

Halbleiter

Optimierte Synthese von in Lösung verarbeitbarem kristallinem Poly(triazininimid) mit minimalen Defekten für OLED-Anwendungen

David Burmeister, Ha Anh Tran, Johannes Müller, Michele Guerrini, Caterina Cocchi, Julian Plaickner, Zdravko Kochovski, Emil J. W. List-Kratochvil und Michael J. Bojdys*

Abstract: Poly(triazininimid) (PTI) ist ein hochkristalliner organischer Halbleiter. Obwohl es keine Techniken gibt, die die Synthese makroskopischer Monolagen von PTI ermöglichen, ist es möglich, das kristalline Pulver in Dünnschichten zu verarbeiten und über die Eigenschaften des polykristallinen Materials zu lernen. Wir fanden, dass das Nebenprodukt der herkömmlichen PTI-Synthese eine kohlenstoffreiche C-C-Phase ist, die für den Ladungstransport und die Photolumineszenz von Nachteil ist. Eine optimierte Synthese führt zu einem PTI-Material mit erhöhter Quantenausbeute, Photostrom und Elektrolumineszenz. Die Protonierung der PTI-Struktur erfolgt bevorzugt an den Pyridin-N-Atomen der Triazin-Ringe und geht womöglich mit einer Exfolierung der PTI-Schichten einher, was sich durch die Erhöhung der Quantenausbeute und der Exzitonlebensdauer zeigt. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in PTI werden beschrieben, die die Art der Defekte, ihre Bildung und ihre Vermeidung mit der optischen und elektronischen Leistung von PTI verbinden. Auf der Grundlage unserer Erkenntnisse präparieren wir eine OLED mit PTI als aktivem, metallfreiem Material.

Einleitung

Das Interesse an atomar dünnen 2D-Materialien stieg mit der Isolierung von Graphenschichten aus Graphit-Mutterkristallen und der Erkenntnis, dass diese Schichten in optoelektronischen Bauelementen genutzt werden können, sprunghaft an.^[1] Die außerordentlich hohe Ladungsträgerbeweglichkeit in Graphen von bis zu $200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ist auf die veränderte elektronische Struktur der Atomschicht im

Vergleich zum Graphit zurückzuführen.^[2] Die hohe Mobilität von semimetallischem Graphit hat allerdings einen Preis. Das Material kann nicht als Halbleiter eingesetzt werden, da es keinen Sperrzustand hat.^[3,4] Strategien zur Öffnung der Bandlücke von Graphen, um einen Sperrzustand zu erlauben, zum Beispiel durch die Einführung von Heteroatomen und strukturellen Defekten oder durch Nanostrukturierung, haben bisher keinen Durchbruch erlaubt.^[5–7] Die erhaltenen Derivate des Graphens können nicht mit den momentan eingesetzten Silizium-basierten Bauelementen konkurrieren.^[8]

Deshalb werden kristalline organische 2D-Materialien mit Poren und Heteroatomen hinsichtlich ihrer Eignung erforscht, den vorwiegend metallischen Charakter des Graphens mit ihrer Bandlücke zu komplementieren. Vor allem die bereits genannten Graphen-Derivate, Übergangsmetall-Dichalkogenide und kovalente organische Netzwerke konkurrieren darum, die nächste Halbleitergeneration darzustellen.^[8–12]

Graphitische Kohlenstoffnitride weisen zwei wichtige Eigenschaften auf: 1) Sie sind sp^2 -hybridisiert und kovalent gebunden, und 2) sie bestehen aus leicht zugänglichen, leichten Elementen (metallfrei).^[13,14] Poly(triazininimid) (PTI-MX) ist eine graphitische Interkalationsverbindung, die aus Alkalimetallhalogenid-Salzschnmelzen gewonnen wird und zu Monolagen exfoliert werden kann.^[15] Obwohl das Material eine hohe Umweltstabilität, Kristallinität und blaue Photolumineszenz aufweist und als Halbleiter in Photo- und Elektrokatalysatoren Anwendung gefunden hat, wurde es bisher nur wenig in der Rolle als aktives Material in optoelektronischen

[*] Prof. Dr. M. J. Bojdys

Department of Chemistry, Kings College London
Britannia House Guy's Campus, 7 Trinity Street, London, SE1 1DB
(Vereinigtes Königreich)
E-Mail: m.j.bojdys.02@cantab.netD. Burmeister, H. A. Tran, Prof. Dr. E. J. W. List-Kratochvil,
Prof. Dr. M. J. BojdysDepartment of Chemistry, Department of Physics
IRIS Adlershof, Humboldt-Universität zu Berlin
Zum Großen Windkanal 2, 12489 Berlin (Deutschland)J. Müller, Prof. Dr. C. Cocchi
Department of Physics, IRIS Adlershof
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 15, 12489 Berlin (Deutschland)Dr. M. Guerrini, Prof. Dr. C. Cocchi
Institute of Physics
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
26129 Oldenburg (Deutschland)

Dr. J. Plaickner

Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH
Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin (Deutschland),
undLeibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – IAS e.V.
Schwarzschildstraße 8, 12489 Berlin (Deutschland)

Dr. Z. Kochovski

Institute of Electrochemical Energy Storage
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie
Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin (Deutschland)

Hintergrundinformationen und Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202111749> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

schen Bauelementen untersucht.^[16–18] In dieser Arbeit 1) beobachten wir die Auswirkungen verschiedener Polykondensationsbedingungen auf die chemische Zusammensetzung von PTI und seine optische und elektronische Leistungsfähigkeit, 2) überwachen wir die Materialqualität auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene, 3) bauen wir Photoleiter und organische Leuchtdioden (OLEDs) auf der Basis von PTI als aktivem Material und 4) versuchen die Auswirkungen der Protonierung auf die elektronische Struktur von PTI zu verstehen, indem wir die Ergebnisse theoretischer Studien mit beobachteten optischen Spektren abgleichen. Die Ergebnisse dieser Studie liefern Leitlinien für die Verbesserung der optischen und elektronischen Eigenschaften von organischen Schichtmaterialien, insbesondere von solchen, die Triazin (C_3N_3)-Einheiten enthalten.

Die ionothermische Kondensationspolymerisation von Dicyandiamid wurde erstmals von Bojdy et al. durchgeführt. Später lösten Wirnhier et al. die Struktur des Produkts, des Poly(triazinimides).^[19,20] Während die Struktur dieses Materials im Detail untersucht wurde, sind die elektronischen Eigenschaften dieses Systems noch nicht gründlich erforscht worden.^[19,21–23] Wir stellen fest, dass die Senkung der Temperatur die strukturelle Ordnung erhöht und das CN-Verhältnis bewahrt. Dies ermöglicht es uns, die halbleitenden Eigenschaften in einfachen Prototypen zu nutzen. Um Qualitätsmerkmale und Eigenschaften des erhaltenen Produkts zu ermitteln, haben wir Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR), UV-Raman, Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (ssNMR), UV/Vis-Absorptionsspektroskopie (UV/Vis), Photolumineszenz und Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (PL, PLE) sowie Messungen der Quantenausbeute und der Lebensdauer durchgeführt.

