

Geregelter Ladungstransfer in metallorganischen Donor-Akzeptor-Gerüstverbindungen für hochempfindliche Photodetektoren

Zhiyun Xu, Abhinav Chandresh, Anna Mauri, Meysam Esmaeilpour, Vincent Monnier, Fabrice Odobel, Lars Heinke, Wolfgang Wenzel, Mariana Kozlowska, Stéphane Diring,* Ritesh Haldar,* und Christof Wöll*

Abstract: Bei der photoinduzierten Ladungstrennung sind organische Dünnsschichten mit Donor- und Akzeptor-Chromophoren für Anwendungen wie künstliche Photosynthese und Photodetektion von entscheidender Bedeutung. Eine der größten Herausforderungen ist die Optimierung der Ladungstrennungseffizienz und die Bestimmung des optimalen Akzeptor/Donor-Verhältnisses. Dies ist aufgrund der Variabilität der molekularen Packung in diesen typischerweise amorphen organischen Aggregaten nur schwer zu erreichen. Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) bieten einen rationalen Ansatz, indem sie die systematische Herstellung von Donor/Akzeptor-Mischungen mit einstellbaren Verhältnissen innerhalb eines kristallinen Gitters ermöglichen. Wir demonstrieren diesen Ansatz, indem wir Naphthalindiiimid (NDI)-Donor- und Akzeptor-Chromophore als Linker in eine hoch orientierte, monolithische MOF-Dünnsschicht einbauen. Durch die Anpassung der NDI-Akzeptor-Linkerkonzentration während der Schicht-für-Schicht-Synthese der oberflächenmontierten MOF-Dünnsschichten (SURMOFs) konnten wir die Effizienz der Ladungstrennung erheblich steigern. Überraschenderweise lag die optimale Akzeptorkonzentration bei nur 3 %, womit eine vierzigfache Steigerung in der Effizienz der Photodetektion im Vergleich zu rein NDI-Donor-basierten SURMOFs erreicht wurde. Dieses unerwartete Verhalten wurde durch eine theoretische Analyse erklärt, die durch die gut definierte kristalline Struktur der SURMOFs ermöglicht wurde. Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie und kinetischer Monte-Carlo-Simulationen konnten wir zwei gegensätzliche durch Akzeptoren bewirkte Effekte feststellen: Dem positive Effekt der Unterdrückung einer unerwünschten Rekombination von Ladungsträgern wirkt bei hohen Konzentrationen eine Verringerung der Ladungsträgermobilität entgegen.

Einführung

In Mischungen aus elektronenreichen (Donor) und elektronenarmen (Akzeptor) Chromophoren kann bei Photoanregung eine Ladungstrennung (CS) auftreten,^[1] ein Prozess, der für die künstliche Photosynthese,^[2] Phtotodiodes,^[3] sowie für Photodetektoren von entscheidender Bedeutung ist.^[4] Zu den Schlüsselfaktoren, die die CS-Effizienz beeinflussen, gehören die Exzitonen-Bindungsenergie des lichtabsorbierenden Chromophors (in der Regel der Donor),^[5] die HOMO-LUMO-Lücke von Donor und Akzeptor,^[5a,6] die relative

Positionierung des Donor-Akzeptor-Paars,^[7] und die daraus resultierende Elektronen- und Lochbeweglichkeiten. Während die ersten beiden Faktoren durch das molekulare Design der Chromophore gesteuert werden können,^[8] bleiben die Vorhersage und Regulierung der molekularen Packung – die für die Optimierung der relativen Positionierung von Donor-Akzeptor-Paaren und der Elektronen-/Lochmobilität entscheidend sind, eine Herausforderung. Dies erfordert häufig Trial-and-Error-Ansätze.^[9] Darüber hinaus hängt die Herstellung organischer Dünnsschichten durch Drop-Casting oder Spin-Coating Verfahren in kritischer, schwer vorherzu-

[*] Dr. Z. Xu
College of Chemistry and Chemical Engineering
Central South University
410083 Changsha, China

Dr. Z. Xu, Dr. A. Chandresh, Prof. L. Heinke, Prof. C. Wöll
Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland
E-mail: christof.woell@kit.edu

A. Mauri, Dr. M. Esmaeilpour, Prof. Dr. W. Wenzel, Dr. M. Kozlowska
Institut für Nanotechnologie (INT)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland

Dr. V. Monnier, Prof. F. Odobel, Dr. S. Diring
Nantes Université, CNRS
CEISAM, UMR 6230, F-44000 Nantes, Frankreich
E-mail: Stephane.Diring@univ-nantes.fr

Dr. R. Haldar
Tata Institute of Fundamental Research Hyderabad, Gopanpally,
Hyderabad 500046, Telangana, Indien
E-mail: riteshhaldar@tifrh.res.in

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

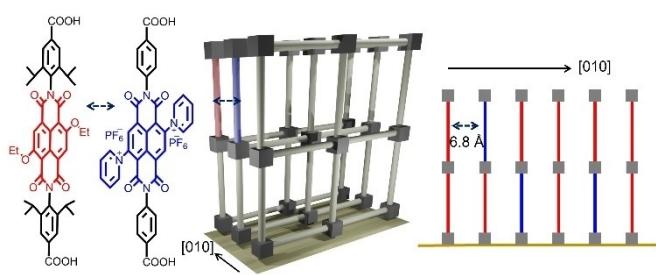
sagender Weise von dem Lösungsmittelmedium und anderen physikalischen Parametern ab.^[10]

Ein oft verfolgter Ansatz, um eine genau definierte relative Positionierung von Donor-Akzeptor-Paaren zu gewährleisten, ist die Verwendung von kovalent gebundenen Donor-Akzeptor-Chromophor-Konstrukten. Derartige Dyaden verfügen über eine effiziente Ladungstrennung und vielversprechende optoelektronische Eigenschaften,^[11] aber das Erreichen einer langreichweiten Ordnung und die Beschichtung größerer Oberflächen mit diesen Verbindungen stellt eine große Herausforderung dar.^[12]

Darüber hinaus wird die Optimierung des Verhältnisses von Donor zu Akzeptor durch die Schwierigkeit erschwert, die Struktur binärer Zusammensetzungen zu variieren, wie in früheren Studien festgestellt wurde.^[13]

