent devices with improved stability. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 15, S. 2160–2162
- [133] YAMAMOTO, T. ; NISHIYAMA, M. ; KOIE, Y.: Palladium-catalyzed synthesis of triaryl amines from aryl halides and diaryl amines. In: *Tetrahedron Letters* 39 (1998), Nr. 16, S. 2367–2370
- [134] LOSIO, P. A. ; KHAN, R. U. A. ; GÜNTER, P. ; YAP, B. K. ; WILSON, J. S. ; BRADLEY, D. D. C.: Singlet excimer electroluminescence within N,N'-di-1-naphthalenyl-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine based diodes. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), Nr. 4, S. 041914
- [135] LANGHALS, H. ; JASCHKE, H.: *Naphthalinamidinimide und Piperazino-Bisimide*. München : Patent DE102005034685A1, 2007
- [136] JOHANSSON, L. B.-A. ; LANGHALS, H.: Spectroscopic studies of fluorescent perylene dyes. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 47 (1991), Nr. 7, S. 857–861
- [137] LANGHALS, H.: Control of the Interactions in Multichromophores: Novel Concepts. Perylene Bis-imides as Components for Larger Functional Units. In: *Helvetica Chimica Acta* 88 (2005), Nr. 6, S. 1309–1343
- [138] FÜCKEL, B. ; HINZE, G. ; DIEZEMANN, G. ; NOLDE, F. ; MÜLLEN, K. ; GAUSS, J. ; BASCHÉ, T.: Flexibility of phenylene oligomers revealed by single molecule spectroscopy. In: *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006), Nr. 14, S. 144903
- [139] FÜCKEL, B. ; KÖHN, A. ; HARDING, M. E. ; DIEZEMANN, G. ; HINZE, G. ; BASCHÉ, T. ; GAUSS, J.: Theoretical investigation of electronic excitation energy transfer in bichromophoric assemblies. In: *The Journal of Chemical Physics* 128 (2008), Nr. 7, S. 074505



- [140] SHORTREED, M. R. ; SWALLEN, S. F. ; SHI, Z.-Y. ; TAN, W. ; XU, Z. ; DEVADOSS, C. ; MOORE, J. S. ; KOPELMAN, R.: Directed Energy Transfer Funnels in Dendrimeric Antenna Supermolecules†. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), Nr. 33, S. 6318–6322
- [141] KÖMÜRLÜ, S. ; LEE, S. H. ; MCCARLEY, T. ; SCHANZE, K. S. ; KLEIMAN, V. D.: Energy Transfer in Extended Thienylene-Phenylene-Ethynylene Dendrimers. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011), Nr. 51, S. 15214–15220
- [142] PENG, H.-Q. ; NIU, L.-Y. ; CHEN, Y.-Z. ; WU, L.-Z. ; TUNG, C.-H. ; YANG, Q.-Z.: Biological Applications of Supramolecular Assemblies Designed for Excitation Energy Transfer. In: *Chemical Reviews* 115 (2015), Nr. 15, S. 7502–7542
- [143] CURUTCHET, C. ; FEIST, F. A. ; AVERBEKE, B. V. ; MENNUCCI, B. ; JACOB, J. ; MÜLLEN, K. ; BASCHÉ, T. ; BELJONNE, D.: Superexchange-mediated electronic energy transfer in a model dyad. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), Nr. 27, S. 7378–7385
- [144] BÖRNER, R. ; KOWERKO, D. ; KRAUSE, S. ; BORCZYKOWSKI, C. von ; HÜBNER, C. G.: Efficient simultaneous fluorescence orientation, spectrum, and lifetime detection for single molecule dynamics. In: *The Journal of Chemical Physics* 137 (2012), Nr. 16, S. 164202
- [145] HOHLBEIN, J. ; HÜBNER, C. G.: Three-dimensional orientation determination of the emission dipoles of single molecules: The shot-noise limit. In: *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008), Nr. 9, S. 094703
- [146] MANDEL, L.: Sub-Poissonian photon statistics in resonance fluorescence. In: *Optics Letters* 4 (1979), Nr. 7, S. 205–207
- [147] HE, Y. ; BARKAI, E.: Super- and sub-Poissonian photon statistics for single molecule spectroscopy. In: *The Journal of Chemical Physics* 122 (2005), Nr. 18, S. 184703
- [148] OSAD'KO, I. S.: Sub- and super-Poissonian photon statistics of single-molecule fluorescence blinking. In: *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 104 (2007), Nr. 6, S. 853–865
- [149] CHEN, L. ; BATRA, R. ; RANGANATHAN, R. ; SOTZING, G. ; CAO, Y. ; RAMPRASAD, R.: Electronic Structure of Polymer Dielectrics: The Role of Chemical and Morphological Complexity. In: *Chemistry of Materials* 30 (2018), Nr. 21, S. 7699–7706
- [150] BHOSALE, S. V. ; JANI, C. H. ; LANGFORD, S. J.: Chemistry of naphthalene diimides. In: *Chemical Society Reviews* 37 (2008), Nr. 2, S. 331–342

- [151] INSUASTY, A. ; CARRARA, S. ; TANG, L. ; FORSYTH, C. ; HOGAN, C. F. ; MCNEILL, C. R. ; LANGFORD, S. J.: A Family of Heterocyclic Naphthalene Diimide (NDI) Analogues: Comparing Parent Isoquinoline Diimides and Phthalazine Diimides with NDI. In: *ChemPlusChem* 84 (2019), Nr. 10, S. 1638–1642
- [152] GANESAN, P. ; BAGGERMAN, J. ; ZHANG, H. ; SUDHÖLTER, E. J. R. ; ZUILHOF, H.: Femtosecond Time-Resolved Photophysics of 1,4,5,8-Naphthalene Diimides. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007), Nr. 28, S. 6151–6156
- [153] PORTE, N. T. L. ; MARTINEZ, J. F. ; HEDSTRÖM, S. ; RUDSHTEYN, B. ; PHELAN, B. T. ; MAUCK, C. M. ; YOUNG, R. M. ; BATISTA, V. S. ; WASIELEWSKI, M. R.: Photoinduced electron transfer from rylenediimide radical anions and dianions to Re(bpy)(CO)<sub>3</sub> using red and near-infrared light. In: *Chemical Science* 8 (2017), Nr. 5, S. 3821–3831
- [154] ZHAO, X. ; XIONG, Y. ; MA, J. ; YUAN, Z.: Rylene and Rylene Diimides: Comparison of Theoretical and Experimental Results and Prediction for High-Rylene Derivatives. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 120 (2016), Nr. 38, S. 7554–7560
- [155] DUKE, C. B. ; FABISH, T. J.: Charge-Induced Relaxation in Polymers. In: *Physical Review Letters* 37 (1976), Nr. 16, S. 1075–1078
- [156] VALLÉE, R. A. L. ; TOMCZAK, N. ; VANCOSO, G. J. ; KUIPERS, L. ; HULST, N. F.: Fluorescence lifetime fluctuations of single molecules probe local density fluctuations in disordered media: A bulk approach. In: *The Journal of Chemical Physics* 122 (2005), Nr. 11, S. 114704
- [157] KOZANKIEWICZ, B. ; ORRIT, M.: Single-molecule photophysics, from cryogenic to ambient conditions. In: *Chemical Society Reviews* 43 (2014), Nr. 4, S. 1029–1043
- [158] VASUDEVAN, D. ; GADDAM, R. R. ; TRINCHI, A. ; COLE, I.: Core-shell quantum dots: Properties and applications. In: *Journal of Alloys and Compounds* 636 (2015), S. 395–404
- [159] KOBERLING, F.: *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2001
- [160] DREYHSIG, J. ; ALLEN, J. W.: Absorption from the excited state in ZnS:Mn. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 1 (1989), Nr. 6, S. 1087–1099
- [161] RÜD, Carsten: *Analytik des Mangans in verschiedenen Oxidationsstufen mit spektroskopischen Methoden und Ionenchromatographie*, Technische Universität Clausthal, Diss., 2006

- [162] DABBOUSI, B. O. ; RODRIGUEZ-VIEJO, J. ; MIKULEC, F. V. ; HEINE, J. R. ; MATTOUSSI, H. ; OBER, R. ; JENSEN, K. F. ; BAWENDI, M. G.: (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), Nr. 46, S. 9463–9475
- [163] LABIADH, H. ; CHAABANE, T. B. ; PIATKOWSKI, D. ; MACKOWSKI, S. ; LALEVÉE, J. ; GHANBAJA, J. ; ALDEEK, F. ; SCHNEIDER, R.: Aqueous route to color-tunable Mn-doped ZnS quantum dots. In: *Materials Chemistry and Physics* 140 (2013), Nr. 2-3, S. 674–682
- [164] PRADEEP, K. R. ; VISWANATHA, R.: Mechanism of Mn emission: Energy transfer vs charge transfer dynamics in Mn-doped quantum dots. In: *APL Materials* 8 (2020), Nr. 2, S. 020901
- [165] HEMDANA, I. ; MAHDOUANI, M. ; BOURGUIGA, R.: Investigation of the radiative lifetime in core-shell CdSe/ZnS and CdSe/ZnSe quantum dots. In: *Physica B: Condensed Matter* 407 (2012), Nr. 17, S. 3313–3319
- [166] CHEN, H.-Y. ; MAITI, S. ; SON, D. H.: Doping Location-Dependent Energy Transfer Dynamics in Mn-Doped CdS/ZnS Nanocrystals. In: *ACS Nano* 6 (2012), Nr. 1, S. 583–591
- [167] PU, C. ; MA, J. ; QIN, H. ; YAN, M. ; FU, T. ; NIU, Y. ; YANG, X. ; HUANG, Y. ; ZHAO, F. ; PENG, X.: Doped Semiconductor-Nanocrystal Emitters with Optimal Photoluminescence Decay Dynamics in Microsecond to Millisecond Range: Synthesis and Applications. In: *ACS Central Science* 2 (2015), Nr. 1, S. 32–39
- [168] NEUHAUSER, R. G. ; SHIMIZU, K. T. ; WOO, W. K. ; EMPEDOCLES, S. A. ; BAWENDI, M. G.: Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), Nr. 15, S. 3301–3304
- [169] SARK, W. G. J. H. M. ; FREDERIX, P. L. T. M. ; BOL, A. A. ; GERRITSEN, H. C. ; MEIJERINK, A.: Blueing, Bleaching, and Blinking of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. In: *ChemPhysChem* 3 (2002), Nr. 10, S. 871–879
- [170] SRIVASTAVA, B. B. ; JANA, S. ; KARAN, N. S. ; PARIJA, S. ; JANA, N. R. ; SARMA, D. D. ; PRADHAN, N.: Highly Luminescent Mn-Doped ZnS Nanocrystals: Gram-Scale Synthesis. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010), Nr. 9, S. 1454–1458
- [171] VEAMATAHAU, A. ; JIANG, B. ; SEIFERT, T. ; S.MAKUTA ; LATHAM, K. ; KANEHARA, M. ; TERANISHI, T. ; TACHIBANA, Y.: Origin of surface trap states in CdS quantum