Die Beobachtungen dieser Arbeit sind auch von erklärendem Wert 1) für das breitere Feld der organischen Materialien, die die Auswirkungen von Defekten in konjugierten Polymer-Halbleitern untersuchen, und 2) im Zusammenhang mit Studien über die photokatalytische Aktivität von PTI.^[24]

Ergebnisse und Diskussion

Strukturelle Charakterisierung der erhaltenen Produkte

Ausgangspunkt für diese Arbeit ist das ionothermische Syntheseprotokoll für PTI, das seit den ersten Berichten nicht mehr verändert wurde.^[25–27] Die wichtigsten Parameter für Polykondensationsreaktionen sind die Reaktionstemperatur (600°C) und die Reaktionszeit (12 h). Das Produkt ist als dunkelbraunes Pulver charakterisiert (Abbildung 1a, Mitte).^[28] Das Material zeigt keine sichtbare Photolumineszenz unter Anregung mit einer 375-nm-UV-Diode (Abbildung S1). Eine höhere Lumineszenz kann in der Regel nur durch Dispergieren des Materials in Wasser/Methanol/DMSO erreicht werden.^[27] Daher wird häufig argumentiert, dass die Emission des Materials in seinem graphitischen Ausgangszustand durch π - π -Stapelung gequenchet wird. An-

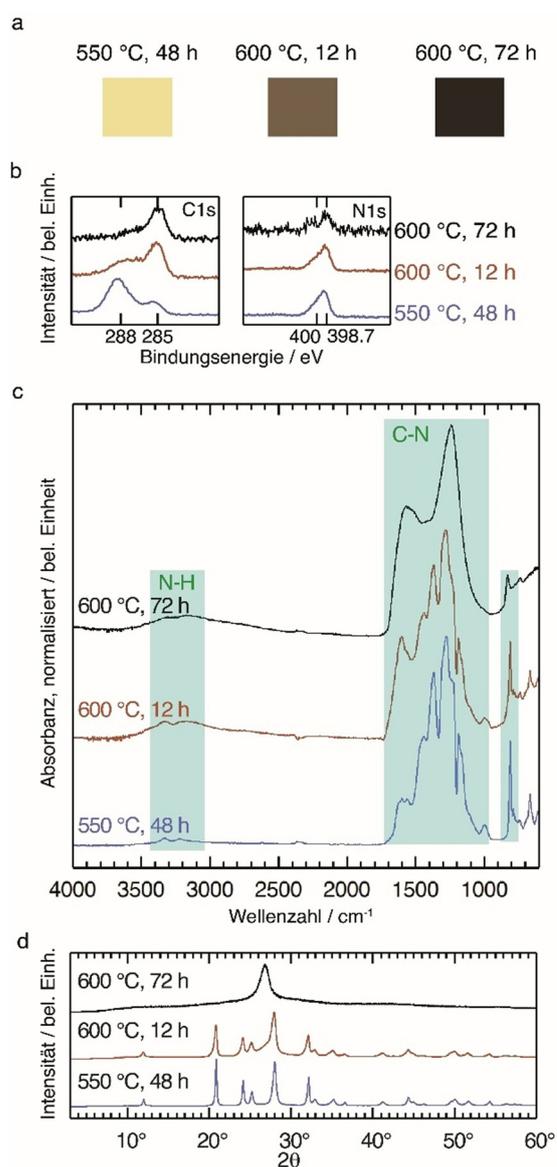


Abbildung 1. Strukturelle Charakterisierung von PTI-LiBr-Materialien, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten erhalten wurden. a) Die Verfärbung von PTI-LiBr mit steigender Reaktionstemperatur weist auf die Entstehung einer kohlenstoffreichen Phase für die bei 600°C gebildeten Produkte hin. b) Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) von PTI-LiBr-Proben. Die Auswertung der C1s- und N1s-Kernregionen bestätigt das Vorhandensein eines kohlenstoffreichen Produkts und den Verlust von Stickstoff bei 600°C . c) Fourier-Transform-Infrarot-Spektren (FT-IR) von PTI-LiBr-Produkten zeigen eine verringerte Bandentrennung bei hohen Reaktionstemperaturen, was auf den Verlust der strukturellen Ordnung hinweist. d) Pulver-Röntgenbeugungsmuster der Produktphasen. Die Entwicklung eines Peaks bei $27^\circ 2\theta$ für die bei 600°C gebildeten Produkte wird als Bildung eines ungeordneten kohlenstoffreichen Materials neben PTI-LiBr interpretiert.

stelle von Anregung und Strahlungsemission führt das π - π -Quenching zu einem photoinduzierten Elektronentransfer zu einem benachbarten π -System. Dadurch wird die effektive Rekombination des Elektron-Loch-Paares in einem Strahlungsprozess verhindert.

Wir berichten, dass die Synthese bei einer Temperatur von 550 °C und einer verlängerten Reaktionszeit von 48 h ein nahezu farbloses Produkt (Abbildung 1a, links) mit sichtbarer Photolumineszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht ergibt. Die bisher verwendeten Reaktionsbedingungen (600 °C, 12 h) sind zu nah an der Karbonisierung des CN-Materials und führen kohlenstoffhaltige Verunreinigungen ein, die die Farbe des PTI verdunkeln.^[29] Die qualitative und quantitative XPS-Analyse des C1s-Kernbereichs zeigt einen intensiven Peak bei 285 eV und bestätigt das Vorhandensein von C-C-Umgebungen (adventiver Kohlenstoff C1s, C-C-Peak bei 284,8 eV; Abbildung 1b).^[30] Dieser Beitrag wird häufig nur einer Kohlenstoff-Verunreinigung durch Raumluft, dem adventiven Kohlenstoff, zugeschrieben.^[25,31,32]

Bei 550 °C ist jedoch der Beitrag bei 285 eV im C1s-Spektrum von PTI-LiBr stark reduziert. Da der Beitrag des adventiven Kohlenstoffs bei allen Proben ähnlich sein sollte, schließen wir daraus, dass ein Teil dieses Beitrags von einer kohlenstoffreichen Phase stammt, die sich während der Synthese bei 600 °C entwickelt hat. Betrachtet man den N1s-Bereich, so beobachtet man Stickstoffsignale von Triazin-Einheiten bei 398,5 eV und einen Beitrag der Imid-NH-Brücken zwischen den Triazin-Einheiten bei 400 eV mit relativen Intensitäten von (3:1) für das Produkt von 550 °C (Abbildung 1b, rechts). Das bei 550 °C und 48 Stunden erhaltene Produkt kommt der theoretischen Elementarzusammensetzung von Poly(triazinimid) (C₆N₉H₃) von 40:60 C:N am nächsten (Tabelle 1). Andere Gruppen haben nicht über das

Tabelle 1: Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)-Analyse des Atomanteils von Kohlenstoff und Stickstoff in CN-Filmen, die unter verschiedenen Synthesebedingungen hergestellt wurden.^[a]

| Reaktionsbedingungen | C:N at % XPS |
|----------------------|--------------|
| 600 °C, 72 h | 87:13 |
| 600 °C, 12 h | 81:19 |
| 550 °C, 48 h | 49:51 |

[a] Die Integration des Kohlenstoffsignals wurde über alle Kohlenstoffspezies durchgeführt und nicht für adventiven Kohlenstoff korrigiert.