Kristalline metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) bieten einen alternativen und sehr vielversprechenden Zugang, um die Struktur organischer Donor-Akzeptor-Chromophor-Anordnungen zu steuern und eine kohärente kristalline Ordnung zu erreichen.^[14] MOFs werden durch die Koordinierung von Metalclustern mit organischen Linkern,^[15] d.h., organischen Donor- und Akzeptor-Chromophoren, mit metallischen Ankergruppen gebildet.^[16] Diese Materialien bieten gegenüber molekularen Festkörpern, die durch Selbstassembly gebildet werden, mehrere Vorteile: reduzierte Freiheitsgrade der Chromophore, die eine Verringerung der nichtradiativen Zerfallsprozesse ermöglichen;^[17] periodische Strukturen, die eine Delokalisierung von Exzitonen und den Transport von Ladungsträgern ermöglichen;^[18] Modifizierbarkeit einzelner Chromophore ohne Veränderung der Topologie;^[19] und eine vorhersagbare molekulare Packung.^[20] Folglich stellen chromophor-basierte MOFs vielversprechende Materialien mit zahlreichen vorteilhaften optoelektronischen Eigenschaften dar.^[21] Die Konstruktion von Gerüstverbindungen mit hochkonjugierten organischen Linkern, d.h., Pentacen, Perylen und Naphthalindiiimid (NDI), kann die Delokalisierung von Elektronen erleichtern, was zu einer erhöhten Effizienz des Ladungstransfers führt.^[15b] In diesem Zusammenhang sind insbesondere kernsubstituierte NDIs aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften wie Regenbogenfluoreszenz und abstimmbarer elektronischer Eigenschaften ideal für den photoinduzierten Ladungstransport.^[1c] Aus diesem Grund haben wir uns das Ziel gesetzt, die Ladungstrennung in kristallinen und orientierten Donor-Akzeptor-Gerüstverbindungen auf der Basis von NDI zu optimieren. Jüngste Fortschritte bei der Herstellung von MOF-Dünnenschichten,^[22] wie z.B. die chemische Gasphasenabscheidung und die Flüssigphasenepitaxie im Schicht-für-Schicht-Verfahren,^[23] befassen sich mit Fragen der Verarbeitbarkeit und ermöglichen die Erforschung optoelektronischer Funktionen auf leitenden Substraten.^[24]

In diesem Zusammenhang untersuchten wir das Potenzial zur Herstellung einer Donor-Akzeptor-MOF-Dünnenschicht, die bei Lichteinwirkung eine effiziente Erzeugung einer freien Ladung ermöglicht (Schema 1). Aufgrund des starken Streueffekts stellt die genaue Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften von herkömmlichen MOF-Pulvern eine große Herausforderung dar. Daher setzen wir eine Schicht-für-Schicht-Synthesemethode ein, um homogene, monolithi-



Schema 1. Ein Beispiel für eine Donor-Akzeptor-MOF-Dünnenschicht, die in einem Schicht-für-Schicht-Verfahren gezüchtet wird, um eine hohe Photostromreaktion zu ermöglichen. Die Donor- (rot) und Akzeptor-Linker (blau) in der MOF-Struktur sind eindimensional entlang der [010]-Achse der SURMOF-2-Struktur gestapelt.

sche MOF-Dünnenschichten (sogenannte oberflächenmontierte MOFs oder SURMOFs) auf funktionalisierten Substraten aufzuwachsen. Wir stellen fest, dass die höchsten Photoströme mit einer niedrigen Konzentration von Akzeptor-Linkern in einer Donor-MOF erreicht wurden, und nicht wie erwartet mit einer 1:1-Donor/Akzeptor-Mischung. Die resultierende Donor-Akzeptor-MOF-Dünnenschicht weist eine bemerkenswert hohe Sensitivität auf, mit einem Photostrom-Schaltverhältnis von $1,1 \times 10^4$ und einer Detektivität von $1,48 \times 10^{11}$ Jones-zwei Größenordnungen besser als die ursprüngliche reine Donor-MOF-Dünnenschicht. Durch eine Kombination aus experimentellen und theoretischen Studien (Dichtefunktionaltheorie und kinetische Monte-Carlo-Simulation) erhalten wir detaillierte Einblicke in Ursachen für die außergewöhnliche effiziente Detektion von Photonen mit der neuartigen Donor-Akzeptor-MOF-Dünnenschicht.

Ergebnisse und Diskussion

Die aktuelle Studie basiert auf einer wichtigen Klasse von photoempfindlichen Molekülen, kernsubstituierten Naphthalindiiimiden (cNDIs).^[25] Durch die Funktionalisierung mit -COOH-Ankergruppen können cNDIs in chromophore MOF-Linker umgewandelt werden, wie in früheren Studien gezeigt wurde.^[19] Hier wurden zwei verschiedene Kernsubstitutionen gewählt: NDIOEt₂ und NDIPy₂ (für das Syntheseverfahren, siehe die unterstützenden Informationen 1, Abbildung S1–S3), um einen Elektronendonator bzw. einen Elektronenakzeptor zu realisieren. Um zu untersuchen, ob diese beiden cNDIs ein Donor-Akzeptor-Paar bilden können, haben wir zunächst die Energieniveaus des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und der zeitabhängigen DFT berechnet (siehe unterstützende Informationen 1, Tabelle S1). Wie in Abbildung 1a dargestellt, ist das LUMO-Niveau von NDIPy₂ mit $-4,590$ eV um etwa 1 eV niedriger als das von NDIOEt₂ mit $-3,650$ eV. Die gewählten cNDIs erfüllen somit eine notwendige Voraussetzung für ein Donor-Akzeptor-Paar. In früher berichteten SURMOF-2-Anordnungen von cNDIs wurde der intermolekulare Abstand zwischen NDI-Linkern auf 6,8 Å geschätzt.^[20] Berechnungen, die für ein Donor-Akzeptor-Paar