- dots: relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015), Nr. 4, S. 2850–2858
- [172] NOGINOV, M. A. ; LOUTTS, G. B. ; WARREN, M.: Spectroscopic studies of Mn<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions in YAlO<sub>3</sub>. In: *Journal of the Optical Society of America B* 16 (1999), Nr. 3, S. 475–483
- [173] CZAJA, M. ; LISIECKI, R. ; CHROBAK, A. ; SITKO, R. ; MAZURAK, Z.: The absorption- and luminescence spectra of Mn<sup>3+</sup> in beryl and vesuvianite. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 45 (2017), Nr. 5, S. 475–488
- [174] LIU, L.-W. ; HU, S.-Y. ; PAN, Y. ; ZHANG, J.-Q. ; FENG, Y.-S. ; ZHANG, X.-H.: Optimizing the synthesis of CdS/ZnS core/shell semiconductor nanocrystals for bioimaging applications. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 5 (2014), S. 919–926
- [175] EFROS, A. L. ; NESBITT, D. J.: Origin and control of blinking in quantum dots. In: *Nature Nanotechnology* 11 (2016), Nr. 8, S. 661–671
- [176] HEYES, C. D. ; KOBITSKI, A. Y. ; BREUS, V. V. ; NIENHAUS, G. U.: Effect of the shell on the blinking statistics of core-shell quantum dots: A single-particle fluorescence study. In: *Physical Review B* 75 (2007), Nr. 12, S. 125431
- [177] MESSIN, G. ; HERMIER, J. P. ; GIACOBINO, E. ; DESBIOLLES, P. ; DAHAN, M.: Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals. In: *Optics Letters* 26 (2001), Nr. 23, S. 1891–1893
- [178] HOUEL, J. ; DOAN, Q. T. ; CAJGFINGER, T. ; LEDOUX, G. ; AMANS, D. ; AUBRET, A. ; DOMINJON, A. ; FERRIOL, S. ; BARBIER, R. ; NASIŁOWSKI, M. ; LHUILLIER, E. ; DUBERTRET, B. ; DUJARDIN, C. ; KULZER, F.: Autocorrelation Analysis for the Unbiased Determination of Power-Law Exponents in Single-Quantum-Dot Blinking. In: *ACS Nano* 9 (2015), Nr. 1, S. 886–893
- [179] ACHTSTEIN, A. W. ; SCHLIWA, A. ; PRUDNIKAU, A. ; HARDZEI, M. ; ARTEMYEV, M. V. ; THOMSEN, C. ; WOGGON, U.: Electronic Structure and Exciton–Phonon Interaction in Two-Dimensional Colloidal CdSe Nanosheets. In: *Nano Letters* 12 (2012), Nr. 6, S. 3151–3157
- [180] NASIŁOWSKI, M. ; MAHLER, B. ; LHUILLIER, E. ; ITHURRIA, S. ; DUBERTRET, B.: Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals. In: *Chemical Reviews* 116 (2016), Nr. 18, S. 10934–10982
- [181] WÜRTHNER, F. ; THALACKER, C. ; DIELE, S. ; TSCHIRSKE, C.: Fluorescent J-type Aggregates and Thermotropic Columnar Mesophases of Perylene Bisimide Dyes. In: *Chemistry - A European Journal* 7 (2001), Nr. 10, S. 2245–2253

- [182] HUANG, C. ; BARLOW, S. ; MARDER, S. R.: Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. In: *The Journal of Organic Chemistry* 76 (2011), Nr. 8, S. 2386–2407
- [183] CHEN, L. ; LI, C. ; MÜLLEN, K.: Beyond perylene diimides: synthesis, assembly and function of higher rylene chromophores. In: *Journal of Materials Chemistry C* 2 (2014), Nr. 11, S. 1938–1956
- [184] OLIVERO, J. J. ; LONGBOTHUM, R. .: Empirical fits to the Voigt line width: A brief review. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 17 (1977), Nr. 2, S. 233–236
- [185] SCOTT, R. ; HECKMANN, J. ; PRUDNIKAU, A. V. ; ANTANOVICH, A. ; MIKHAILOV, A. ; OWSCHIMIKOW, N. ; ARTEMYEV, M. ; CLIMENTE, J. I. ; WOGGON, U. ; GROSSE, N. B. ; ACHTSTEIN, A. W.: Directed emission of CdSe nanoplatelets originating from strongly anisotropic 2D electronic structure. In: *Nature Nanotechnology* 12 (2017), Nr. 12, S. 1155–1160
- [186] MA, X. ; DIROLL, B. T. ; CHO, W. ; FEDIN, I. ; SCHALLER, R. D. ; TALAPIN, D. V. ; WIEDERRECHT, G. P.: Anisotropic Photoluminescence from Isotropic Optical Transition Dipoles in Semiconductor Nanoplatelets. In: *Nano Letters* 18 (2018), Nr. 8, S. 4647–4652
- [187] SHOEMAKE, K.: Uniform Random Rotations. In: *Graphics Gems III*. Elsevier, 1992, S. 124–132
- [188] SAIDZHONOV, B. M. ; KOZLOVSKY, V. F. ; ZAYTSEV, V. B. ; VASILIEV, R. B.: Ultrathin CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoplatelets: The impact of the shell material on the structure and optical properties. In: *Journal of Luminescence* 209 (2019), S. 170–178
- [189] DWORAK, L. ; MATYLITSKY, V. V. ; REN, T. ; BASCHÉ, T. ; WACHTVEITL, J.: Acceptor Concentration Dependence of Förster Resonance Energy Transfer Dynamics in Dye-Quantum Dot Complexes. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014), Nr. 8, S. 4396–4402
- [190] KELESTEMUR, Y. ; GUZELTURK, B. ; ERDEM, O. ; OLUTAS, M. ; ERDEM, T. ; USANMAZ, C. F. ; GUNGOR, K. ; DEMIR, H. V.: CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>Tex Core/Crown Heteronanoplatelets: Tuning the Excitonic Properties without Changing the Thickness. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017), Nr. 8, S. 4650–4658
- [191] HOFKENS, J. ; VOSCH, T. ; MAUS, M. ; KÖHN, F. ; COTLET, M. ; WEIL, T. ; HERRMANN, A. ; MÜLLEN, K. ; DE SCHRYVER, F. C.: Conformational rearrangements in and twisting of a single molecule. In: *Chemical Physics Letters* 333 (2001), Nr. 3-4, S. 255–263

- [192] FRON, E. ; SCHWEITZER, G. ; OSSWALD, P. ; WÜRTHNER, F. ; MARSAL, P. ; BELJONNE, D. ; MÜLLEN, K. ; DE SCHRYVER, F. C. ; VAN DER AUWERAER, M.: Photophysical study of bay substituted perylene diimides. In: *Photochemical & Photobiological Sciences* 7 (2008), Nr. 12, S. 1509
- [193] KREITER, M. ; PRUMMER, M. ; HECHT, B. ; WILD, U. P.: Orientation dependence of fluorescence lifetimes near an interface. In: *The Journal of Chemical Physics* 117 (2002), Nr. 20, S. 9430–9433
- [194] WOLBER, P. K. ; HUDSON, B. S.: An analytic solution to the Förster energy transfer problem in two dimensions. In: *Biophysical Journal* 28 (1979), Nr. 2, S. 197–210
- [195] PHILIP, J.: The Probability Distribution of the Distance Between Two Random Points in a Box / Department of Mathematics, Royal Institute of Technology, Stockholm. 2007. – Forschungsbericht
- [196] JANA, S. ; DAVIDSON, P. ; ABÉCASSIS, B.: CdSe Nanoplatelets: Living Polymers. In: *Angewandte Chemie* 128 (2016), Nr. 32, S. 9517–9520
- [197] GUZELTURK, B. ; ERDEM, O. ; OLUTAS, M. ; KELESTEMUR, Y. ; DEMIR, H. V.: Stacking in Colloidal Nanoplatelets: Tuning Excitonic Properties. In: *ACS Nano* 8 (2014), Nr. 12, S. 12524–12533
- [198] GUZELTURK, B. ; OLUTAS, M. ; DELIKANLI, S. ; KELESTEMUR, Y. ; ERDEM, O. ; DEMIR, H. V.: Nonradiative energy transfer in colloidal CdSe nanoplatelet films. In: *Nanoscale* 7 (2015), Nr. 6, S. 2545–2551
- [199] ROWLAND, C. E. ; FEDIN, I. ; ZHANG, H. ; GRAY, S. K. ; GOVOROV, A. O. ; TALAPIN, D. V. ; SCHALLER, R. D.: Picosecond energy transfer and multiexciton transfer outpaces Auger recombination in binary CdSe nanoplatelet solids. In: *Nature Materials* 14 (2015), Nr. 5, S. 484–489
- [200] TAGHIPOUR, N. ; MARTINEZ, P. L. H. ; OZDEN, A. ; OLUTAS, M. ; DEDE, D. ; GUNGOR, K. ; ERDEM, O. ; PERKGOZ, N. K. ; DEMIR, H. V.: Near-Unity Efficiency Energy Transfer from Colloidal Semiconductor Quantum Wells of CdSe/CdS Nanoplatelets to a Monolayer of MoS<sub>2</sub>. In: *ACS Nano* 12 (2018), Nr. 8, S. 8547–8554
- [201] LIU, J. ; GUILLEMENEY, L. ; ABÉCASSIS, B. ; COOLEN, L.: Long Range Energy Transfer in Self-Assembled Stacks of Semiconducting Nanoplatelets. In: *Nano Letters* 20 (2020), Nr. 5, S. 3465–3470
- [202] RIEDINGER, A. ; OTT, F. D. ; MULE, A. ; MAZZOTTI, S. ; KNÜSEL, P. N. ; KRESS, S. J. P. ; PRINS, F. ; ERWIN, S. C. ; NORRIS, D. J.: An intrinsic growth instability in isotropic materials leads to quasi-two-dimensional nanoplatelets. In: *Nature Materials* 16 (2017), Nr. 7, S. 743–748