Vorhandensein dieser kohlenstoffreichen Phase bei diesen Reaktionsbedingungen berichtet. Es ist daher wahrscheinlich, dass sie entweder übersehen oder fälschlicherweise für einen Beitrag gehalten wurde, der ausschließlich von dem als Substrat verwendeten Carbonband oder von adventivem Kohlenstoff stammt. Ein Versuch, die Struktur der bei 600 °C während 72 h erhaltenen Phase zu untersuchen, wurde von Suter et al. unternommen.^[33]

Um Informationen über die vorherrschenden Bindungstypen und damit den Grad der Kondensation sowie über mögliche Defekte zu erhalten, führten wir FT-IR-Spektroskopie an den Produkten durch (Abbildung 1c). FT-IR-Spektren der Hochtemperaturprodukte bei 600 °C zeigen ein breites Band um 3300 cm⁻¹ zusätzlich zu zwei erkennbaren NH-Signalen (bei 3328 und 3217 cm⁻¹). Letztere stammen vermutlich von der Aufspaltung der N-H-Bindung des Imids durch die teilweise Umwandlung in N-Li.^[19] Das breite Merkmal fehlt in dem bei 550 °C erhaltenen Produkt. Die scharfe Bande um 810 cm⁻¹ wird der Ringdeformations-

schwingung des sechsgliedrigen Triazinrings (C₃N₃) zugeschrieben und ist in allen Proben vorhanden.^[34–36] Ebenso weist das bei niedriger Temperatur erhaltene Material eine deutlichere Trennung der Banden im CN-Streckbereich 990–1600 cm⁻¹ auf. Für diese Beobachtungen gibt es zwei gültige Erklärungen: 1) Das breite Merkmal um 3300 cm⁻¹ kann auf OH-Gruppen zurückgeführt werden, die an die kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen gebunden sind, die bei höheren Temperaturen entstehen, und 2) eine geringere Bandentrennung ist ein Hinweis auf strukturelle Unordnung in dem bei hohen Temperaturen gewonnenen Material als Folge der thermischen Zersetzung. Die Spektren von Proben, die 72 h lang bei 600 °C kondensiert wurden, ähneln denen von amorphen CNH-Verbindungen mit einer dominanten Infrarotabsorption zwischen 1600 and 1300 cm⁻¹, die von C-N-Moden und Ringspezies herrührt.^[37]

Die PXRD-Diffraktogramme bestätigen den Übergang von kristallinem PTI-LiBr in ein ungeordnetes Material bei langen Reaktionszeiten bei 600 °C (Abbildung 1d). Die Kondensation bei 550 °C führt zu einer leichten Verschiebung des Beugungsmusters zu niedrigeren Winkeln, was einer Vergrößerung der Ebenenabstände entspricht. Ein denkbarer Grund dafür ist eine erhöhte Ionenbelastung in der bei niedrigerer Temperatur erhaltenen Struktur.^[38] Der gleiche Trend einer höheren Produktqualität bei der niedrigeren Reaktionstemperatur wurde auch durch ssNMR festgestellt. Das ¹³C-Spektrum zeigt die drei Kohlenstoffsignale, die auch in PTI-LiCl bei $\delta = 167,0$ ppm, 162,0 ppm und 158,0 ppm beobachtet wurden (Abbildung S2). Die Banden zeigen eine erhöhte Schärfe in dem bei 550 °C kondensierten Produkt.^[19]

Wir untersuchten die Morphologie der Proben mit dem SEM (Abbildung S3a,b). Die Morphologie von PTI-MX wird in der Literatur als hexagonale Plättchen und Prismen mit einem Basisquerschnitt von 100–500 nm beschrieben (Abbildung S3a,b).^[20,39] Die Nanostruktur wurde durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) aufgeklärt (Abbildung S3c–e). Die Fourier-Transformation des HR-TEM-Bildes zeigt die hexagonale Periodizität und den charakteristischen Abstand in der Ebene von 0,73 nm entsprechend der (100)-Reflexion bei 12° 2 θ im PXRD-Spektrum (Abbildung 1d), wie auch von Suter et al. beobachtet.^[25]

Eine weitere Absenkung der Reaktionstemperatur auf 525 °C führte zu einem Produkt mit zusätzlichen PXRD-Peaks, die nicht auf PTI zurückgeführt werden konnten, weshalb das Material nicht weiter untersucht wurde (Abbildung S4). Wir wählten die bei 550 °C (48 h) erhaltene PTI-LiBr-Probe aufgrund ihrer Struktur und Zusammensetzung für weitere optoelektronische Experimente aus.

Optische Eigenschaften von PTI-LiBr- und PTI-IF-Filmen

Die geringere Kohlenstoffverunreinigung ermöglicht uns die Messung von UV/Vis-Spektren von PTI-LiBr-Dispersionen (Abbildung 2a, blaues Diagramm). Wir finden zwei breite Merkmale bei 370 und 290 nm. Der elektronische Zustand bei 370 nm kann angeregt werden, was zu dem in Abbildung 2b (blaues Diagramm) gezeigten Photolumines-

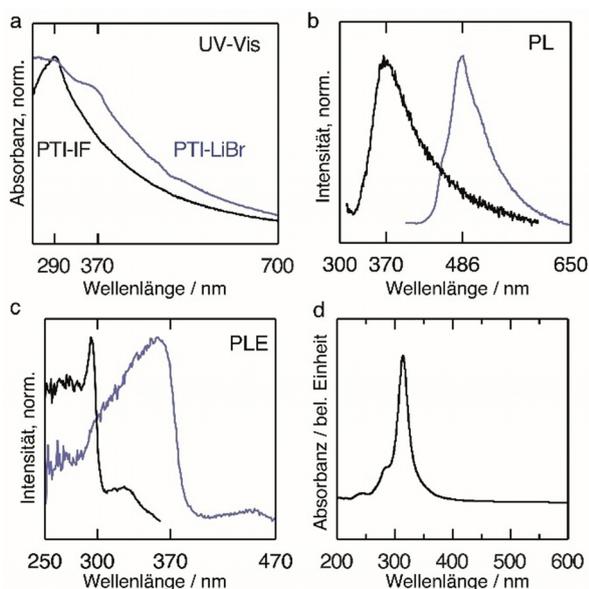


Abbildung 2. Optische Charakterisierung von PTI-LiBr, erhalten bei 550°C, 12 h (in Blau) und interkalationsfreiem Poly(triazinimid) (PTI-IF, in Schwarz) auf Quarzsubstraten. a) UV/Vis-Spektrum (Transmission). b) Photolumineszenzspektren zeigen Emissionsmaxima bei 486 nm für PTI-LiBr und bei 370 nm für PTI-IF. c) Photolumineszenz-Anregungsspektren von PTI-LiBr (angeregt bei 370 nm) und PTI-IF (angeregt bei 300 nm). d) Absorptionsspektrum einer Monolage aus PTI-IF, berechnet durch zeitabhängige DFT.