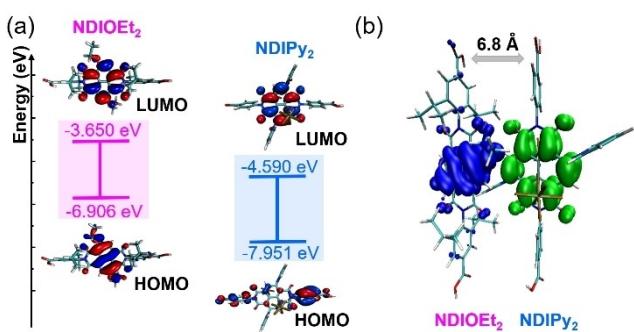


Abbildung 1. a) Visualisierung der HOMO- und LUMO-Orbitale von NDIOEt₂ (links) und NDIPy₂ (rechts) mit den entsprechenden Grenzorbitalenergien. Die Energie des LUMO-Orbitals, berechnet als Summe der HOMO-Energie und der ersten Singulett-Singulett-Anregung, beträgt -4,060 eV bzw. -5,121 eV für NDIOEt₂ und NDIPy₂. b) Visualisierung des Elektronendichteunterschieds bei der Singulett-Singulett-Anregung (bei 489 nm, siehe Tabelle S2) des Dimers aus NDIOEt₂ (links) und NDIPy₂ (rechts) bei einem modellierten Abstand von 6,8 Å. Die Elektronendichte, die Löcher und Elektronen bei Photoanregung darstellt, ist blau bzw. grün markiert. Alle Berechnungen wurden unter Verwendung der B3LYP-Funktion mit def2-TZVP-Basisatz und Grimme D3 (BJ)-Dispersionskorrektur durchgeführt.^[26] Weitere Einzelheiten sind in den unterstützenden Informationen 1 beschrieben.

aus NDIOEt₂ und NDIPy₂ mit einem solchen Abstand durchgeführt wurden, ergaben, dass die CS möglich sein sollte, wie der Elektronendichteunterschied in Abbildung 1b zeigt. Aufgrund der guten Anpassung sollte der Ladungstransfer durch den Raum von den Donor- zu den Akzeptor-NDI-Chromophoren einfach sein.

MOFs vom Typ SURMOF-2 bieten eine einfache Möglichkeit, ditopische Linker in gut geordneten Arrays anzutragen.^[27] Da bei Cu²⁺-Ionen nach Bestrahlung mit Licht oft unerwünschte Quenching-Effekte beobachtet werden, wurde Zn als Metallknoten gewählt.^[28] In einer Struktur vom Typ Zn-SURMOF-2 ist eine ähnliche Anordnung der Donor-Akzeptor-Linker möglich (Schema 1). Die erwartete Struktur der Zn-NDIOEt₂-SURMOF-2-Typ-Struktur ist in Abbildung 2a und Abbildung S4 (unterstützende Informationen 1) dargestellt. In diesem MOF sind die Linker entlang der [010]-Richtung gestapelt, und es wurde festgestellt, dass der Abstand zwischen den Linkern ~6,8 Å beträgt.^[20] Nach der theoretischen Analyse (siehe oben) ist eine solche Packung prinzipiell gut geeignet, um einen photoinduzierten Ladungs-

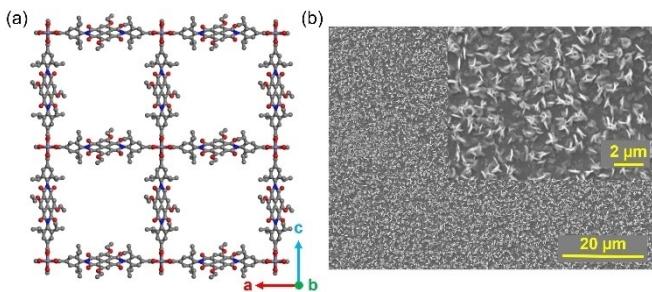


Abbildung 2. a) Simulierte 2D-Schichtstruktur von Zn-NDIOEt₂, b) REM-Aufnahme von unverändertem Zn-NDIOEt₂.

transfer zu ermöglichen, wenn die Donor- und Akzeptor-Linker homogen gemischt sind. Die entsprechende Raster-elektronenmikroskop (REM)-Aufnahme zeigt die Morphologie und die Dicke der Schicht (Abbildung 2b und Abbildung S5), während die Rasterkraftmikroskop (AFM)-Aufnahme Informationen über die Dicke und Rauheit liefert (Abbildung S6). Die gemessenen Werte betragen ~300 nm für die Dicke und ~10 nm für die Rauigkeit. Für die Realisierung von Donor-Akzeptor-Strukturen haben wir SURMOF-2-Schichten aus NDIOEt₂/NDIPy₂ Linker-Mischungen mit relativen Akzeptorkonzentrationen von 1, 2, 3, 5, 20 und 50 % hergestellt. Wie in Abbildung S7 dargestellt, verfügt Zn-NDIPy₂ über das gleiche Kristallgitter wie Zn-NDIOEt₂. In allen Fällen wurden gut definierte und hoch orientierte Dünnschichten mit derselben kristallinen Struktur erhalten, was durch die sogenannte out-of-plane aufgenommenen XRD-Daten für die gemischten Donor-Akzeptor-SURMOFs belegt wird (Abbildung 3a). Alle hergestellten SURMOFs wurden durch Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung S8). Um sicherzustellen, dass die Akzeptor-Linker-Konzentrationen in den SURMOFs mit denen in den für den Schicht-für-Schicht-Prozess verwendeten Lösungen übereinstimmen, wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie durchgeführt (Abbildung S9, unterstützende Informationen 1).