- [203] CHRISTODOULOU, S. ; CLIMENTE, J. I. ; PLANELLES, J. ; BRESCIA, R. ; PRATO, M. ; MARTÍN-GARCÍA, B. ; KHAN, A. H. ; MOREELS, I.: Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets. In: *Nano Letters* 18 (2018), Nr. 10, S. 6248–6254
- [204] ZHU, C. ; CHEN, D. ; CAO, W. ; LAI, R. ; C.PU ; LI, J. ; KONG, X. ; PENG, X.: Facet-Dependent On-Surface Reactions in the Growth of CdSe Nanoplatelets. In: *Angewandte Chemie* 131 (2019), Nr. 49, S. 17928–17934
- [205] MA, X. ; DIROLL, B. T. ; CHO, W. ; FEDIN, I. ; SCHALLER, R. D. ; TALAPIN, D. V. ; GRAY, S. K. ; WIEDERRECHT, G. P. ; GOSZTOLA, D. J.: Size-Dependent Biexciton Quantum Yields and Carrier Dynamics of Quasi-Two-Dimensional Core/Shell Nanoplatelets. In: *ACS Nano* 11 (2017), Nr. 9, S. 9119–9127
- [206] MIROPOLTSEV, M. A. ; GROMOVA, Y. A. ; SMELOV, V. N. ; CHEREVKOV, S. A. ; KORMILINA, T. K. ; TKACH, A. P. ; MASLOV, V. G.: Spectroscopic study of defect states in CdSe nanoplatelets. In: *Journal of Physics: Conference Series* 1410 (2019), S. 012131
- [207] SAMUEL, B. ; NAMPOORI, S. M. and V. P. N. ; MUJEEB, A.: Defect passivation introduced through surface reconstruction in TOPO capped CdSe quantum dots for enhancement in quantum yield. In: *Optical Materials* 88 (2019), S. 204–209
- [208] FLÓREZ, F. G. ; SIEBBELES, L. D. A. ; STOOF, H. T. C.: Biexcitons in highly excited CdSe nanoplatelets. In: *Physical Review B* 102 (2020), Nr. 11, S. 115302
- [209] ANDERSON, P. W. ; HALPERIN, B. I. ; VARMA, C. M.: Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. In: *Philosophical Magazine* 25 (1972), Nr. 1, S. 1–9
- [210] PHILLIPS, W. A.: Tunneling states in amorphous solids. In: *Journal of Low Temperature Physics* 7 (1972), Nr. 3-4, S. 351–360
- [211] SHORNIKOVA, E. V. ; BIADALA, L. ; YAKOVLEV, D. R. ; SAPEGA, V. F. ; KUSRAYEV, Y. G. ; MITIOGLU, A. A. ; BALLOTTIN, M. V. ; CHRISTIANEN, P. C. M. ; BELYKH, V. V. ; KOCHIEV, M. V. ; SIBELDIN, N. N. ; GOLOVATENKO, A. A. ; RODINA, A. V. ; GIPPIUS, N. A. ; KUNTZMANN, A. ; JIANG, Y. ; NASIŁOWSKI, M. ; DUBERTRET, B. ; BAYER, M.: Addressing the exciton fine structure in colloidal nanocrystals: the case of CdSe nanoplatelets. In: *Nanoscale* 10 (2018), Nr. 2, S. 646–656
- [212] ANTOLINEZ, F. V. ; RABOUW, F. T. ; ROSSINELLI, A. A. ; CUI, J. ; NORRIS, D. J.: Observation of Electron Shakeup in CdSe/CdS Core/Shell Nanoplatelets. In: *Nano Letters* 19 (2019), Nr. 12, S. 8495–8502
- [213] SCOTT, R. ; PRUDNIKAU, A. V. ; ANTANOVICH, A. ; CHRISTODOULOU, S. ; RIEDL, T. ; BERTRAND, G. H. V. ; OWSCHIMIKOW, N. ; LINDNER, J. K. N. ; HENS, Z. ;

- MOREELS, I. ; ARTEMYEV, M. ; WOGGON, U. ; ACHTSTEIN, A. W.: A comparative study demonstrates strong size tunability of carrier–phonon coupling in CdSe-based 2D and 0D nanocrystals. In: *Nanoscale* 11 (2019), Nr. 9, S. 3958–3967
- [214] DIROLL, B. T. ; CHO, W. ; COROPCEANU, I. ; HARVEY, S. M. ; BRUMBERG, A. ; HOLTGREWE, N. ; CROOKER, S. A. ; WASIELEWSKI, M. R. ; PRAKAPENKA, V. B. ; TALAPIN, D. V. ; SCHALLER, R. D.: Semiconductor Nanoplatelet Excimers. In: *Nano Letters* 18 (2018), Nr. 11, S. 6948–6953
- [215] TESSIER, M. D. ; BIADALA, L. ; BOUET, C. ; ITHURRIA, S. ; ABECASSIS, B. ; DUBERTRET, B.: Phonon Line Emission Revealed by Self-Assembly of Colloidal Nanoplatelets. In: *ACS Nano* 7 (2013), Nr. 4, S. 3332–3340
- [216] PENG, L. ; OTTEN, M. ; HAZARIKA, A. ; COROPCEANU, I. ; CYGOREK, M. ; WIEDERRECHT, G. P. ; HAWRYLAK, P. ; TALAPIN, D. V. ; MA, X.: Bright trion emission from semiconductor nanoplatelets. In: *Physical Review Materials* 4 (2020), Nr. 5, S. 056006
- [217] ANTOLINEZ, F. V. ; RABOUW, F. T. ; ROSSINELLI, A. A. ; KEITEL, R. C. ; COCINA, A. ; BECKER, M. A. ; NORRIS, D. J.: Trion Emission Dominates the Low-Temperature Photoluminescence of CdSe Nanoplatelets. In: *Nano Letters* 20 (2020), Nr. 8, S. 5814–5820
- [218] BENJAMIN, E. ; YALLAPRAGADA, V. J. ; AMGAR, D. ; YANG, G. ; TENNE, R. ; ORON, D.: Temperature Dependence of Excitonic and Biexcitonic Decay Rates in Colloidal Nanoplatelets by Time-Gated Photon Correlation. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11 (2020), Nr. 16, S. 6513–6518
- [219] LI, W. L. ; GAO, Z. Q. ; HONG, Z. Y. ; LEE, C. S. ; LEE, S. T.: Blue electroluminescent devices made from a naphthyl-substituted benzidine derivative and rare earth metal chelates. In: *Synthetic Metals* 111-112 (2000), S. 53–56
- [220] LEE, J.-H. ; CHENG, S.-H. ; YOO, S.-J. ; SHIN, H. ; CHANG, J.-H. ; WU, C.-I. ; WONG, K.-T. ; KIM, J.-J.: An Exciplex Forming Host for Highly Efficient Blue Organic Light Emitting Diodes with Low Driving Voltage. In: *Advanced Functional Materials* 25 (2014), Nr. 3, S. 361–366
- [221] KAWAMURA, Y. ; YAMAMOTO, H. ; GOUSHI, K. ; SASABE, H. ; ADACHI, C. ; YOSHIZAKI, H.: Ultraviolet amplified spontaneous emission from thin films of 4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-biphenyl and the derivatives. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), Nr. 15, S. 2724–2726
- [222] LIU, X.-K. ; CHEN, Z. ; QING, J. ; ZHANG, W.-J. ; WU, B. ; TAM, H. L. ; ZHU, F. ; ZHANG, X.-H. ; LEE, C.-S.: Remanagement of Singlet and Triplet Excitons in Single-



- Emissive-Layer Hybrid White Organic Light-Emitting Devices Using Thermally Activated Delayed Fluorescent Blue Exciplex. In: *Advanced Materials* 27 (2015), Nr. 44, S. 7079–7085
- [223] LUKOSZ, W. ; KUNZ, R.E.: Fluorescence lifetime of magnetic and electric dipoles near a dielectric interface. In: *Optics Communications* 20 (1977), Nr. 2, S. 195–199
- [224] HELLEN, E. H. ; AXELROD, D.: Fluorescence emission at dielectric and metal-film interfaces. In: *Journal of the Optical Society of America B* 4 (1987), Nr. 3, S. 337–350
- [225] SAYIGH, A. ; LETCHER, T. (Hrsg.): *Comprehensive Renewable Energy*. Amsterdam : Elsevier, 2012



# A

## Ensemblezerfallskurvenparameter von CdSe-Nanoplättchen

---

Im Folgenden sind alle Parameter aus den Anpassungen der Zerfallskurven der Proben **NPL-A**, **NPL-C** und **NPL-G** tabellarisch aufgeführt. Für alle Proben wurden sowohl die reinen NPLs als auch NPL-FS-Komplexe untersucht (s. 4.3). Hierbei wurde sowohl die Emission der NPLs im Emissionsmaximum bei  $\lambda_{em} = 548$  nm als auch die von DC-PDI in dessen Emissionsmaximum bei  $\lambda_{em} = 614$  nm detektiert.