zenzspektrum führt. Das Photolumineszenz-Anregungsspektrum zeigt ein einziges Maximum bei 486 nm (Abbildung 2c, blaue Linie). Dieser emittierende Zustand ist auf den Ersatz von Wasserstoff durch Lithium an den N-H-Brückeneinheiten des Triazins zurückzuführen. Dieser Defekt verringert die Energie des Leitungsbandminimums, was zur Verkleinerung der optischen Lücke dieser Struktur führt.^[28] Die Anregung von PTI-LiBr bei etwa 290 nm führt nicht zu einer neuen Emissionsbande und verringert die Emission bei 486 nm drastisch (vgl. Abbildung 3d). Daher wird der Zustand, der zur Absorption bei 290 nm in PTI-LiBr gehört, gelöscht.

Um diese beiden Zustände besser zu verstehen, haben wir ein interkalationsfreies PTI (PTI-IF) hergestellt, das nur aus dem CN-Grundgerüst besteht (SI Experimental). PXRD, FT-IR und UV-Raman von PTI-IF sind in Abbildung S5 dargestellt. Die Entfernung der koordinierenden Lithium- und Bromionen führt zu Unordnung, wie ein Vergleich der PXRD-Spektren von PTI-IF und PTI-LiBr zeigt. Die Breite der Reflexe ist erhöht, und einige Peaks sind ganz verschwunden. Vergleicht man die FT-IR-Spektren von PTI-LiBr und PTI-IF, so stellt man fest, dass das ionenfreie PTI-IF eine bessere Bandentrennung aufweist, was auch von Suter et al.^[25] beobachtet wurde. UV-Raman-Spektren mit einer 266-nm-Anregungsquelle zeigen denselben Trend der schärferen Banden in PTI-IF. Die Raman-Banden, die mit Atmungsmodi von Triazin assoziiert sind, werden bei 1002 cm^{-1} (schwach) und 685 cm^{-1} (schwach) in PTI-LiBr und 983 cm^{-1} (stark) und 685 cm^{-1} (schwach) in PTI-IF gefunden.^[33,40] Breite Beiträge in beiden Proben bei 1300 cm^{-1} (breit, schwach) und 1630 cm^{-1} (stark) können den so genannten D-

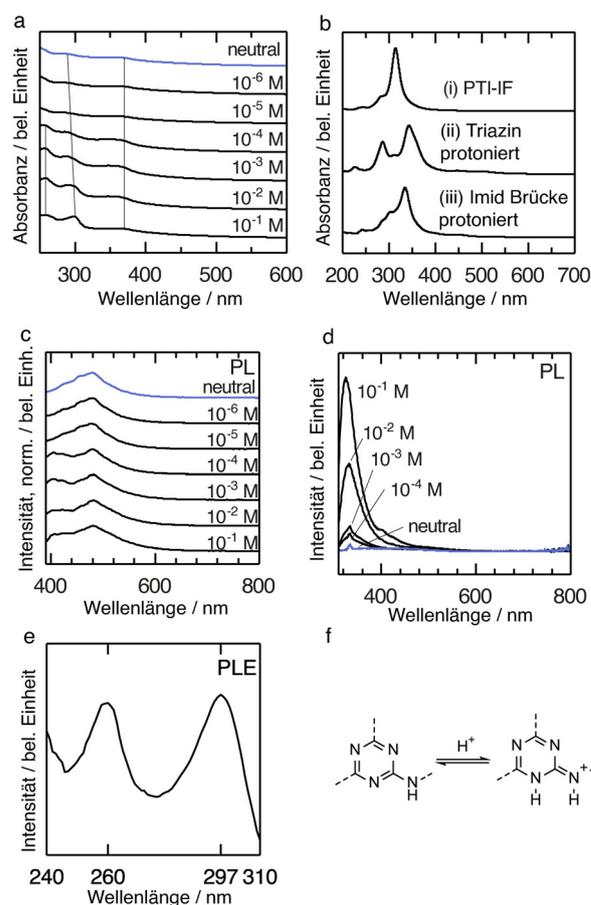


Abbildung 3. Optische Charakterisierung von PTI-LiBr-Dispersionen in Wasser bei unterschiedlichen HCl-Konzentrationen. a) UV/Vis-Spektren (Transmission). b) Zeitabhängiges DFT-Absorptionsspektrum von (i) einer PTI-IF-Monolage, (ii) einer PTI-IF-Monolage, die über HCl an Triazinringen protoniert wurde, und (iii) einer PTI-IF-Monolage, die über HCl an Imidbrücken protoniert wurde. c) Photolumineszenzspektren (PL), angeregt bei 370 nm für PTI-LiBr-Dispersionen mit unterschiedlichen HCl-Konzentrationen. d) Photolumineszenzspektren, angeregt bei 300 nm für PTI-LiBr-Dispersionen mit unterschiedlichen HCl-Konzentrationen. e) Photolumineszenz-Anregungsspektrum (PLE) für Emission bei 330 nm bei 10⁻² M HCl. f) Energetisch begünstigte Protonierung am Triazinring.

und G-Banden zugeordnet werden, die auf Atmungsmodi in sp^2 -gebundenen Ringen und CN- sp^2 -Bindungsstreckung in Ringen bzw. Ketten zurückzuführen sind.^[37] Die Anwesenheit einer scharfen, starken Raman-Bande bei 1088 cm^{-1} in PTI-LiBr-Proben deutet auf eine Carbonat-Spezies hin.^[41] Der Lithiumdefekt kann in Gegenwart von Wasser zu LiOH hydrolysiert werden. Dies ist der bekannte Grund für den in der Literatur beschriebenen basischen Charakter von PTI-MX in Wasser.^[42] LiOH ist ein bekannter CO_2 -Absorber.^[43] Wir vermuten, dass sich unter Umgebungsbedingungen (in Gegenwart von Wasser und CO_2) LiOH an der Oberfläche der Kristallite bilden kann, das wiederum CO_2 absorbieren kann, was zum Vorhandensein von Lithiumcarbonat-Spezies führt. In PTI-IF ist diese Raman-Bande daher nicht vorhanden.