Um einen Einblick in die photophysikalischen Eigenschaften der Dünnschichten zu erhalten, wurden UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren gemessen (Abbildung 3b-d). Das reine Zn-NDIOEt₂ (**1**) zeigt starke Absorption zwischen 390 und 500 nm, die mit der elektronischen Kopplung vom J-Typ zwischen den NDIOEt₂-Linkern zusammenhängt, wie in einem früheren Bericht beobachtet und zugeordnet.^[20] Dieses J-Aggregat ergibt eine hellgrüne

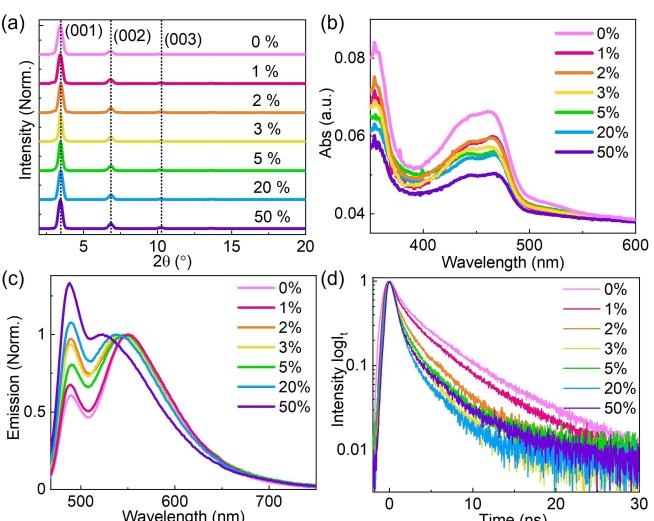


Abbildung 3. a) XRD-Muster außerhalb der Ebene von unbeschichtetem Zn-NDIOEt₂ (mit einer Akzeptorkonzentration von 0%) sowie von SURMOFs mit gemischten Linkern und Akzeptorkonzentrationen von 1, 2, 3, 5, 20 und 50 %. b) Absorptionsspektren. c) Normalisierte Photolumineszenzspektren bei einer Anregung von 450 nm. d) Logarithmische Skala der Fluoreszenz-Abklingkurven (Anregung: 369 nm, Emission: 550 nm).

Emission mit einem Maximum bei ~ 550 nm für **1**. Eine Erhöhung der Konzentration der NDIPy₂-Linker in den Dünnsschichten mit gemischten Linkern führt zu einer Verringerung der prozentualen Emissionsintensität und zu einer Verringerung der Lebensdauer bei ~ 550 nm (Abbildung 3d). Gleichzeitig wurde festgestellt, dass die Intensität der blau verschobenen Emission (~ 488 nm), die vom Monomer NDIOEt₂ stammt, zunimmt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass NDIPy₂ die J-Kopplung zwischen den NDIOEt₂-Linkern hemmt. Bei höheren Dotierungsverhältnissen wird für den J-Aggregat-Emissionspeak (500–600 nm) eine Blauverschiebung beobachtet. Dies wird auf eine sterisch induzierte Rotation der NDIOEt₂-Linker zurückgeführt, die – bei hohen Dotierungsverhältnissen – die elektronische Kopplung vom Typ J zwischen benachbarten Chromophoren verändert.

Während die Veränderungen in den Emissionsspektren ziemlich offensichtlich sind, ist die Auswirkung der Dotierung auf die Absorptionsspektren eher subtil, da die Absorption von Zn-NDIPy₂ (**2**) (Abbildung S10, unterstützende Informationen 1) im Vergleich zu Zn-NDIOEt₂ viel schwächer ist. Darüber hinaus sind die Veränderungen der Emissionsprofile bei niedrigen Dotierungen zunächst sehr stark, während weitere Erhöhungen der NDIPy-Konzentration weniger Veränderungen zeigen. Dies bedeutet, dass die Dotierung bei niedrigeren Konzentrationen von NDIPy₂ homogener ist. Insgesamt bestätigen die photophysikalischen Untersuchungen, dass die Dotierung mit dem Akzeptor-Linker erfolgreich ist und dass die Verteilung bei einem geringeren Anteil von NDIPy₂ in den Mischlinker-Dünnsschichten homogener ist.

Zur Realisierung effizienter Bauelemente auf Basis dieser Dünnsschichten mit gemischten Linkern wurden SURMOFs auf interdigitierten Goldelektroden abgeschieden, wie in Abbildung 4a dargestellt. Der Zwei-Sonden-Gleichstrom

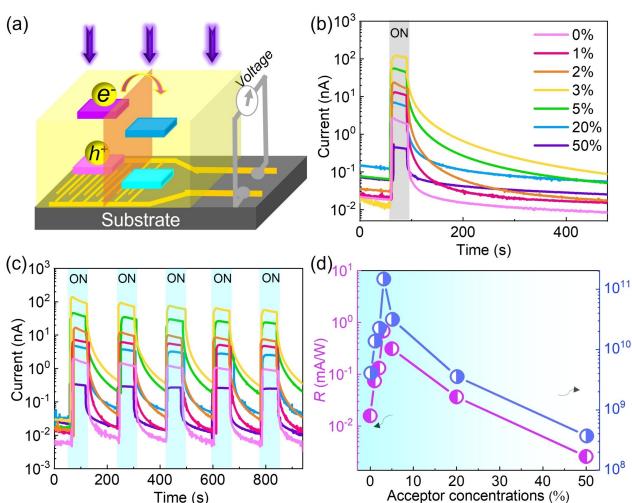


Abbildung 4. a.) Planare Bauelemente auf der Basis von SURMOFs unter $1,05 \text{ mW/cm}^2$ bei 455 nm und einer Vorspannung von 1 V . Der photoinduzierte Ladungstransfer erfolgt an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche (in orange). Elektronen und Löcher werden als e^- bzw. h^+ bezeichnet. b.) Photostrom (I_{ph}) und Dunkelstrom (I_{dark}). c.) Zeitabhängiger Photostrom unter gechopptem Licht. d.) Photoresponsivität R und Detektivität D^* von SURMOFs mit gemischten Linkern. Die effektive Fläche des Bauelements beträgt $16,9 \text{ mm}^2$.