Es wurden verschiedene Anregungswellenlängen eingesetzt (s. 3.1). Während für eine Anregungswellenlänge von 370 nm eine gepulste Leuchtdiode mit geringerer Anregungsintensität zur Verfügung stand, wurde für die Anregungswellenlängen  $\lambda_{ex} = 400 - 410$  nm, 475 nm und 574 nm ein Weißlichtlaser mit höherer Anregungsintensität eingesetzt. Aufgrund des durch die geringere Anregungsintensität verursachte geringere SNRs war für die Anpassung der Zerfallskurven der NPLs bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 370 nm eine Summe aus drei exponentiellen Zerfällen ausreichend, während für die übrigen Anregungswellenlängen jeweils eine Summe aus vier exponentiellen Zerfallsfunktionen eingesetzt wurde. Dies war sowohl für die reinen NPLs als auch für die NPL-FS-Komplexe der Fall. Für die Emission von DC-PDI war stets und unabhängig von der Anregungswellenlänge eine Summe aus zwei Exponentialfunktionen ausreichend, um das Abklingen der Fluoreszenz zu parametrisieren. Für die Anregungswellenlängen 370 nm, 400 – 410 nm sowie 475 nm war jedoch aufgrund der Anregung des Farbstoffs per Energietransfer eine zusätzliche Komponente zur Parametrisierung des exponentiellen Anstiegs der Zerfallskurve notwendig.

Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden alle Amplituden der multiexponentiellen Anpassungen auf eine Summe von 1 normiert. Die angegebenen mittleren Lebenszeiten  $\bar{\tau}$  wurden jeweils durch Bildung des intensitätsgewichteten Mittelwerts nach Gleichung 2.18 erhalten. Durchgeführte Messungen, für die jedoch kein Signal erhalten wurde sind ebenfalls in den folgenden Tabellen ohne Angabe von Parametern eingetragen

## A.1 Probe NPL-A

Die Probe **NPL-A** wurde mit den Anregungswellenlängen 370 nm, 475 nm und 574 nm untersucht. Es wurden sowohl reine NPLs als auch NPL-FS-Komplexe mit 150 DC-PDI pro NPL untersucht.

### A.1.1 Emission der Nanoplättchen

**Tabelle A.1:**  $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$A_3$	$\tau_3/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
0	0.634	0.8	0.344	6.4	0.022	39.9	13.8
150	0.970	0.1	0.026	0.9	0.004	4.8	0.9

**Tabelle A.2:**  $\lambda_{\text{ex}} = 475 \text{ nm}$

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$A_3$	$\tau_3/\text{ns}$	$A_4$	$\tau_4/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
0	0.579	0.6	0.365	5.0	0.052	18.8	0.004	103.1	18.6
150	0.968	0.1	0.028	1.0	0.004	4.9	0.0002	26.9	1.5

### A.1.2 Emission von DC-PDI

**Tabelle A.3:**  $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\tau_{\text{Anstieg}}/\text{ps}$
150	0.941	4.5	0.059	13.6	6.0	200

**Tabelle A.4:**  $\lambda_{\text{ex}} = 475 \text{ nm}$

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\tau_{\text{Anstieg}}/\text{ps}$
150	0.963	4.7	0.037	15.1	5.9	100

**Tabelle A.5:**  $\lambda_{\text{ex}} = 574 \text{ nm}$ 

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
0	–				–
150	0.670	3.8	0.330	7.9	5.8

## A.2 Probe **NPL-C**

Die Probe **NPL-C** wurde mit den Anregungswellenlängen 370 nm, 475 nm und 574 nm untersucht. Es wurden sowohl reine NPLS als auch NPL-FS-Komplexe mit 5, 10, 20, 50, 100 und 150 DC-PDI pro NPL untersucht.

### A.2.1 Emission der Nanoplättchen

**Tabelle A.6:**  $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$ 

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$A_3$	$\tau_3/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
0	0.736	0.8	0.252	7.4	0.012	69.5	21.8
5	0.800	0.7	0.191	6.5	0.009	58.5	17.2
10	0.833	0.7	0.159	6.1	0.008	54.1	14.6
20	0.873	0.7	0.121	5.0	0.006	44.0	10.4
50	0.914	0.4	0.081	3.1	0.005	26.6	5.6
100	0.944	0.3	0.052	2.3	0.004	15.8	3.0
150	0.969	0.2	0.029	2.5	0.002	18.0	2.4

**Tabelle A.7:**  $\lambda_{\text{ex}} = 475 \text{ nm}$ 

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$A_3$	$\tau_3/\text{ns}$	$A_4$	$\tau_4/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
0	0.714	0.4	0.239	4.0	0.043	16.6	0.003	103.0	21.7
5	0.754	0.3	0.203	2.8	0.040	12.8	0.003	89.9	17.3
10	0.745	0.3	0.216	2.4	0.036	11.5	0.002	80.8	14.1
20	0.761	0.3	0.208	1.8	0.029	9.3	0.002	71.2	10.4
50	0.815	0.2	0.166	1.2	0.018	6.6	0.001	48.0	6.0
100	0.872	0.2	0.115	0.9	0.012	5.4	0.001	30.2	3.8
150	0.910	0.1	0.080	0.7	0.009	4.4	0.0005	20.8	2.7

## A.2.2 Emission von DC-PDI

**Tabelle A.8:**  $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$ 

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\tau_{\text{Anstieg}}/\text{ps}$
0	–				–	–
5	0.961	5.5	0.039	27.5	9.2	850
10	0.961	5.3	0.039	27.1	9.1	860
20	0.968	5.1	0.032	27.5	8.4	780
50	0.971	4.8	0.029	25.2	7.5	600
100	0.970	4.7	0.030	22.2	6.9	450
150	0.968	4.7	0.032	20.2	6.6	240

**Tabelle A.9:**  $\lambda_{\text{ex}} = 475 \text{ nm}$ 

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\tau_{\text{Anstieg}}/\text{ps}$
0	Emission von Defekten (s. 7.1.2.2)					–
5	0.965	5.5	0.035	31.7	10.1	830
10	0.971	5.4	0.029	32.8	9.6	750
20	0.977	5.2	0.023	32.2	8.7	650
50	0.981	5.0	0.019	30.3	7.6	460
100	0.982	4.9	0.018	26.1	6.8	310
150	0.979	4.8	0.021	22.5	6.4	220

**Tabelle A.10:**  $\lambda_{\text{ex}} = 574 \text{ nm}$ 

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
0	–				–
5	0.561	3.1	0.439	5.3	4.4
10	0.743	3.6	0.257	6.1	4.6
20	0.657	3.5	0.343	6.0	4.7
50	0.659	3.6	0.341	6.3	4.9
100	0.589	3.6	0.441	6.5	5.2
150	0.579	3.3	0.421	6.5	5.2

### A.3 Probe **NPL-G**

Die Probe **NPL-G** wurde mit den Anregungswellenlängen 400 – 410 nm und 574 nm untersucht. Es wurden sowohl reine NPLs als auch NPL-FS-Komplexe mit 10, 50 und 100 DC-PDI pro NPL untersucht.

## A.3.1 Emission der Nanoplättchen

Tabelle A.11:  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410 \text{ nm}$ 

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$A_3$	$\tau_3/\text{ns}$	$A_4$	$\tau_4/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
0	0.592	0.4	0.347	4.4	0.058	15.0	0.003	84.9	15.3
10	0.677	0.2	0.265	1.4	0.054	6.5	0.003	35.6	6.8
50	0.730	0.2	0.242	0.7	0.027	3.7	0.002	16.9	2.3
100	0.731	0.1	0.249	0.4	0.019	2.3	0.002	10.4	1.7

## A.3.2 Emission von DC-PDI

Tabelle A.12:  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410 \text{ nm}$ 

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\tau_{\text{Anstieg}}/\text{ps}$
0	–				–	–
10	0.986	4.9	0.014	33.7	9.1	690
50	0.989	4.8	0.011	29.8	7.5	420
100	0.988	4.8	0.012	24.7	6.9	300

Tabelle A.13:  $\lambda_{\text{ex}} = 574 \text{ nm}$ 

Anzahl Farbstoffe	$A_1$	$\tau_1/\text{ns}$	$A_2$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
0	–				–
10	0.993	3.5	0.007	6.0	3.6
50	0.986	3.6	0.014	6.2	3.6
100	0.987	3.5	0.013	6.5	3.5



# B

## Verteilung der Anpassungsparameter einzelner CdSe-Nanoplättchen und deren Komplexe mit DC-PDI

---

Im Folgenden sind die Mittelwerte und Standardabweichungen aller Verteilungen von ermittelten Parametern aus der Untersuchung einzelner NPLs und NPL-FS-Komplexe der unterschiedlichen Proben unter unterschiedlichen Messbedingungen tabellarisch aufgeführt. Die Aufstellung ist in die Untersuchung der spektralen Charakteristika, der intermittierenden PL-Intensität und der PL-Zerfallskurven unterteilt. Nicht für jede Messreihe wurde hierbei alle Parameter bestimmt. Darüber hinaus sind durch die Daten nicht die Verteilungen aller Daten angegeben, sondern nur die Mittelwerte und Standardabweichungen, die die Daten repräsentieren. Die meisten Daten sind jedoch symmetrisch um den angegebenen Mittelwert verteilt und könnten mit einer Normalverteilung angenähert werden. Die Details zur Ermittlung der jeweiligen Parameter sind unter 7.2 beschrieben.