Die optische Charakterisierung durch UV/Vis-Spektroskopie zeigt, dass durch die Entfernung der Ionen in der

Struktur die Absorptionsbande bei 370 nm wie erwartet verloren geht, da dieser Zustand das Ergebnis von Li-Defekten ist. Die Absorption bei 290 nm ist immer noch vorherrschend und wird daher dem PTI-Rückgrat zugeordnet. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Berechnungen für ein interkalationsfreies PTI überein (siehe Abbildung 2d). Das Ergebnis dieser Berechnung zeigt, dass PTI-IF-Schichten eine einzige Absorptionsbande bei etwa 320 nm aufweisen, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht, wenn man die notwendigen Vereinfachungen berücksichtigt, die auf die in der Simulation verwendete Modellstruktur angewendet wurden (siehe Abbildung S6,7). Das Fehlen der Emission aus dem 290-nm-Zustand in PTI-LiBr könnte auf das Vorhandensein der Li-Defekte zurückzuführen sein, die als Ladungsträger-Falle wirken. Die im organischen Rückgrat gebildeten Exzitonen rekombinieren so hauptsächlich an diesen energetisch günstigen Defektstellen. Ein ähnlich funktionierender Effekt kann für Keto-Defekte in Polyfluoren beobachtet werden.^[44]

Die Quantenausbeute von PTI-Proben, die bei 600 °C hergestellt wurden, kann wegen der starken Absorption durch die begleitende kohlenstoffreiche Phase nicht bestimmt werden. Die Quantenausbeute von Filmen, die aus dem 550 °C-Produkt gegossen wurden, beträgt 0,4%. Optische Bilder zum Vergleich von Produkten, die bei 550 °C und 600 °C hergestellt und mit einer 375-nm-LED beleuchtet wurden, sind in den ergänzenden Informationen zu finden (Abbildung S1).

Auswirkungen der Protonierung auf die optischen Zustände von PTI-LiBr

In einer ersten Reihe von Experimenten haben wir UV/Vis-Spektren von in Wasser suspendiertem PTI-LiBr bei unterschiedlichen Konzentrationen von HCl gemessen (Abbildung 3a). Ohne HCl beobachten wir die Absorption der Lithiumdefektzustände bei etwa 370 nm und die breite Absorption des konjugierten PTI-Rückgrats bei etwa 290 nm. Durch Erhöhung der H_3O^+ -Konzentration lassen sich zwei Effekte feststellen. Zunächst erfährt die Absorptionsbande des organischen Rückgrats eine leichte bathochrome Verschiebung von 290 auf 300 nm. Außerdem tritt eine neue Absorptionsbande bei 260 nm auf. In der PTI-LiBr-Struktur gibt es zwei mögliche Stellen für die Protonierung: am Triazin-Stickstoff (Abbildung 3b) und am Imid-Stickstoff (Abbildung 3b). Die Protonierung am Triazin-Stickstoff stimmt am besten mit den beobachteten UV/Vis-Spektren überein und erklärt die bathochrome Verschiebung und das Auftreten einer neuen Bande bei 260 nm (vgl. Abbildung 3b, i und ii). Unsere Ab-initio-Berechnungen sagen voraus, dass die protonierte Triazinstruktur stabiler ist als die protonierte Imidbrückenstruktur. Aufgrund dieses Ergebnisses gehen wir davon aus, dass die Triazin-Protonierung vorherrschend ist. Die berechneten optischen Absorptionsspektren der protonierten Materialien (Abbildung 3b) zeigen eine allgemeine Rotverschiebung der Absorptionsbanden im Vergleich zu PTI-IF. Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit früheren Vorhersagen für vergleichbare Modellsysteme überein.^[45] Insbesondere die

Rotverschiebung der Hauptbande (290 nm) in Kombination mit dem Auftreten einer zweiten Absorptionsbande im Absorptionsspektrum von mit Triazin protoniertem PTI (Abbildung 3b, ii) wird als Auswirkung der Symmetriebrechung der CN-Rückgratstruktur bei der Protonierung angesehen. Das Vorhandensein von zwei Absorptionsbanden im System steht in guter Übereinstimmung mit zwei entsprechenden PLE-Maxima bei 260 nm und 297 nm der Emission bei 330 nm (Abbildung 3d,e), die in Dispersionen mit HCl-Konzentrationen von mehr als 10^{-5} M vorhanden sind (Abbildung 3d,e).

Es ist bemerkenswert, dass die Quantenausbeute für die Anregung bei 300 nm in Dispersionen mit 10^{-2} M HCl 10% und für die Anregung bei 370 nm 9% betrug. Die Emission der neutralen Dispersion bei 486 nm ist mit einer Quantenausbeute von 1% und keiner Emission für die Anregung bei 300 nm vergleichsweise gering. Die erhöhte Quantenausbeute geht mit einem Anstieg der Lebensdauer einher (neutral: $\tau_1 = 0,5 \text{ ns} \pm 0,03 \text{ ns}$, $\tau_2 = 3,6 \text{ ns} \pm 0,13 \text{ ns}$; pH 1: $\tau_1 = 1 \text{ ns} \pm 0,05 \text{ ns}$, $\tau_2 = 4 \text{ ns} \pm 0,10 \text{ ns}$). Wie für CN-Materialien typisch, wurde ein zweixponentieller Fit verwendet.^[32] Der Anstieg der Quantenausbeute und der Lebensdauer wird auf eine teilweise Exfoliation der PTI-Schichtstruktur und damit auf eine reduzierte π - π -Stapelung zurückgeführt. Die Aufladung von PTI-Schichten durch Reduktion mit Natriumnaphthalid und Stabilisierung durch Derivatisierung mit einem C_{12} -Alkan wurde in der Literatur beschrieben.^[46] Ein Weg über Protonierung könnte eine praktikable Alternative sein.

Die Photolumineszenzbande, die wir dem an der Triazineinheit protonierten CN-Grundgerüst bei 330 nm zuordnen, ist gegenüber der Emission von PTI-IF bei 370 nm blau verschoben (Abbildung 3d, 2b).

Die Veränderungen in den optischen Spektren stimmen mit der Beobachtung eines Äquivalenzpunktes bei pH 5 in der HCl-Titration von PTI-LiBr-Dispersionen überein (Abbildung S8). Der aus der Titration extrahierte $\text{p}K_b$ -Wert beträgt $\text{p}K_b = 6,4$. Der mit der konjugierten Säure verbundene $\text{p}K_a$ -Wert beträgt 7,6 ($\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b$). Die konjugierte Säure ist schwächer als die konjugierte Säure von Melamin ($\text{p}K_a = 5,0$),^[47] was darauf hindeutet, dass die protonierte PTI-LiBr-Struktur besser stabilisiert ist als das triazinhaltige Monomer, vermutlich aufgrund der Konjugation über das PTI-Rückgrat (Abbildung 3f). Die beobachteten optischen Zustände sind in Abbildung 4 zusammengefasst und mit den durch die DFT-Berechnungen vorhergesagten optischen Lücken verglichen.