(DC) zwischen den beiden Elektroden wurde unter Bestrahlung mit 455 nm Licht (Leistungsdichte $1,05 \text{ mW/cm}^2$) bei einer Vorspannung von 1 V gemessen. Wie in Abbildung 4b zu sehen ist, beträgt der Dunkelstrom von unbehandeltem Zn-NDIOEt₂ $0,008 \text{ nA}$, während der Photostrom bei Bestrahlung $2,8 \text{ nA}$ erreicht, was ein Schaltverhältnis von $3,5 \times 10^2$ ergibt. Bei den Systemen mit gemischten Linkern ist ein deutlicher Anstieg dieser Parameter zu beobachten. Die beste Leistung wurde für die Schicht mit 3% Akzeptoren gefunden, bei der sich der Strom bei Bestrahlung drastisch von $0,011 \text{ nA}$ auf 121 nA ändert, was einem Schaltverhältnis von $1,1 \times 10^4$ entspricht. Der in der Schicht mit 3% Akzeptoren gefundene Photostrom ist um zwei Größenordnungen höher als der der unbehandelten Schicht (**1**), was darauf hindeutet, dass die richtige Mischung der Akzeptoren ein wirksamer Ansatz zur Verbesserung der Photosensitivität ist. Der höchste Photostrom, der in der Schicht mit 3% Akzeptoren beobachtet wurde, bedeutet die Erzeugung der höchsten Anzahl von Ladungsträgern, was auf eine effizientere Trennung der photoinduzierten Exzitonen in Elektron-Loch-Paare hindeutet.^[29] Interessant ist, dass eine weitere Erhöhung der Konzentration des Akzeptor-Linkers auf 50% nicht zu einer weiteren Zunahme der Photosensitivität führt, sondern stattdessen zu einer Abnahme führt. (Abbildung 4b, Abbildung S11 (ergänzende Informationen 1)). Dieses Verhalten tritt auch bei nach mehreren Zyklen der Bestrahlung mit sichtbarem Licht auf, wie in Abbildung 4c zu sehen ist.

Die deutliche Leistungsverbesserung beim Dotieren mit Akzeptoren spiegelt sich in den Leistungsmerkmalen des Photodetektors wider: Photoempfindlichkeit (R) und Detektivität (D^*) (Abbildung 4d). Das Ansprechvermögen gibt an, wie effizient der Detektor auf Lichtsignale reagiert, während die Detektivität die Fähigkeit angibt, extrem niedrige Bestrahlungsstärken zu erkennen.^[30] Während wir für die reine Donorschicht **1** $R = 0,016 \text{ mA/W}$ und $D^* = 4,1 \times 10^9 \text{ Jones} (\text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1})$ erhalten, wurden für die Schicht mit 3% Akzeptoren deutlich höhere Werte von $R = 0,68 \text{ mA/W}$ und $D^* = 1,48 \times 10^{11} \text{ Jones}$ gemessen. Dieser Detektivitätswert ist höher als bei dem 2D-MOF System $\text{Fe}_3(\text{THT})_2(\text{NH}_4)_3$ ($D^* = 7 \times 10^8 \text{ Jones}$)^[31] und vergleichbar mit der MOF-Dünnsschicht $\text{Cu}_3(\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{NH})_6)_2$ ($D^* = 3,2 \times 10^{11} \text{ Jones}$).^[32] Die besten Werte sind sogar vergleichbar mit anderen Photodetektoren, die mit Perowskiten oder anorganischen Komplexen, einschließlich CsPbCl_3 ($D^* = 10^{10} \text{ Jones}$)^[33] und CdTe ($D^* = 1,02 \times 10^9 \text{ Jones}$) realisiert wurden (unterstützende Informationen 1: Tabelle S3).^[34] Für höhere Dotierungsgraden der SURMOFs als 3% zeigt sich eine Verschlechterung der Kenndaten, wie in Abbildung 4d gezeigt. Für weitere Anwendungen wichtig ist der Befund, dass die NDI-SURMOFs unabhängig vom Dotierungsgrad eine hohe Stabilität gegen Luftfeuchtigkeit aufweisen (siehe durch XRD-Daten in Abbildung S12 und S13).^[15c,d]

Um die Gründe für diese unerwartet niedrige optimale Akzeptorkonzentration besser zu verstehen, wurden kinetische Monte-Carlo-Simulationen (KMC) für ein 1D-Modellsystem durchgeführt, das aus einem 1D-Stapel von 1000 Linkern mit unterschiedlichen Verhältnissen von Donoren und Akzeptoren besteht (siehe unterstützende Informationen 2). In dem betrachteten Donor-Akzeptor-System werden

zunächst Exzitonen nach Lichtabsorption in den NDIOEt₂-Donoren erzeugt, die anschließend an den Donor-Akzeptor-Kontaktflächen in Elektronen und Löcher dissoziert werden. Diese Elektronen und Löcher bewegen sich dann mittels eines Hüpftransports weiter, die Löcher über NDIOEt₂ und die Elektronen über NDIPy₂ Linker. Schließlich werden die Ladungsträger an den Goldelektroden gesammelt, was zu einem Photostrom führt. Wie in Abbildung 5 dargestellt, hat der Strom ein Maximum bei relativ niedriger Konzentration, ein Verhalten, das auf den ersten Blick kontraintuitiv erscheint. Die Auswertung der Berechnungen zeigte dann, dass eine signifikante Anzahl von Lochladungsträgern bei einer Akzeptorkonzentration von etwa 3–7 % erzeugt wird, wobei die maximale Anzahl von Ladungsträgern bei einer Akzeptorkonzentration von 5 % gefunden wird. Eine Erhöhung der Konzentration über diesen Wert hinaus führt zu einem schnell abnehmenden Strom. Bei Konzentrationen über 45 % konnten keine Ladungsträger an den Elektroden gesammelt werden.

Um diese Ergebnisse zu verstehen, haben wir den Loch- und Elektronenstrom getrennt analysiert. In Abwesenheit von Akzeptoren rekombinieren die durch Licht erzeugten Ladungsträger schnell und es kann nur ein geringer Photostrom beobachtet werden. Die Akzeptoren im System wirken als Elektronenfallen, die die Elektron-Loch-Rekombination unterdrücken (siehe Abbildung 5 oben). Da die Wahrscheinlichkeit des Elektroneneinfangs durch Akzeptoren mit deren Konzentration steigt, nimmt der Strom zunächst mit der

Akzeptorkonzentration zu. Die Elektronen können den Akzeptor nicht verlassen, da das LUMO-Orbital von NDIPy₂ viel niedriger ist als das LUMO-Orbital von NDIOEt₂ (siehe Abbildung 1a). Außerdem können unter den betrachteten Bedingungen Elektroneneinfangprozesse auftreten,^[35] was die Möglichkeit des Elektronentransports zusätzlich verringert.