Pro Messreihe sind vor der tabellarischen Auflistung der Parameter die jeweiligen Messbedingungen aufgeführt. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit werden diese Angaben in jedem Abschnitt wiederholt.

### B.1 Spektrale Charakterisierung

In diesem Abschnitt sind die Parameter der spektralen Charakterisierung aus den Anpassungen der Emissionsspektren aufgeführt. Dabei handelt es sich um die Lage des Emissionsmaximum und die Halbwertsbreite der Emissionsbande der jeweils vorhandenen Emittoren sowie gegebenenfalls die Effizienz des Energietransfers basierend auf dem Verhältnis der Emissionsintensitäten.

#### B.1.1 Probe NPL-A

Die Probe **NPL-A** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XII** bei der Anregungswellenlänge 375 nm untersucht. Es wurden sowohl 68 reine NPLs mit einer Anregungsintensität von  $0.15 \text{ kW/cm}^2$  als auch 101 NPL-FS-Komplexe mit 150 DC-PDI-Molekülen pro NPL mit einer Anregungsintensität von  $0.06 \text{ kW/cm}^2$  charakterisiert. Für die reinen

VERTEILUNG DER ANPASSUNGSPARAMETER EINZELNER CdSe-NANOPLÄTTCHEN UND DEREN KOMPLEXE MIT DC-PDI

NPLs wurde die Emission der Oberflächendefekte charakterisiert. Beide Proben wurden jeweils in den Umgebungen Luft und Argon untersucht.

**Tabelle B.1:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 375$  nm mit Dauerstrichlaser,  $I_{\text{ex}} = 0.15$  kW/cm<sup>2</sup>

Umgebung	Exzitonen		Oberflächendefekte	
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$
Luft	$546 \pm 8$	$550 \pm 220$	$735 \pm 41$	$3510 \pm 1700$
Argon	$545 \pm 7$	$740 \pm 340$	$756 \pm 47$	$3870 \pm 1440$

**Tabelle B.2:** NPL-FS-Komplexe mit 150 Farbstoffen pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 375$  nm mit Dauerstrichlaser,  $I_{\text{ex}} = 0.06$  kW/cm<sup>2</sup>

Umgebung	Exzitonen		DC-PDI		$E_{\text{ET}}$
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	
Luft	$548 \pm 2$	$460 \pm 60$	$598 \pm 6$	$1380 \pm 290$	$0.41 \pm 0.31$
Argon	$550 \pm 2$	$470 \pm 70$	$600 \pm 6$	$1310 \pm 430$	$0.44 \pm 0.30$

### B.1.2 Probe NPL-B

Die Probe **NPL-B** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XIII** bei der Anregungswellenlänge 487 nm und hauptsächlich bei der Anregungsintensität 0.20 kW/cm<sup>2</sup> untersucht. Für einige Plättchen wurde eine Anregungsleistung von 0.40 kW/cm<sup>2</sup> gewählt. Es wurden 130 einzelne NPLs charakterisiert. Es wurde ein gepulster Laser mit einer Wiederholrate von 4 MHz genutzt. Die Probe wurde sowohl in einer Luft- als auch in einer Argonumgebung untersucht. Es wurde sowohl die Emission der NPLs als auch der Oberflächendefekte charakterisiert.

**Tabelle B.3:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 487$  nm mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4$  MHz,  $I_{\text{ex}} = 0.20 - 0.40$  kW/cm<sup>2</sup>

Umgebung	Exzitonen		Oberflächendefekte	
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$
Luft	$548 \pm 2$	$580 \pm 100$	$771 \pm 35$	$4370 \pm 1650$
Argon	$550 \pm 4$	$630 \pm 100$	$782 \pm 44$	$4400 \pm 1210$

### B.1.3 Probe NPL-C

Die Probe **NPL-C** wurde zum einen mit dem experimentellen Aufbau **M-XV** bei der Anregungswellenlänge 488 nm mit einer Anregungsintensität von 10 kW/cm<sup>2</sup> unter Einsatz

eines Dauerstrichlasers untersucht. Dabei wurden 11 reine NPLs charakterisiert. Zum anderen wurden die Probe **NPL-C** auch mit dem experimentellen Aufbau **M-XIII** bei der Anregungswellenlänge 487 nm mit einer Anregungsintensität von  $0.99 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Bei dieser gepulsten Anregung mit einer Wiederholrate von 4 MHz wurden sowohl reine NPLs charakterisiert als auch NPL-FS-Komplexe mit 5, 10, 20, 50, 100 und 150 Farbstoffen pro Plättchen. Dabei wurden 58, 78, 49, 124, 94, 98 beziehungsweise 203 einzelne NPLs beziehungsweise NPL-FS-Komplexe der entsprechenden Proben charakterisiert. Alle Messreihen wurden unter Luft als Umgebung durchgeführt.

**Tabelle B.4:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$  mit Dauerstrichlaser,  $I_{\text{ex}} = 10 \text{ kW/cm}^2$

Exzitonen	
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$
$552 \pm 15$	$750 \pm 240$

**Tabelle B.5:** Reine NPLs und NPL-FS-Komplexe mit 5, 10, 20, 50, 100 oder 150 DC-PDI pro Plättchen,  $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.99 \text{ kW/cm}^2$

Anzahl Farbstoffe	Exzitonen		DC-PDI		$E_{\text{ET}}$
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	
0	$552 \pm 3$	$640 \pm 150$	–	–	–
5	$553 \pm 6$	$690 \pm 160$	$593 \pm 5$	$1590 \pm 480$	$0.05 \pm 0.11$
10	$552 \pm 2$	$670 \pm 130$	$597 \pm 6$	$1530 \pm 450$	$0.12 \pm 0.28$
20	$548 \pm 9$	$670 \pm 150$	$594 \pm 9$	$1230 \pm 300$	$0.47 \pm 0.48$
50	$547 \pm 7$	$660 \pm 180$	$594 \pm 5$	$1230 \pm 200$	$0.57 \pm 0.41$
100	$547 \pm 7$	$600 \pm 190$	$593 \pm 4$	$1210 \pm 160$	$0.71 \pm 0.34$
150	$549 \pm 9$	$720 \pm 180$	$594 \pm 5$	$1210 \pm 160$	$0.93 \pm 0.16$

#### B.1.4 Probe NPL-E

Die Probe **NPL-E** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XVI** zum einen bei der Anregungswellenlänge 488 nm mit einem Dauerstrichlaser zu etwa gleichen Anteilen bei den Anregungsintensität  $0.20 \text{ kW/cm}^2$  beziehungsweise  $0.99 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Zum anderen wurde die Probe mit dem gleichen experimentellen Aufbau auch bei der Anregungswellenlänge 470 nm mit einem Puls laser bei einer Wiederholrate von 5 MHz und einer Anregungsintensität von  $0.99 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Beide Messreihen wurden jeweils in einer Luft- als auch in einer Argonumgebung durchgeführt und es wurden insgesamt 39 reine NPLs charakterisiert.

**Tabelle B.6:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$  mit Dauerstrichlaser,  $I_{\text{ex}} = 0.20 - 0.99 \text{ kW/cm}^2$  sowie  $\lambda_{\text{ex}} = 470 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 5 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.99 \text{ kW/cm}^2$

Umgebung	Lasermodus	Exzitonen	
		$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$
Luft	CW	$551 \pm 2$	$550 \pm 90$
	Puls	$551 \pm 3$	$600 \pm 130$
Argon	CW	$553 \pm 4$	$600 \pm 130$
	Puls	$555 \pm 5$	$600 \pm 110$

### B.1.5 Probe NPL-F

Die Probe **NPL-F** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XVII** bei der Anregungswellenlänge  $400 - 410 \text{ nm}$  mit einem Puls laser bei einer Wiederholrate von  $4 \text{ MHz}$  unter Variation der Anregungsintensität zwischen  $0.04, 0.18, 0.91$  und  $4.57 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Dabei wurden  $55, 54, 190$  beziehungsweise  $40$  reine NPLs bei der entsprechenden Leistung charakterisiert. Alle Messreihen wurden in einer Argonumgebung durchgeführt.

**Tabelle B.7:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$

$I_{\text{ex}}/\text{kW/cm}^2$	Exzitonen	
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$
0.04	$545 \pm 1$	$460 \pm 50$
0.18	$546 \pm 2$	$540 \pm 50$
0.91	$548 \pm 2$	$600 \pm 70$
4.57	$550 \pm 4$	$610 \pm 120$

### B.1.6 Probe NPL-G

Die Probe **NPL-G** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XVIII** bei der Anregungswellenlänge  $400 - 410 \text{ nm}$  mit einem Puls laser bei einer Wiederholrate von  $4 \text{ MHz}$  bei der Anregungsintensität  $0.91 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Es wurden reine NPLs sowie NPL-FS-Komplexe mit  $10, 50$  und  $100 \text{ DC-PDI}$  pro NPL charakterisiert. Dabei wurden  $106, 119, 105$  beziehungsweise  $106$  NPLs beziehungsweise Komplexe der jeweiligen Probe untersucht. Für die reinen NPLs wurde die Emission der Oberflächendefekte charakterisiert. Alle Messreihen wurden in einer Argonumgebung durchgeführt.

Die Messungen wurden so durchgeführt, dass mögliche Effekte der Alterung der Proben beobachtet werden konnten. Dazu wurde jede der vier Proben über einen Zeitraum von  $7$  Tagen nach der Probenpräparation mehrfach charakterisiert. Zunächst sind die Resul-

tate über alle Messtage gemittelt aufgeführt und anschließend nochmals aufgeschlüsselt nach der Zeit die seit der Probenpräparation vergangen war. Aus der geringen Anzahl an Messpunkten resultieren einige fehlende Werte oder fehlende Standardabweichungen. Pro Tag und Probe wurden zwischen 13 – 17 NPLs beziehungsweise Komplexe untersucht.