Experimente zur Photoleitfähigkeit mit PTI-LiBr wurden auf ineinander greifenden Indiumzinnoxid (ITO)-Elektroden durchgeführt (Abbildung S9a,b). Die Leitfähigkeit des Materials beträgt $4 \times 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ im Dunkeln und $1,0 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ im beleuchteten Zustand (bei 375 nm und einer Bestrahlungsstärke von 46 mWcm^{-2}). Photoleiter, die PTI-LiBr verwenden, verändern sich im Laufe der Messung durch die Ionenwanderung. Daher ist die beobachtete Hysterese bei IV-Sweeps von der Scangeschwindigkeit des Sweeps abhängig (Abbildung S9c). Die bei 600 °C erhaltenen Materialien zeigen keinen Photostrom und können als isolierend angesehen werden. Dies ist eine wichtige Beobachtung, da sie bestätigt, dass eine Zunahme der strukturellen Ordnung und Homo-

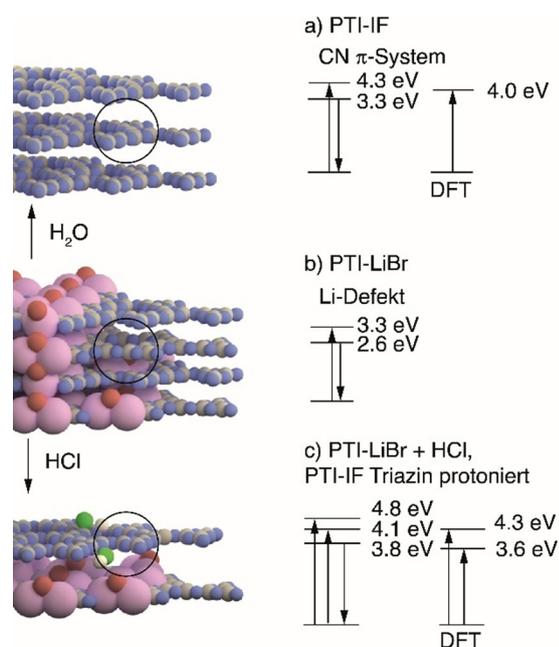


Abbildung 4. Zusammenfassung der optischen Zustände aus DFT-, UV/Vis- und Photolumineszenzspektroskopie von Dispersionen in Wasser von a) PTI-IF, das durch Soxhlet-Extraktion von Ionen aus PTI-LiBr gewonnen wurde, und optische Lücke der 2D-Schicht von PTI-IF aus DFT-Berechnung, b) teilweise de-interkaliertem PTI-LiBr, das durch ionothermische Synthese erhalten wurde, c) Auswirkungen von HCl in Konzentrationen von mehr als 10^{-5} M auf PTI-LiBr-Dispersionen und optische Bandlücken, die für eine 2D-Schicht aus mit Triazin protonierten PTI-IF-Folien durch DFT erhalten wurden. Pfeile, die nach oben zeigen, bezeichnen einen Absorptionsprozess, Pfeile, die nach unten zeigen, bezeichnen einen Emissionsprozess. Kohlenstoff- und Stickstoffatome sind als graue und blaue Sphären dargestellt. Die Wasserstoffatome am Imid-Stickstoff sind nicht abgebildet. Brom- und Lithiumionen sind als rote und rosa Kugeln dargestellt. Proton und Chloridionen sind als weiße und grüne Sphären dargestellt.

genität der Produkte aus der angepassten Synthese (wie in PXRD und FT-IR zu sehen) und die gleichzeitige Verringerung der kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen zu einer besseren Leistung des Halbleiters führen.

Wir haben bisher gesehen, dass 1) PTI-Proben, die bei niedrigeren Temperaturen (550°C , 48 h) hergestellt wurden, verbesserte elektrische und optische Eigenschaften aufweisen und dass wir 2) in der Lage waren, PTI-Materialien aus Dispersionen zu dünnen Schichten zu verarbeiten. Wir haben daher einlagige Leuchtörperstrukturen mit PEDOT:PSS/ITO als Anode und Ca/Al als Kathode hergestellt, um PTI-LiBr als aktives elektrolumineszentes Material zu untersuchen (Abbildung 5a). Der OLED-Aufbau zeigt einen steilen, diodenartigen Beginn des Bauteilstroms und der Elektrolumineszenzmission bei ca. 4,5 V in Vorwärtsrichtung. Bei 12 V Spannung wurde eine maximale Luminanz von 2 cd m^{-2} erreicht. Das Bauelement zeigte eine Stromeffizienz von ca. 10^{-4} cd A^{-1} auf (Abbildung 5b). Unterhalb des Einschaltpunkts beobachteten wir außerdem einen hohen Leckstrom, der auf Inhomogenitäten in der Schicht und Pinholes zurückzuführen ist, die bei der Herstellung der PTI-LiBr-Schicht im Tropfengießverfahren entstanden. Ähnlich wie bei früheren Beobachtungen für CN-Filme ist das Elektrolumi-

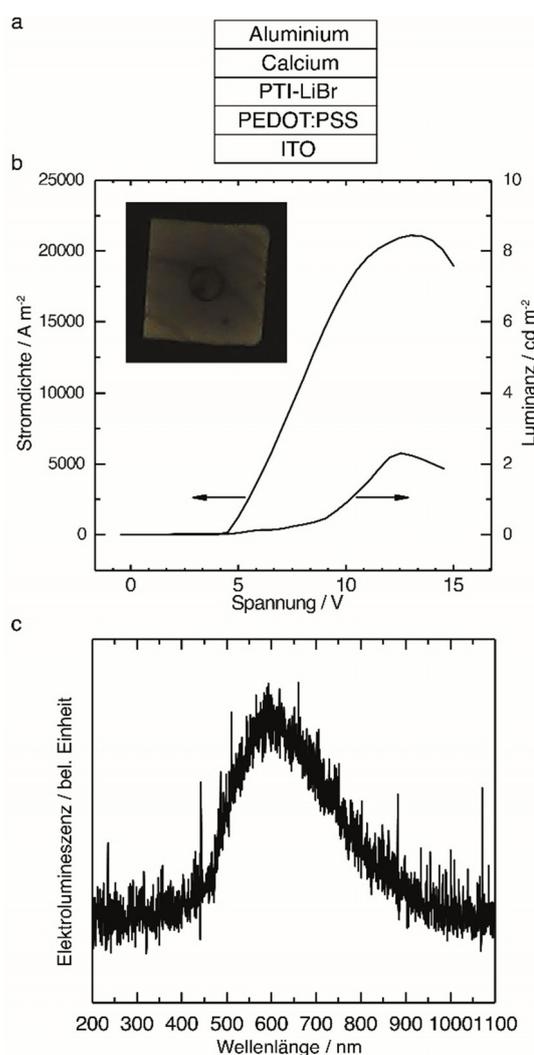


Abbildung 5. Charakterisierung einer Einschicht-OLED mit Ca/Al als Kathode, PEDOT:PSS/ITO als Anode und PTI-LiBr als aktives Material. a) OLED-Architektur. b) Stromdichte und Leuchtdichte in Abhängigkeit von der Spannung mit Bild eines PTI-LiBr-OLED-Pixels. c) Elektrolumineszenz der PTI-LiBr-OLED.