Die Akzeptoren haben jedoch einen sekundären Effekt, indem sie den Lochtransport blockieren (Abbildung 5 oben): Wir stellen fest, dass Lochträger nicht vom Donor zum Akzeptor springen können, weil das HOMO-Orbital des Akzeptors bereits besetzt ist. Löcher springen auch nicht vom Akzeptor zum Donor, da das HOMO-Orbital von NDI-Akzeptoren (ca. -7,951 eV, siehe Abbildung 5a) niedriger ist als das HOMO-Orbital von NDIOEt₂-Donoren (ca. -6,906 eV). Betrachten wir die Bewegung eines Lochs in Richtung des elektrischen Feldes, können sich die Löcher entlang einer Kette von Donormolekülen bewegen, bis sie von einer Akzeptorstelle blockiert werden, die sie nur durch einen Diffusionsmechanismus umgehen können. Infolgedessen verringert eine steigende Akzeptorkonzentration die durchschnittliche Geschwindigkeit, mit der sich die Löcher fortbewegen können, und gleicht so den Effekt der unterdrückten Rekombination aus. Das Zusammenspiel dieser Effekte führt zu dem beobachteten Maximum des Photostroms.

Obwohl die Gesamtkonzentration der Akzeptoren bekannt ist, ist es schwierig, experimentell festzustellen, ob eine Clusterbildung von Akzeptoren einen signifikanten Effekt auf die Photoströme hat. Wie in Abbildung 5 dargestellt, zeigen die Simulationen, dass ein Clustern von Akzeptoren dazu führt, dass die Photoströme fast verschwinden. Die auch für ein Clustern beobachteten Maxima treten nun bei noch geringeren Konzentrationen (~2 %) auf. Das Ergebnis der KMC-Simulation für homogene Verteilungen der Akzeptorbasierten Linker, dargestellt durch die rosa Kurve (A) in Abbildung 4, stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, und unterstützen somit die Annahme, dass kein Clustern auftritt. Insgesamt bestätigen sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Ergebnisse, dass der Ladungsträgertransport sowohl durch die niedrigen Dotierungskonzentrationen als auch durch eine Ladungstrennung an Donatoren in der Nähe von Akzeptoren stark begünstigt wird.

Fazit

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass der sogenannte MOF-Ansatz es ermöglicht, Elektronendonoren und -akzeptoren in einer optimierten Konfiguration und Verteilung anzugeordnen, um eine effiziente Ladungstrennung und hohe Photoströme zu realisieren. Mithilfe der Schicht-für-Schicht-Methode wurden Donor-Akzeptor-MOF-Dünnenschichten, oder SURMOFs, auf verschiedenen Substraten hergestellt. Photostrommessungen an Bauelementen, in die diese dünnen Schichten integriert wurden, zeigten, dass die für die Photostromerzeugung optimale Dotierungskonzentration unerwartet niedrig war (3 %). Die sehr gute Leistung der SURMOF-basierten Photodetektoren manifestierte sich in einem hohen

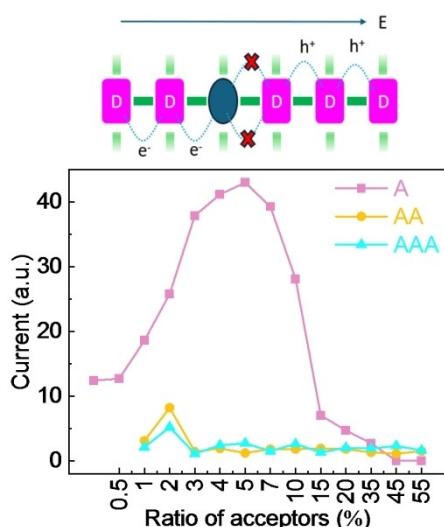


Abbildung 5. Unten: Kombinierter ambipolarer Strom für eine Simulation von 1000 Linker-Blöcken, erhalten durch die 1D-KMC-Simulation des Ladungstransfers in einem Stapel mit Donoren (in rosa dargestellt) und Akzeptoren (mit blauer Ellipse markiert). Oben: Schematische Darstellung des erlaubten und nicht erlaubten Loch- (oben) und Elektronensprungs (unten) entlang der Kette als Ergebnis des angelegten elektrischen Feldes (bezeichnet als E). Es wurden drei Arten von Morphologien berücksichtigt: homogen zwischen den Donoren verteilte Akzeptoren (A, in rosa), paarweise verteilte Akzeptoren (AA, in gelb) und Trimere (AAA, in blau). Die Graphik zeigt die Daten von zehn unabhängigen KMC-Simulationen mit jeweils 10^6 KMC-Schritten. Das KMC-Protokoll ist in den unterstützenden Informationen 2 beschrieben.

Photostrom-Schaltverhältnis von $1,1 \times 10^4$ und einer Detektivität von $1,48 \times 10^{11}$ Jones. Diese hohe Leistung kann auf eine effiziente Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen NDI-Donor und NDI-Akzeptor zurückgeführt werden, begleitet von einem effizienten Ladungstransfer und einer Reduktion der Ladungsträgerrekombination. Der Löchertransport in den NDI-Donoren, der den gemessenen Photostrom moduliert, ist deutlich verbessert, wenn die Konzentration der NDI-Akzeptoren niedrig ist. Letzteres ist auch ein Resultat der homogenen Verteilung von Donoren und Akzeptoren in den SURMOFs, dem effizienten Ladungstransfer und der Reduktion der Ladungsrekombination, sowie dem günstigen Unterschied im LUMO-Niveau zwischen NDIOEt₂ und NDIPy₂. Die Ergebnisse zeigen einen Weg zur Verbesserung der optoelektronischen Leistung von MOF-Schichten durch Abstimmung der Ladungstransferwechselwirkung durch Anpassung der Donor-Akzeptor-Verhältnisse in der orientierten Donor-Akzeptor-Gerüstverbindung und bilden die Basis für eine neue Strategie für die Entwicklung leistungsstarker optoelektronischer Bauelemente.

Unterstützende Informationen

Die Autoren stellen zusätzliche Information in den unterstützenden Informationen zur Verfügung, ebenso wie weitere Zitate.^[36–51] Die Ergebnisse der KMC-Simulationen und DFT-Berechnungen sind über das NOMAD-Repository unter <https://doi.org/10.17172/NOMAD/2024.07.29-1> verfügbar.