**Tabelle B.8:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410$  nm mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4$  MHz,  $I_{\text{ex}} = 0.91$  kW/cm<sup>2</sup>

Exzitonen		Oberflächendefekte	
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$
$549 \pm 4$	$640 \pm 100$	$725 \pm 28$	$3550 \pm 1330$

**Tabelle B.9:** Reine NPLs und NPL-FS-Komplexe mit 10, 50, 100 DC-PDI pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410$  nm mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4$  MHz,  $I_{\text{ex}} = 0.91$  kW/cm<sup>2</sup>

Anzahl Farbstoffe	Exzitonen		DC-PDI		$E_{\text{ET}}$
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	
0	$549 \pm 4$	$640 \pm 100$	–	–	–
10	$546 \pm 1$	$610 \pm 80$	$589 \pm 7$	$1450 \pm 320$	$0.16 \pm 0.07$
50	$546 \pm 5$	$620 \pm 110$	$591 \pm 6$	$1320 \pm 300$	$0.55 \pm 0.31$
100	$548 \pm 3$	$610 \pm 90$	$590 \pm 5$	$1410 \pm 200$	$0.43 \pm 0.22$

**Tabelle B.10:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410$  nm mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4$  MHz,  $I_{\text{ex}} = 0.91$  kW/cm<sup>2</sup>, Abhängig von der Zeitdauer seit der Probenpräparation

Tage seit der Probenpräparation	Exzitonen		Oberflächendefekte		
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	Intensitätsanteil
1	$549 \pm 2$	$620 \pm 70$	$750 \pm 26$	$3750 \pm 750$	$0.16 \pm 0.10$
2	$549 \pm 2$	$620 \pm 80$	$707 \pm 16$	$4170 \pm 1190$	$0.30 \pm 0.14$
4	$548 \pm 5$	$630 \pm 110$	$746 \pm 29$	$3080 \pm 1510$	$0.18 \pm 0.18$
5	$549 \pm 2$	$680 \pm 130$	$712 \pm 19$	$2670 \pm 1360$	$0.16 \pm 0.14$
6	$548 \pm 5$	$670 \pm 110$	$723 \pm 22$	$2890 \pm 1410$	$0.14 \pm 0.13$
7	$549 \pm 4$	$660 \pm 120$	$714 \pm 30$	$4350 \pm 1080$	$0.34 \pm 0.20$

VERTEILUNG DER ANPASSUNGSPARAMETER EINZELNER CdSe-NANOPLÄTTCHEN UND DEREN KOMPLEXE MIT DC-PDI

**Tabelle B.11:** NPL-FS-Komplexe mit 10 DC-PDI pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410$  nm mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4$  MHz,  $I_{\text{ex}} = 0.91$  kW/cm<sup>2</sup>, Abhängig von der Zeitdauer seit der Probenpräparation

Tage seit der Probenpräparation	Exzitonen		DC-PDI		$E_{\text{ET}}$
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	
1	$546 \pm 1$	$580 \pm 40$	$591 \pm 13$	$1670 \pm 280$	$0.12 \pm 0.04$
2	544	550	582	1680	0.15
4	548	$610 \pm 10$	$593 \pm 4$	$1620 \pm 60$	$0.09 \pm 0.02$
5	$547 \pm 2$	$760 \pm 10$	$593 \pm 4$	$850 \pm 50$	$0.19 \pm 0.14$
6	$547 \pm 1$	$540 \pm 40$	$588 \pm 2$	$1430 \pm 40$	$0.19 \pm 0.09$
7	$545 \pm 1$	$620 \pm 80$	$588 \pm 3$	$1370 \pm 260$	$0.18 \pm 0.09$

**Tabelle B.12:** NPL-FS-Komplexe mit 50 DC-PDI pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410$  nm mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4$  MHz,  $I_{\text{ex}} = 0.91$  kW/cm<sup>2</sup>, Abhängig von der Zeitdauer seit der Probenpräparation

Tage seit der Probenpräparation	Exzitonen		DC-PDI		$E_{\text{ET}}$
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	
1	$547 \pm 2$	$670 \pm 110$	$586 \pm 3$	$1250 \pm 370$	–
2	$548 \pm 3$	$560 \pm 140$	$591 \pm 6$	$1290 \pm 200$	$0.62 \pm 0.27$
4	$543 \pm 1$	$600 \pm 150$	$586 \pm 6$	$1020 \pm 500$	$0.31 \pm 0.14$
5	$547 \pm 3$	$610 \pm 50$	$590 \pm 6$	$1290 \pm 270$	$0.36 \pm 0.33$
6	$547 \pm 7$	$610 \pm 100$	$595 \pm 7$	$1580 \pm 310$	$0.59 \pm 0.30$
7	$543 \pm 7$	$690 \pm 80$	$593 \pm 3$	$1250 \pm 200$	–

**Tabelle B.13:** NPL-FS-Komplexe mit 100 DC-PDI pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410$  nm mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4$  MHz,  $I_{\text{ex}} = 0.91$  kW/cm<sup>2</sup>, Abhängig von der Zeitdauer seit der Probenpräparation

Tage seit der Probenpräparation	Exzitonen		DC-PDI		$E_{\text{ET}}$
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$FWHM/\text{cm}^{-1}$	
1	$549 \pm 2$	$590 \pm 40$	$589 \pm 4$	$1390 \pm 140$	$0.37 \pm 0.19$
2	$547 \pm 1$	$610 \pm 80$	$587 \pm 5$	$1500 \pm 140$	$0.38 \pm 0.12$
4	$547 \pm 2$	$630 \pm 100$	$594 \pm 6$	$1340 \pm 220$	$0.47 \pm 0.23$
5	$548 \pm 2$	$600 \pm 70$	$591 \pm 5$	$1490 \pm 260$	$0.39 \pm 0.22$
6	$545 \pm 4$	$750 \pm 150$	$586 \pm 2$	$1270 \pm 150$	$0.72 \pm 0.23$
7	$547 \pm 6$	$610 \pm 90$	$589 \pm 5$	$1360 \pm 180$	$0.47 \pm 0.23$

## B.2 Intermittierende Photolumineszenz-Intensität

Anhand der Zeitspuren wurden die charakteristischen Exponenten des Potenzgesetz-Blinkens bestimmt. Dazu wurden die Verteilung der Dauern von an- und aus-Phasen über alle untersuchten NPLs einer Messreihe angepasst. Diese Exponenten sind in diesem Abschnitt zusammengefasst.

### B.2.1 Probe NPL-A

Die Probe **NPL-A** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XII** bei der Anregungswellenlänge 375 nm untersucht. Es wurden sowohl 68 reine NPLs mit einer Anregungsintensität von 0.15 kW/cm<sup>2</sup> als auch 101 NPL-FS-Komplexe mit 150 DC-PDI pro NPL mit einer Anregungsintensität von 0.06 kW/cm<sup>2</sup> charakterisiert. Beide Proben wurden jeweils in den Umgebungen Luft und Argon untersucht. Für die NPL-FS-Komplexe wurde das Blinkverhalten der Gesamtemission untersucht.

**Tabelle B.14:** NPL-FS-Komplexe mit 0 und 150 DC-PDI pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 375$  nm mit Dauerstrichlaser,  $I_{\text{ex}} = 0.15$  kW/cm<sup>2</sup> beziehungsweise 0.06 kW/cm<sup>2</sup>

Umgebung	Exzitonen		Exzitonen mit 150 DC-PDI	
	$m_{\text{an}}$	$m_{\text{aus}}$	$m_{\text{an}}$	$m_{\text{aus}}$
Luft	2.97	1.83	2.95	2.14
Argon	3.62	1.58	3.11	1.74

### B.2.2 Probe NPL-B

Die Probe **NPL-B** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XIII** bei der Anregungswellenlänge 487 nm und hauptsächlich bei der Anregungsintensität  $0.20 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Für einige Plättchen wurde eine Anregungsleistung von  $0.40 \text{ kW/cm}^2$  gewählt. Es wurden 130 einzelne reine NPLs charakterisiert. Es wurde ein gepulster Laser mit einer Wiederholrate von 4 MHz genutzt. Die Probe wurde sowohl in einer Luft- als auch in einer Argonumgebung untersucht.

**Tabelle B.15:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$  mit Pulslaser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.20 - 0.40 \text{ kW/cm}^2$

Umgebung	Exzitonen	
	$m_{\text{an}}$	$m_{\text{aus}}$
Luft	2.84	1.74
Argon	2.39	1.76

### B.2.3 Probe NPL-C

Die Probe **NPL-C** wurde zum einen mit dem experimentellen Aufbau **M-XV** bei der Anregungswellenlänge 488 nm mit einer Anregungsintensität von  $10 \text{ kW/cm}^2$  unter Einsatz eines Dauerstrichlasers untersucht. Dabei wurden 11 reine NPLs charakterisiert. Zum anderen wurden die Probe **NPL-C** auch mit dem experimentellen Aufbau **M-XIII** bei der Anregungswellenlänge 487 nm mit einer Anregungsintensität von  $0.99 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Bei dieser gepulsten Anregung mit einer Wiederholrate von 4 MHz wurden sowohl reine NPLs als NPL-FS-Komplexe mit 5, 10, 20, 50, 100 und 150 DC-PDI pro NPL charakterisiert. Dabei wurden 58, 78, 49, 124, 94, 98 beziehungsweise 203 einzelne NPLs beziehungsweise Komplexe der entsprechenden Proben charakterisiert. Alle Messreihen wurden unter Luft als Umgebung durchgeführt. Die Emission der NPLs und von DC-PDI wurde getrennt aufgezeichnet. Dabei war die Analyse des Blinkverhaltens für die Proben bis 10 DC-PDI pro NPL nur anhand der exzitonischen Emission der NPLs und ab 20 DC-PDI pro NPL nur anhand der Emission von DC-PDI möglich. Entsprechend wurde die Zuordnung in Tabelle B.17 vorgenommen, wobei das Blinken in allen Fällen auf die NPLs zurückgeführt werden kann und nicht tatsächlich vom Farbstoff ausgeht.