neszenzmaximum von PTI-LiBr gegenüber dem PL-Maximum um 0,5 eV rotverschoben (Abbildung 5c).^[48] Defektniveaus sind eine wahrscheinliche Erklärung für die Rotverschiebung. Sie können von geringen Mengen kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen herrühren, die sogar noch in der PTI-LiBr-Probe von niedrigerer Temperatur vorhanden sind, oder von Stickstofflücken in den PTI-LiBr-Kristallen. Elektronen werden vorzugsweise in Defektniveaus unterhalb des Leitungsbandes injiziert, während Löcher vorzugsweise in Defektzustände oberhalb des Valenzbandes injiziert werden oder anschließend in diese energetisch bevorzugten Zustände relaxieren, was zu einer rotverschobenen Emission führt.^[48] Das Vorhandensein von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen in der Niedertemperatur-PTI-LiBr-Probe wird durch XPS-Daten bestätigt, die einen Beitrag im C-C-Bereich (Abbildung 1b) sowie das immer noch leicht kohlenstoffreiche CN-Verhältnis zeigen (Tabelle 1). Obwohl die Leistung dieses einfachen Einschichtbauelements gering ist,

haben wir erfolgreich gezeigt, dass PTI-LiBr als aktive Schicht in OLEDs verwendet werden kann. In einem nächsten Schritt werden wir Loch- und Elektronentransportschichten einführen und die Herstellung der PTI-LiBr-Schicht optimieren, um die Leistung des Bauelements zu verbessern.

Vorläufige Daten aus Messungen der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) ergaben, dass PTI-LiBr-Proben auf ITO-Substraten eine Arbeitsfunktion (WF) von 4,3 eV und eine Lochinjektionsbarriere (HIB) von 2,8 eV aufweisen. Das Ionisierungspotenzial (IP) beträgt 7,1 eV ($IP = WF + HIB$), ähnlich wie bei molekularen CN-Spezies mit hohem Stickstoffgehalt wie Melem (7 eV).^[49] Die Annäherung an den Beginn des Leitungsbandes anhand der aus UV/Vis-Messungen extrahierten optischen Lücke zeigt, dass die Position des Fermi-Niveaus in der Nähe des Leitungsbandes liegt und somit auf einen n-dotierten Charakter hindeutet (Abbildung S10a). Eine Zusammenfassung der elektronischen Niveaus ist in Abbildung S10b zu sehen. Um die elektronische Struktur von Poly(triazinimid) und seinen Derivaten besser zu verstehen, müssen weitere Studien über die Herstellungsmethode (inert, Umgebungsbedingungen) und den Einfluss des Substrats durchgeführt werden.

Fazit

Wir stellen ein verbessertes Syntheseprotokoll für PTI-LiBr vor und weisen auf die nachteiligen Auswirkungen hoher Synthesetemperaturen auf die optischen und elektronischen Eigenschaften des Materials hin. Wir stellen fest, dass die bisher berichteten Synthesebedingungen mit Temperaturen von 600 °C (und darüber) zu einer teilweisen Karbonisierung von PTI-LiBr führen. Die Bildung dieser kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen in PTI-LiBr führt zu Defektzuständen, die die Ladungsübertragungswege verschlechtern und die Photolumineszenz absorbieren. Wir stellen fest, dass die Protonierung von PTI-LiBr vorzugsweise an den Stickstoffatomen der Triazin(C_3N_3)-Einheiten stattfindet. Die Absorptionsbande des PTI-Rückgrats wird aufgrund der Symmetriebrechung bei der Protonierung aufgespalten. Die Protonierung erhöhte auch die Quantenausbeute der PTI-Suspensionen bis zu einem Faktor von 9. Dies deutet auf einen einfachen Weg zur teilweisen Exfoliation der π -gestapelten PTI-Struktur in Lösungen wässriger Säuren hin. Schließlich sind wir in der Lage, eine einfache OLED-Struktur mit PTI-LiBr als aktivem, metallfreiem Material herzustellen und die Elektrolumineszenz zu demonstrieren. Das Maximum der Emission ist gegenüber der Photolumineszenz um 0,5 eV rotverschoben. Diese Beobachtung wird auf das Vorhandensein von Defektniveaus oberhalb des Valenzbandes und unterhalb des Leitungsbandes zurückgeführt. Die UPS-Ergebnisse zeigen ein hohes Ionisierungspotenzial (7,1 eV) und eine hohe Barriere für die Injektion von Löchern (2,8 eV). Dieser Befund zeigt einen möglichen Weg zur Optimierung der Graphitkohlenstoffnitrid-OLED durch Einführung von Transportschichten, die die Injektionsbarrieren verringern. Der künftige Einsatz von PTI (und analogen, geschichteten CN-Materialien) in optischen und elek-

tronischen Anwendungen hängt ab von 1) einer weiteren Verringerung der Beiträge von Defektzuständen und 2) der Entwicklung von Methoden für den Zugang zu den kristallinen Grenzflächen sowie von PTI-Monolagen auf geeigneten Substraten.

Danksagung

Die Autoren sind dankbar für die Zusammenarbeit mit Nicolas Zorn Morales, Fabian Gärlich, Vincent Schröder, Dr. Matthias Trunk, Dr. Felix Hermerschmidt, Prof. Christoph T. Koch, Prof. Norbert Koch, Prof. Nicola Pinna, Prof. Phillip Adelhelm, Prof. Gudrun Scholz, Prof. Norbert Esser und Prof. Hans Börner, die fruchtbaren Diskussionen, Arbeitsplatz und Zugang zu Instrumenten zur Verfügung stellten. M.J.B. dankt dem Europäischen Forschungsrat (ERC) für die Förderung im Rahmen des Starting Grant Schema (BEGMAT-678462). M.G. und C.C. danken für die Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Projektnummer 182087777-CRC 951, durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (Professorinnenprogramm III) sowie durch das Land Niedersachsen (Professorinnen für Niedersachsen). Die Rechenressourcen wurden vom HPC-Cluster CARL an der Universität Oldenburg zur Verfügung gestellt, gefördert von der DFG (Projekt-Nr. INST 184/157-1 FUGG) und vom Niedersächsischen Ministerium für Wissenschaft und Kultur. J.P. dankt für die Förderung durch die Senatsverwaltung Berlin und die Europäische Union im Rahmen des Projekts EFRE 1.8/07. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Ionothermal-synthese · kovalent-organisches Gerüst · kristallines Kohlenstoffnitrid · metallfreier Halbleiter · Schichtmaterialien