Danksagung

Z.X. bedankt sich für die finanzielle Unterstützung durch die Stiftung für wissenschaftliche Forschung der Central South University (Nr. 502044027). S.D. bedankt sich für die finanzielle Unterstützung durch das ANR-Projekt Photo-MOF, Förderkennzeichen ANR-18-CE05-0008-01. Diese Forschung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der Exzellenzstrategie für den Exzellenzcluster „3D Matter Made to Order“ (Förderkennzeichen EXC-2082/1-390761711) und von der Carl-Zeiss-Stiftung gefördert. M.E., W.W. und M.K. bedanken sich für die Förderung im Rahmen des GRK 2450 „Scale bridging methods of computational nanoscience“ und der Virtual Materials Design Initiative (VirtMat) am KIT. Die Autoren danken dem Bundesland Baden-Württemberg für die Unterstützung durch bwHPC und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung unter dem Förderkennzeichen INST 40/575-1 FUGG (JUSTUS 2-Cluster) im Rahmen des Projekts bw20F004. RH dankt dem Council of Scientific and Industrial Research (CSIR) der indischen Regierung für die außeruniversitäre Förderung, Förderkennzeichen 01/3116/23/EMR-II und für die universitätsinterne Förderung am TIFR Hyderabad vom Department of Atomic Energy (DAE), Indien, unter der Projektidentifikationsnummer RTI 4007. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Naphthalindimid · Ladungstransfer · Donor-Akzeptor · Dünnschichten aus metallorganischen Gerüstverbindungen · Photodetektoren

- [1] a) H. Tamura, I. Burghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16364–16367; b) D. A. Vithanage, A. Devizis, V. Abramavicius, Y. Infahsaeng, D. Abramavicius, R. C. I. MacKenzie, P. E. Keivanidis, A. Yartsev, D. Hertel, J. Nelson, V. Sundstrom, V. Gulbinas, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2334; c) S. V. Bhosale, C. H. Jani, S. J. Langford, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331–342.
- [2] a) T. M. Clarke, J. R. Durrant, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6736–6767; b) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461.
- [3] a) S. Gélinas, A. Rao, A. Kumar, S. L. Smith, A. W. Chin, J. Clark, T. S. van der Poll, G. C. Bazan, R. H. Friend, *Science* **2014**, *343*, 512–516; b) G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510–4515.
- [4] H. Ren, J. D. Chen, Y. Q. Li, J. X. Tang, *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2002418.
- [5] a) G. J. Hedley, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 796–837; b) I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, R. A. Pascal, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 181–188; c) M. Knupfer, *Appl. Phys. A* **2003**, *77*, 623–626.
- [6] D. Z. Yang, D. G. Ma, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1800522.
- [7] a) Y. Q. Hou, X. Zhang, K. P. Chen, D. Y. Liu, Z. J. Wang, Q. Y. Liu, J. Z. Zhao, A. Barbon, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 12048–12074; b) O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, T. Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1867–1888; c) B. Carsten, J. M. Szarko, H. J. Son, W. Wang, L. Y. Lu, F. He, B. S. Rolczynski, S. J. Lou, L. X. Chen, L. P. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20468–20475.
- [8] H. Imahori, T. Umeyama, K. Kurotobi, Y. Takano, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4032–4045.
- [9] a) C. F. Leong, B. Chan, T. B. Faust, D. M. D'Alessandro, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4724–4728; b) M. Polkeln, H. Tamura, P. Eisenbrandt, S. Haacke, S. Mery, I. Burghardt, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1327–1334; c) M. Frank, J. Ahrens, I. Bejenke, M. Krick, D. Schwarzer, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8279–8287; d) H. Kang, W. Lee, J. Oh, T. Kim, C. Lee, B. J. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2424–2434.
- [10] K. S. Mali, M. G. Schwab, X. L. Feng, K. Müllen, S. De Feyter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 12495–12503.
- [11] a) H. Q. Li, P. P. Shao, S. Q. Chen, G. S. Li, X. Feng, X. Chen, H. J. Zhang, J. B. Lin, Y. B. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3712–3717; b) N. Keller, T. Bein, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1813–1845; c) S. Jin, X. Ding, X. Feng, M. Supur, K. Furukawa, S. Takahashi, M. Addicoat, M. E. El-Khouly, T. Nakamura, S. Irle, S. Fukuzumi, A. Nagai, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2017–2021.
- [12] a) J. W. Zhao, J. Y. Ren, G. Zhang, Z. Q. Zhao, S. Y. Liu, W. D. Zhang, L. Chen, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10781–10797; b) M. Madhu, R. Ramakrishnan, V. Vijay, M. Hariharan, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8234–8284; c) X. Li, X. Yue, Y. Wang,