**Tabelle B.16:** Reine NPLs  $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$  mit Dauerstrichlaser,  $I_{\text{ex}} = 10 \text{ kW/cm}^2$ 

Exzitonen	
$m_{\text{an}}$	$m_{\text{aus}}$
3.02	1.88

**Tabelle B.17:** Reine NPLs und NPL-FS-Komplexe mit 5, 10, 20, 50, 100 oder 150 DC-PDI pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.99 \text{ kW/cm}^2$ 

Anzahl Farbstoffe	Exzitonen		DC-PDI	
	$m_{\text{an}}$	$m_{\text{aus}}$	$m_{\text{an}}$	$m_{\text{aus}}$
0	3.47	1.67	–	–
5	3.63	1.63	–	–
10	3.29	1.95	–	–
20	–	–	3.89	2.03
50	–	–	3.23	1.97
100	–	–	2.94	2.06
150	–	–	3.29	2.10

#### B.2.4 Probe NPL-E

Die Probe **NPL-E** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XVI** zum einen bei der Anregungswellenlänge 488 nm mit einem Dauerstrichlaser zu etwa gleichen Anteilen bei den Anregungsintensität  $0.20 \text{ kW/cm}^2$  beziehungsweise  $0.99 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Zum anderen wurde die Probe mit dem gleichen experimentellen Aufbau auch bei der Anregungswellenlänge 470 nm mit einem Puls laser bei einer Wiederholrate von 5 MHz und einer Anregungsintensität von  $0.99 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Beide Messreihen wurden jeweils in einer Luft- als auch in einer Argonumgebung durchgeführt und es wurden insgesamt 39 reine NPLs charakterisiert. Dabei wurden beide Anregungsarten jeweils nacheinander auf identische Plättchen angewandt. Das Blinkverhalten wurde dabei jeweils für die erste Anregungsart in der zeitlichen Abfolge ermittelt, da die NPLs hier noch nicht photochemisch verändert worden sein können

**Tabelle B.18:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$  mit Dauerstrichlaser,  $I_{\text{ex}} = 0.20 - 0.99 \text{ kW/cm}^2$  sowie  $\lambda_{\text{ex}} = 470 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 5 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.99 \text{ kW/cm}^2$

Umgebung	Lasermodus	Exzitonen	
		$m_{\text{an}}$	$m_{\text{aus}}$
Luft	CW	3.68	2.19
	Puls	2.95	2.72
Argon	CW	3.09	1.76
	Puls	3.63	1.88

### B.3 Photolumineszenz-Lebenszeiten

Bei Messungen mit gepulster Anregung wurden die Lebenszeiten der verschiedenen emittierenden Spezies durch Anpassung der Zerfallskurven ermittelt. Die Parameter der Verteilungen der Lebenszeiten sind in diesem Abschnitt aufgeführt.

#### B.3.1 Probe NPL-B

Die Probe **NPL-B** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XIII** bei der Anregungswellenlänge  $487 \text{ nm}$  und hauptsächlich bei der Anregungsintensität  $0.20 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Für einige Plättchen wurde eine Anregungsleistung von  $0.40 \text{ kW/cm}^2$  gewählt. Es wurden 130 einzelne reine NPLs charakterisiert. Es wurde ein gepulster Laser mit einer Wiederholrate von  $4 \text{ MHz}$  genutzt. Die Probe wurde sowohl in einer Luft- als auch in einer Argonumgebung untersucht.

**Tabelle B.19:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.20 - 0.40 \text{ kW/cm}^2$

Umgebung	Exzitonen		
	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
Luft	$3.8 \pm 1.2$	$24.9 \pm 9.8$	$15.0 \pm 7.7$
Argon	$4.3 \pm 2.0$	$24.8 \pm 14.8$	$13.8 \pm 10.3$

#### B.3.2 Probe NPL-C

Die Probe **NPL-C** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XIII** bei der Anregungswellenlänge  $487 \text{ nm}$  mit einer Anregungsintensität von  $0.99 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Bei dieser gepulsten Anregung mit einer Wiederholrate von  $4 \text{ MHz}$  wurden sowohl reine NPLs als auch NPL-FS-Komplexe mit 5, 10, 20, 50, 100 und 150 DC-PDI pro NPL charakterisiert.

Dabei wurden 58, 78, 49, 124, 94, 98 beziehungsweise 203 einzelne NPLs beziehungsweise Komplexe der entsprechenden Proben charakterisiert. Alle Messreihen wurden unter Luft als Umgebung durchgeführt. Bei der Messung der reinen NPLs wurde auch die PL-Lebenszeit der Oberflächendefekte charakterisiert.

**Tabelle B.20:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$  mit Pulslaser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.99 \text{ kW/cm}^2$

Exzitonen			Oberflächendefekte		
$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
$2.1 \pm 0.8$	$10.8 \pm 5.4$	$4.6 \pm 3.4$	$3.3 \pm 0.7$	$33.0 \pm 9.0$	$23.9 \pm 8.4$

**Tabelle B.21:** Reine NPLs und NPL-FS-Komplexe mit 5, 10, 20, 50, 100 oder 150 DC-PDI pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$  mit Pulslaser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.99 \text{ kW/cm}^2$

Anzahl Farbstoffe	Exzitonen			DC-PDI		
	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
0	$2.1 \pm 0.8$	$10.8 \pm 5.4$	$4.6 \pm 3.4$	–	–	–
5	$2.2 \pm 2.0$	$10.3 \pm 5.7$	$4.5 \pm 3.9$	$5.0 \pm 2.7$	$27.7 \pm 7.2$	$9.2 \pm 7$
10	$1.9 \pm 1.1$	$13.9 \pm 7.5$	$4.8 \pm 2.8$	$5.1 \pm 2.0$	$27.6 \pm 9.9$	$11.3 \pm 7.4$
20	$2.9 \pm 1.7$	$14.3 \pm 7.0$	$8.1 \pm 6.0$	$4.6 \pm 1.3$	$27.7 \pm 11.5$	$7.0 \pm 6.5$
50	$2.7 \pm 1.9$	$12.3 \pm 9.3$	$7.1 \pm 6.9$	$5.5 \pm 1.5$	$25.0 \pm 15.0$	$7.8 \pm 5.7$
100	$2.6 \pm 1.6$	$11.9 \pm 5.9$	$6.8 \pm 4.6$	$5.4 \pm 1.8$	$13.5 \pm 12.0$	$6.6 \pm 1.3$
150	$2.6 \pm 1.0$	$8.4 \pm 3.7$	$3.7 \pm 1.7$	$5.5 \pm 1.5$	$9.6 \pm 07.3$	$6.0 \pm 1.1$

### B.3.3 Probe NPL-E

Die Probe **NPL-E** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XVI** bei der Anregungswellenlänge 470 nm mit einem Pulslaser bei einer Wiederholrate von 5 MHz und einer Anregungsintensität von  $0.99 \text{ kW/cm}^2$  untersucht. Die Messreihe wurde sowohl in einer Luft- als auch in einer Argonumgebung durchgeführt und es wurden insgesamt 39 reine NPLs charakterisiert.

**Tabelle B.22:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 470 \text{ nm}$  mit Pulslaser bei  $f_{\text{rep}} = 5 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.99 \text{ kW/cm}^2$

Umgebung	Exzitonen		
	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
Luft	$4.6 \pm 1.0$	$29.0 \pm 6.7$	$16.3 \pm 7.2$
Argon	$4.1 \pm 1.0$	$24.2 \pm 5.5$	$11.7 \pm 3.7$

### B.3.4 Probe NPL-F

Die Probe **NPL-F** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XVII** bei der Anregungswellenlänge 400 – 410 nm mit einem Puls laser bei einer Wiederholrate von 4 MHz unter Variation der Anregungsintensität zwischen 0.04, 0.18, 0.91 und 4.57 kW/cm<sup>2</sup> untersucht. Dabei wurden 55, 54, 50 beziehungsweise 40 reine NPLs bei der entsprechenden Leistung charakterisiert. Alle Messreihen wurden in einer Argonumgebung durchgeführt.

**Tabelle B.23:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410$  nm mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4$  MHz

$I_{\text{ex}}/\text{kW}/\text{cm}^2$	Exzitonen		
	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
0.04	$4.2 \pm 0.5$	$19.1 \pm 2.5$	$12.7 \pm 2.3$
0.18	$4.2 \pm 0.6$	$24.2 \pm 3.5$	$12.7 \pm 2.4$
0.91	$7.5 \pm 2.3$	$39.4 \pm 14.5$	$20.1 \pm 6.7$
4.57	$7.2 \pm 1.4$	$27.6 \pm 8.5$	$19.8 \pm 2.9$

### B.3.5 Probe NPL-G

Die Probe **NPL-G** wurde mit dem experimentellen Aufbau **M-XVIII** bei der Anregungswellenlänge 400 – 410 nm mit einem Puls laser bei einer Wiederholrate von 4 MHz bei der Anregungsintensität 0.91 kW/cm<sup>2</sup> untersucht. Es wurden reine NPLs sowie NPL-FS-Komplexe 10, 50 und 100 DC-PDI pro NPL charakterisiert. Dabei wurden 106, 119, 105 beziehungsweise 106 NPLs beziehungsweise Komplexe der jeweiligen Probe untersucht. Für die reinen NPLs wurde auch die Emission der Oberflächendefekte charakterisiert. Alle Messreihen wurden in einer Argonumgebung durchgeführt. Aufgrund einer bimodalen Instrumentenfunktion wurden für die Emission der Oberflächendefekte und der Farbstoffe Anpassungen nach dem Abklingen der Instrumentenfunktion durchgeführt, wobei nur die mittlere Lebenszeit erhalten wurde.