- [1] A. Castellanos-Gomez, *Nat. Photonics* **2016**, *10*, 202–204.
- [2] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 351–355.
- [3] C. J. Shearer, A. D. Slattery, A. J. Stapleton, J. G. Shapter, C. T. Gibson, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 125704.
- [4] T. Wu, H. Shen, L. Sun, B. Cheng, B. Liu, J. Shen, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1385.
- [5] J. Kotakoski, A. V. Krashennikov, U. Kaiser, J. C. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 105505.
- [6] M. Pumera, Z. Sofer, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4450–4463.
- [7] B. S. Jessen, L. Gammelgaard, M. R. Thomsen, D. M. A. MacKenzie, J. D. Thomsen, J. M. Caridad, E. Duegaard, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. J. Booth, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14*, 340–346.
- [8] D. Burmeister, M. G. Trunk, M. J. Bojdys, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 11559–11576.

- [9] M. Heyl, D. Burmeister, T. Schultz, S. Pallasch, G. Ligorio, N. Koch, E. J. W. List-Kratochvil, *Phys. Status Solidi RRL* **2020**, *14*, 2000408.
- [10] P. Miró, M. Audiffred, T. Heine, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6537–6554.
- [11] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Nature* **2013**, *499*, 419–425.
- [12] M. S. Lohse, T. Bein, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705553.
- [13] G. Algara-Siller, N. Severin, S. Y. Chong, T. Björkman, R. G. Palgrave, A. Laybourn, M. Antonietti, Y. Z. Khimiyak, A. V. Krasheninnikov, J. P. Rabe, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7450–7455; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7580–7585.
- [14] Y. Noda, C. Merschjann, J. Tarábek, P. Amsalem, N. Koch, M. J. Bojdys, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9394–9398; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9494–9498.
- [15] L. F. Villalobos, M. T. Vahdat, M. Dakhchoune, Z. Nadizadeh, M. Mensi, E. Oveisi, D. Campi, N. Marzari, K. V. Agrawal, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, 9851.
- [16] X. Jia, Q. Guan, Y. Chen, Y. Wang, Q. Zhao, J. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *492*, 879–885.
- [17] W. R. Lee, Y. S. Jun, J. Park, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 24232–24236.
- [18] L. Lin, C. Wang, W. Ren, H. Ou, Y. Zhang, X. Wang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5506–5511.
- [19] E. Wirnhier, M. Döblinger, D. Gunzelmann, J. Senker, B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3213–3221.
- [20] M. J. Bojdys, J.-O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8177–8182.
- [21] C. Z. Liao, V. W. H. Lau, M. Su, S. Ma, C. Liu, C. K. Chang, H. S. Sheu, J. Zhang, K. Shih, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 15880–15888.
- [22] X. Yan, J. Li, H. Zhou, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 11706–11713.
- [23] W. Lee, Y.-S. Jun, J. Park, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 24232–24236.
- [24] L. Lin, Z. Lin, J. Zhang, X. Cai, W. Lin, Z. Yu, X. Wang, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 649–655.
- [25] T. M. Suter, T. S. Miller, J. K. Cockcroft, A. E. Aliev, M. C. Wilding, A. Sella, F. Corà, C. A. Howard, P. F. McMillan, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2519–2528.
- [26] M. J. Bojdys, J.-O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8177–8182.
- [27] T. S. Miller, T. M. Suter, A. M. Telford, L. Picco, O. D. Payton, F. Russell-Pavier, P. L. Cullen, A. Sella, M. S. P. Shaffer, J. Nelson, V. Tileli, P. F. Mc Millan, C. A. Howard, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 5891–5896.
- [28] E. J. McDermott, E. Wirnhier, W. Schnick, K. S. Virdi, C. Scheu, Y. Kauffmann, W. D. Kaplan, E. Z. Kurmaev, A. Moewes, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8806–8812.
- [29] H. May, *J. Appl. Chem.* **1959**, *9*, 340–344.
- [30] S. Evans, *Surf. Interface Anal.* **1997**, *25*, 924–930.
- [31] A. P. Dementjev, A. de Graaf, M. C. M. van de Sanden, K. I. Maslakov, A. V. Naumkin, A. A. Serov, *Diam. Relat. Mater.* **2000**, *9*, 1904–1907.
- [32] X. Li, G. Hartley, A. J. Ward, P. A. Young, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14938–14946.
- [33] T. Suter, V. Brázdová, K. McColl, T. S. Miller, H. Nagashima, E. Salvadori, A. Sella, C. A. Howard, C. W. M. Kay, F. Corà, et al., *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 25183–25194.
- [34] T. S. Miller, A. B. Jorge, T. M. Suter, A. Sella, F. Corà, P. F. McMillan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 15613–15638.
- [35] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4956–4968.
- [36] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10288–10300.
- [37] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 155306.
- [38] S. Y. Chong, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, A. Thomas, M. Antonietti, M. J. Bojdys, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1102–1107.
- [39] L. Lin, Z. Yu, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6164–6175; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6225–6236.
- [40] N. E. Mircescu, M. Oltean, V. Chiş, N. Leopold, *Vib. Spectrosc.* **2012**, *62*, 165–171.
- [41] M. H. Brooker, J. Wang, *Spectrochim. Acta Part A* **1992**, *48*, 999–1008.
- [42] K. Schwinghammer, M. B. Mesch, V. Duppel, C. Ziegler, J. Senker, B. V. Lotsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1730–1733.
- [43] P. Zilberman, *Acta Medica Marisensis* **2015**, *61*, 4–6.
- [44] E. J. W. List, R. Guentner, P. S. de Freitas, U. Scherf, *MRS Proc.* **2002**, *734*, B9.11.
- [45] M. Guerrini, E. Delgado Aznar, C. Cocchi, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 27801–27810.
- [46] J. Jia, E. R. White, A. J. Clancy, N. Rubio, T. Suter, T. S. Miller, K. McColl, P. F. McMillan, V. Brázdová, F. Corà, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12656–12660; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 12838–12842.
- [47] Y. H. Jang, S. Hwang, S. B. Chang, J. Ku, D. S. Chung, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13036–13040.
- [48] J. Xu, M. Shalom, F. Piersimoni, M. Antonietti, D. Neher, T. J. K. Brenner, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 913–917.
- [49] K. Akaike, K. Aoyama, S. Dekubo, A. Onishi, K. Kanai, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 2341–2352.

Manuskript erhalten: 30. August 2021

Veränderte Fassung erhalten: 29. September 2021

Akzeptierte Fassung online: 11. Oktober 2021

Endgültige Fassung online: 18. Dezember 2021