- T. Chen, Y. Zhou, D. Liu, H. Xiang, S. Zhang, H. Zeng, Z. Xiang, *eScience* **2023**, *3*, 100084.
- [13] a) S. W. Ko, R. Mondal, C. Risko, J. K. Lee, S. H. Hong, M. D. McGehee, J. L. Brédas, Z. A. Bao, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6685–6698; b) Q. Peng, K. Park, T. Lin, M. Durstock, L. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2801–2808.
- [14] a) R. Haldar, L. Heinke, C. Wöll, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1905227; b) N. Sikdar, A. Hazra, D. Samanta, R. Haldar, T. K. Maji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18479–18484.
- [15] a) N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969; b) J. J. Liu, Y. Zhou, Z. Xie, Y. Li, Y. P. Liu, J. Sun, Y. H. Ma, O. S. M. Terasaki, L. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1081–1086; c) M. J. Velasquez-Hernandez, M. Linares-Moreau, L. A. Brandner, B. Marmiroli, M. Barella, G. P. Acuna, S. D. Zilio, M. F. K. Verstreken, D. E. Kravchenko, O. M. Linder-Patton, J. D. Evans, H. Wiltsche, F. Carraro, H. Wolinski, R. Ameloot, C. Doonan, P. Falcaro, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, e2211478; d) L. A. Brandner, M. Linares-Moreau, G. Zhou, H. Amenitsch, S. Dal Zilio, Z. Huang, C. Doonan, P. Falcaro, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 12056–12067.
- [16] R. Haldar, H. Y. Chen, A. Mazel, D. H. Chen, G. Gupta, N. Dua, S. Diring, F. Odobel, C. Wöll, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2100262.
- [17] N. B. Shustova, B. D. McCarthy, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20126–20129.
- [18] R. Haldar, M. Jakoby, A. Mazel, Q. Zhang, A. Welle, T. Mohamed, P. Krolla, W. Wenzel, S. Diring, F. Odobel, B. S. Richards, I. A. Howard, C. Wöll, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4332.
- [19] R. Haldar, A. Mazel, R. Joseph, M. Adams, I. A. Howard, B. S. Richards, M. Tsotslas, E. Redel, S. Diring, F. Odobel, C. Wöll, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14316–14322.
- [20] R. Haldar, A. Mazel, M. Krstic, Q. Zhang, M. Jakoby, I. A. Howard, B. S. Richards, N. Jung, D. Jacquemin, S. Diring, W. Wenzel, F. Odobel, C. Wöll, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2048.
- [21] a) X. J. Liu, M. Kozlowska, T. Okkali, D. Wagner, T. Higashino, G. Brenner-Weifss, S. M. Marschner, Z. H. Fu, Q. Zhang, H. Imahori, S. Bräse, W. Wenzel, C. Wöll, L. Heinke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9590–9595; b) B. Zhang, B. B. Qian, C. T. Li, X. W. Li, H. X. Nie, M. H. Yu, Z. Chang, *CrystEngComm* **2022**, *24*, 5538–5551.
- [22] a) C. Crivello, S. Sevim, O. Graniel, C. Franco, S. Pané, J. Puigmarti-Luis, D. Muñoz-Rojas, *Mater. Horiz.* **2021**, *8*, 168–178; b) O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081–1106; c) Z. Fu, G. Xu, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 518–534; d) A. Betard, R. A. Fischer, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1055–1083.
- [23] a) J. Liu, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5730–5770; b) I. Stassen, M. Styles, G. Grenci, H. V. Gorp, W. Vanderlinden, S. D. Feyter, P. Falcaro, D. D. Vos, P. Vereecken, R. Ameloot, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 304–310; c) M. Choe, J. Y. Koo, I. Park, H. Ohtsu, J. H. Shim, H. C. Choi, S. S. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 16726–16731; d) L. Heinke, C. Wöll, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1806324.
- [24] a) V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994–6010; b) R. Haldar, L. Heinke, C. Wöll, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e1905227.
- [25] N. Sakai, J. Mareda, E. Vauthay, S. Matile, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4225–4237.
- [26] a) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; b) K. Raghavachari, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 361–363; c) A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [27] J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Bräse, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Müllen, I. B. Magdau, T. Heine, C. Wöll, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 921.
- [28] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352.
- [29] H. Liu, C. Y. Xu, D. D. Li, H. L. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5379–5383.
- [30] Z. Xu, Y. Li, X. Liu, C. Ji, H. Chen, L. Li, S. Han, M. Hong, J. Luo, Z. Sun, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900308.
- [31] H. Arora, R. H. Dong, T. Venanzi, J. Zscharschuch, H. Schneider, M. Helm, X. L. Feng, E. Cánovas, A. Erbe, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907063.
- [32] L. A. Cao, M. S. Yao, H. J. Jiang, S. Kitagawa, X. L. Ye, W. H. Li, G. Xu, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 9085–9090.
- [33] Z. Y. Rao, W. Y. Liang, H. M. Huang, J. Ge, W. L. Wang, S. S. Pan, *Opt. Mater. Express* **2020**, *10*, 1374–1382.
- [34] R. Q. Cheng, Y. Wen, L. Yin, F. M. Wang, F. Wang, K. L. Liu, T. A. Shifa, J. Li, C. Jiang, Z. X. Wang, J. He, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1703122.
- [35] A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 023703.
- [36] SimStack. The Boost for Computer Aided-Design of Advanced Materials, <https://www.simstack.de/>, **2023**.
- [37] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [38] G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.
- [39] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. P. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, Gaussian 16, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [40] T. Lu, F. W. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [41] M. H. Tran, J. Hur, *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2101404.
- [42] T. M. H. Nguyen, C. W. Bark, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *14*, 45573–45581.
- [43] Y. B. Tian, N. Vankova, P. Weidler, A. Kuc, T. Heine, C. Wöll, Z. G. Gu, J. Zhang, *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2100548.
- [44] Z. T. Du, D. F. Fu, T. Yang, Z. Fang, W. N. Liu, F. M. Gao, L. Wang, Z. B. Yang, J. Teng, H. Zhang, W. Y. Yang, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 6287–6296.
- [45] Y. T. Chen, Y. L. Chu, X. H. Wu, O. Y. Wei, H. Jia, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1704062.
- [46] V. Adinolfi, O. Ouellette, M. I. Saidaminov, G. Walters, A. L. Abdelhady, O. M. Bakr, E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7264–7268.
- [47] Y. Wang, R. Fullon, M. Acerce, C. E. Petoukhoff, J. Yang, C. G. Chen, S. N. Du, S. K. Lai, S. P. Lau, D. Voiry, D. O'Carroll, G. Gupta, A. D. Mohite, S. D. Zhang, H. Zhou, M. Chhowalla, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603995.
- [48] L. Wang, J. Jie, Z. Shao, Q. Zhang, X. Zhang, Y. Wang, Z. Sun, S.-T. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2910–2919.
- [49] L. Li, W. K. Wang, Y. Chai, H. Q. Li, M. L. Tian, T. Y. Zhai, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1701011.
- [50] J. Zhou, M. Xie, H. Ji, A. Cui, Y. Ye, K. Jiang, L. Shang, J. Zhang, Z. Hu, J. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 18674–18682.
- [51] J. Li, X. Xi, S. Lin, Z. H. Ma, X. D. Li, L. X. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 11965–11971.

Manuskript erhalten: 31. Juli 2024

Akzeptierte Fassung online: 12. November 2024

Endgültige Fassung online: 26. November 2024