Die Messungen wurden so durchgeführt, dass mögliche Effekte der Alterung der Proben beobachtet werden konnten. Dazu wurde jede der vier Proben über einen Zeitraum von 7 Tagen nach der Probenpräparation mehrfach charakterisiert. Zunächst sind die Resultate über alle Messtage gemittelt aufgeführt und anschließend nochmals aufgeschlüsselt nach der Zeit die seit der Probenpräparation vergangen ist. Aus der geringen Anzahl an Messpunkten resultieren einige fehlende Standardabweichungen. Pro Tag und Probe wurden zwischen 13 – 17 NPLs beziehungsweise Komplexe untersucht.

**Tabelle B.24:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.91 \text{ kW/cm}^2$

Exzitonen			Oberflächendefekte
$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
$2.4 \pm 0.7$	$14.7 \pm 3.6$	$9.4 \pm 2.9$	$18.20 \pm 5.4$

**Tabelle B.25:** Reine NPLs und NPL-FS-Komplexe 10, 50, 100 DC-PDI pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.91 \text{ kW/cm}^2$

Anzahl Farbstoffe	Exzitonen			DC-PDI
	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
0	$2.4 \pm 0.7$	$14.7 \pm 3.6$	$9.4 \pm 2.9$	–
10	$3.2 \pm 0.7$	$20.9 \pm 4.5$	$13.3 \pm 3.1$	$11.1 \pm 3.3$
50	$2.5 \pm 0.7$	$12.0 \pm 2.7$	$7.8 \pm 2.1$	$6.1 \pm 0.9$
100	$2.1 \pm 0.7$	$11.3 \pm 2.9$	$7.0 \pm 1.9$	$6.1 \pm 0.7$

**Tabelle B.26:** Reine NPLs,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.91 \text{ kW/cm}^2$ , Abhängig von der Zeitdauer seit der Probenpräparation

Tage seit der Probenpräparation	Exzitonen			Oberflächendefekte
	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
1	$2.7 \pm 0.7$	$14.5 \pm 2.4$	$9.1 \pm 2.3$	$18.8 \pm 2.8$
2	$1.7 \pm 0.6$	$12.6 \pm 4.1$	$7.9 \pm 3.2$	$18.6 \pm 4.9$
4	$2.5 \pm 0.9$	$15.3 \pm 3.6$	$9.8 \pm 3.4$	$18.4 \pm 5.3$
5	$2.4 \pm 0.5$	$15.6 \pm 2.6$	$10.2 \pm 2.6$	$17.8 \pm 5.0$
6	$2.8 \pm 0.6$	$16.7 \pm 4.0$	$10.6 \pm 3.2$	$19.4 \pm 9.2$
7	$2.3 \pm 0.6$	$14.0 \pm 3.6$	$9.0 \pm 2.3$	$15.3 \pm 2.5$

VERTEILUNG DER ANPASSUNGSPARAMETER EINZELNER CdSe-NANOPLÄTTCHEN UND DEREN KOMPLEXE MIT DC-PDI

**Tabelle B.27:** NPL-FS-Komplexe mit 10 DC-PDI pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.91 \text{ kW/cm}^2$ , Abhängig von der Zeitdauer seit der Probenpräparation

Tage seit der Probenpräparation	Exzitonen			DC-PDI
	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
1	$3.8 \pm 0.9$	$23.5 \pm 5.4$	$14.9 \pm 4.1$	$10.7 \pm 0.9$
2	2.3	12.6	8.6	9.4
4	$2.5 \pm 0.3$	$20.2 \pm 5.6$	$12.6 \pm 4.5$	$10.7 \pm 3.1$
5	$2.9 \pm 0.8$	$19.2 \pm 2.5$	$12.5 \pm 2.2$	$17.3 \pm 7.5$
6	$3.2 \pm 0.4$	$23.0 \pm 3.4$	$14.2 \pm 2.2$	$9.1 \pm 0.5$
7	$3.0 \pm 0.4$	$18.9 \pm 3.2$	$12.8 \pm 2.0$	$10.7 \pm 2.2$

**Tabelle B.28:** NPL-FS-Komplexe mit 50 DC-PDI pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.91 \text{ kW/cm}^2$ , Abhängig von der Zeitdauer seit der Probenpräparation

Tage seit der Probenpräparation	Exzitonen			DC-PDI
	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
1	$2.5 \pm 0.6$	$12.8 \pm 2.5$	$8.5 \pm 1.9$	$5.9 \pm 0.9$
2	$2.5 \pm 0.6$	$10.9 \pm 2.2$	$6.1 \pm 1.1$	$6.1 \pm 0.9$
4	$3.3 \pm 0.5$	$13.4 \pm 4.4$	$9.5 \pm 3.6$	$6.6 \pm 0.2$
5	$1.9 \pm 0.7$	$11.4 \pm 1.5$	$7.3 \pm 1.5$	$6.7 \pm 1.0$
6	$2.7 \pm 0.8$	$12.6 \pm 2.6$	$8.3 \pm 1.9$	$6.2 \pm 1.1$
7	$2.8 \pm 0.5$	$12.1 \pm 3.9$	$8.6 \pm 2.4$	$5.6 \pm 0.6$

**Tabelle B.29:** NPL-FS-Komplexe mit 100 DC-PDI pro NPL,  $\lambda_{\text{ex}} = 400 - 410 \text{ nm}$  mit Puls laser bei  $f_{\text{rep}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{ex}} = 0.91 \text{ kW/cm}^2$ , Abhängig von der Zeitdauer seit der Probenpräparation

Tage seit der Probenpräparation	Exzitonen			DC-PDI
	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$	$\bar{\tau}/\text{ns}$
1	$2.8 \pm 0.6$	$13.8 \pm 2.4$	$8.3 \pm 1.6$	$6.0 \pm 0.5$
2	$1.4 \pm 0.2$	$7.6 \pm 1.5$	$4.5 \pm 1.0$	$6.7 \pm 0.7$
4	$2.1 \pm 0.4$	$11.6 \pm 2.8$	$7.6 \pm 1.3$	$6.0 \pm 0.8$
5	$1.8 \pm 0.6$	$11.7 \pm 2.0$	$7.2 \pm 1.6$	$6.0 \pm 0.6$
6	$2.4 \pm 0.9$	$9.5 \pm 1.9$	$6.5 \pm 0.5$	$5.4 \pm 0.5$
7	$2.3 \pm 0.8$	$12.1 \pm 2.5$	$7.6 \pm 2.0$	$5.9 \pm 0.5$







## Danksagung

---

Ich danke \_\_\_\_\_ für die Fragestellungen, aus denen sich die Themen meiner Arbeit ergeben haben, sowie die Möglichkeit, die Forschung zu diesen Fragestellungen in seiner gut ausgestatteten Arbeitsgruppe durchführen zu können. Ebenso danke ich ihm für den fachlichen Austausch zu den erzielten Ergebnissen.

Der Graduiertenschule Materials Science in Mainz bin ich für die finanzielle Förderung sowie die Plattform zum interdisziplinären Austausch dankbar. Insbesondere danke ich \_\_\_\_\_ und \_\_\_\_\_ .

Für die Unterstützung bei experimentellen Fragen und den Denkanstößen zur Analyse von Daten möchte ich mich bei \_\_\_\_\_ bedanken.

Die im Rahmen der Messungen untersuchten Materialien wurden von verschiedenen Partnern zur Verfügung gestellt. \_\_\_\_\_ aus der Arbeitsgruppe von \_\_\_\_\_ danke ich für die Synthese und Bemühungen bei der Aufreinigung der PDI-NDI<sub>n</sub>-TDI-Dyaden, \_\_\_\_\_ aus der Arbeitsgruppe von \_\_\_\_\_ danke ich für Synthese der vielen Proben von Mn<sup>2+</sup>-dotierten Nanokristallen, CdSe-Nanoplättchen und Komplexen aus CdSe-Nanoplättchen und DC-PDI. Für die Synthese des dazu nötigen DC-PDI geht mein Dank erneut an die Arbeitsgruppe von \_\_\_\_\_ . Für die Bereitstellung der NPB-dotierten PO-T2T-Filme danke ich \_\_\_\_\_ aus der Arbeitsgruppe von \_\_\_\_\_ .

Für die Mitarbeit an der experimentellen Umsetzung meiner Arbeit bin ich den Studierenden dankbar, die ich im Laufe meiner Zeit in der Arbeitsgruppe betreuen durfte. Dabei sind \_\_\_\_\_ , \_\_\_\_\_ und \_\_\_\_\_ hervorzuheben.

Für die Unterstützung bei Soft- und Hardware-Problemen danke ich \_\_\_\_\_ .  
\_\_\_\_\_ danke ich für die vielfältige Hilfe bei organisatorischen Angelegenheiten.

Für die fachlichen Diskussionen sowie den Austausch zur Datenauswertung möchte ich mich bei den aktuellen und ehemaligen Doktoranden der Arbeitsgruppe \_\_\_\_\_ bedanken.

Für die kritischen Anmerkungen zur ersten Version der niedergeschriebenen Arbeit danke ich \_\_\_\_\_ und \_\_\_\_\_ .

Vielen Personen bin ich darüber hinaus zu tiefem Dank verpflichtet, da sie auf einer persönlichen Ebene zur Fertigstellung meiner Dissertation beigetragen haben. Ich hoffe, dass alle jene um meine Dankbarkeit wissen und sich hier wiederfinden.





